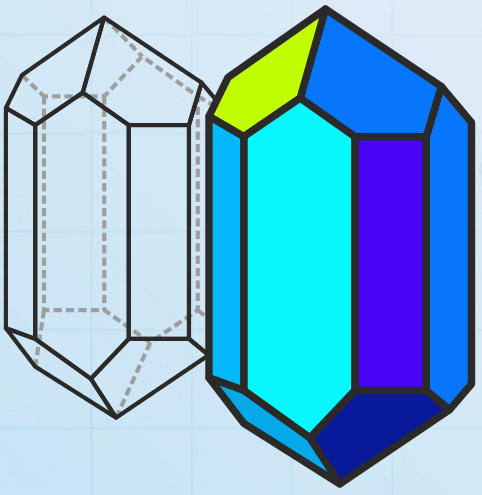
строение, свойства, методы исследования



МИНЕРАЛЫ

13-я конференция

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
Уральское отделение

Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого
Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии
Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина
Российское минералогическое общество
Комиссия по рентгенографии, кристаллохимии и спектроскопии

МИНЕРАЛЫ
13-я конференция

XIII ВСЕРОССИЙСКАЯ МОЛОДЕЖНАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

«Минералы: строение, свойства, методы исследования»

29 мая–2 июня 2023 г.

ЕКАТЕРИНБУРГ
2023

УДК 549.01

Материалы XIII Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования». Екатеринбург: Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, 2023. 332 с.
ISBN 978-5-94332-128-3

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ:

Киселева Д.В., к.г.-м.н. (ИГГ УрО РАН, Екатеринбург, секретарь конференции)
Панкрушина Е.А., к.х.н. (ИГГ УрО РАН, Екатеринбург)
Рянская А.Д., м.н.с. (ИГГ УрО РАН, Екатеринбург)
Шагалов Е.С., к.г.-м.н. (ИГГ УрО РАН, Екатеринбург)

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ:

Вотяков С.Л., академик РАН, д.г.-м.н. (ИГГ УрО РАН, Екатеринбург, председатель)

Зедгенизов Д.А., профессор РАН, д.г.-м.н. (ИГГ УрО РАН, Екатеринбург, сопредседатель)
Анфилогов В.Н., член-корр. РАН, д.г.-м.н. (ИМин УрО РАН, Миасс, сопредседатель)
Кривовичев С.В., академик РАН, д.г.-м.н. (КНЦ РАН, Апатиты, сопредседатель)
Филатов С.К., профессор РАН, д.г.-м.н. (СПбГУ, Санкт-Петербург, сопредседатель)
Щапова Ю.В., к.ф.-м.н. (ИГГ УрО РАН, Екатеринбург, заместитель председателя)

Еремин Н.Н., член-корр. РАН, д.х.н. (МГУ, Москва)
Удачин В.Н., д.г.-м.н. (ИМин УрО РАН, Миасс)
Солотчина Э.П., д.г.-м.н. (ИГМ СО РАН, Новосибирск)
Хисина Н.Р., д.г.-м.н. (ГЕОХИ, Москва)
Белогуб Е.В., д.г.-м.н. (ИМин УрО РАН, Миасс)
Вайнштейн И.А., д.ф. - м.н. (УрФУ, Екатеринбург)
Лютоев В.П., к.г.-м.н. (ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар)
Гроховский В.И., к.т.н. (УрФУ, Екатеринбург)
Петрова Е.В., к.ф.-м.н. (УрФУ, Екатеринбург)

© Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, 2023
© Авторы тезисов

СОДЕРЖАНИЕ

12 **Авдонцева М.С., Кривовичев С.В., Кржижановская М.Г., Золотарев А.А.**
КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ Na_2XPO_4F ($X = Ca^{2+}$, Mg^{2+})

14 **Аксенов С.М.**
ПОЛИТИПИЯ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ: ПРИНЦИПЫ И ОСНОВЫ OD-ТЕОРИИ

17 **Аксенов С.М., Чаркин Д.О., Волков С.Н., Кузнецов А.Н., Долгих В.А.**
ОСОБЕННОСТИ ПОЛИТИПИИ И СИММЕТРИИ СЛОЖНЫХ СЛОИСТЫХ ТЕЛЛУРИТ-ГАЛОГЕНИДОВ РЕДКОЗМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

20 **Анкушева Н.Н., Кужугет Р.В., Бутанаев Ю.В.**
БЛАГОРОДНОМЕТАЛЛЬНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ ЗОЛОТО-СУЛЬФИДНО-КВАРЦЕВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ КЫЗЫК-ЧАДР (ВОСТОЧНАЯ ТУВА, РОССИЯ)

22 **Банаев М.В., Сагатов Н.Е., Гаврюшкин П.Н., Сагатова Д.Н.**
КРИСТАЛЛОХИМИЯ ФАЗ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ PbO-CO_2 ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ПРЕДСКАЗАНИЙ

24 **Банаев М.В., Сагатова Д.Н., Сагатов Н.Е., Гаврюшкин П.Н.**
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЗЫ $PbCO_3$-III МЕТОДОМ ПОИСКА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

26 **Бахмутова А.С., Камалов Р.В., Яковлев Г.А., Панкрушина Е.А., Гроховский В.И.**
ДИСПЕРСИЯ УГЛЕРОДНЫХ ПОЛОС В РАМАНОВСКИХ СПЕКТРАХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕССИТА

29 **Бенделиани А.А., Еремин Н.Н., Бобров А.В.**
АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ТИТАН- И ХРОМСОДЕРЖАЩИХ ФЛОГОПИТОВ ПРИ 1–7 ГПа И 373–1573 К

32 **Берзин С.В., Дугушкина К.А., Панкрушина Е.А., Пастухович А.Ю., Гроховский В.И., Чебыкин Н.С., Дэмбэрэл С.**
МОРФОЛОГИЯ МИНЕРАЛОВ КРЕМНЕЗЕМА В БОГАТЫХ SiO_2 КОМПОНЕНТАХ (SRC) В МЕТЕОРИТАХ SHINEJINST (H4) И СЕВЕРНЫЙ КОЛЧИМ (H3.4)

34 **Бирюков Я.П., Зиннатуллин А.Л., Бубнова Р.С., Филатов С.К.**
АНИЗОТРОПИЯ ТЕРМИЧЕСКИХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ МИНЕРАЛОВ ГРУПП ЛЮДВИГИТА, ВАРВИКИТА И ПИНАКИОЛИТА КАК ПРОТОТИПОВ НОВЫХ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

36 **Бирюков Я.П., Бубнова Р.С., Поволоцкий А.В., Филатов С.К.**
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НОВЫХ Ba-Lu БОРАТОВ-ЛЮМИНОФОРОВ, АКТИВИРОВАННЫХ Eu^{3+}

38 **Богданова Л.И., Михайловская З.А., Щапова Ю.В.**
СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ОРТОФОСФАТА ЛАНТАНА С ОДНО- И ДВУХПОДРЕШЕТОЧНЫМИ ГЕТЕРОВАЛЕНТНЫМИ ЗАМЕЩЕНИЯМИ

40 **Брусницына Е.В., Муфтахетдинова Р.Ф., Яковлев Г.А., Гроховский В.И.**
СТРУКТУРА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ СВЕТЛОЙ ЛИТОЛОГИИ МЕТЕОРИТА ЧЕЛЯБИНСК

42 **Бубнова Р.С., Филатов С.К.**
ТЕРМОКРИСТАЛЛОХИМИЯ МИНЕРАЛОВ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

43 **Булатов В.А., Замятин Д.А., Щапова Ю.В., Вотяков С.Л.**
ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВЫЙ МИКРОАНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК МИКРОННОЙ ТОЛЩИНЫ: МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ (НА ПРИМЕРЕ ПЛЕНКИ $MgAl_2O_4$ НА SiO_2)

46 **Буханова Д.С., Жегунов П.С., Швейгерт П.Е.**
БЛАГОРОДНОМЕТАЛЬНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА ЭПИТЕРМАЛЬНОГО Au-Ag РУДОПРОЯВЛЕНИЯ КАНЬОН, КАМЧАТСКИЙ КРАЙ

49 **Вайтиева Ю.А., Волков С.Н., Чуканов Н.В., Вигасина М.Ф., Расцветаева Р.К., Аксенов С.М.**
ОСОБЕННОСТИ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ ГИДРАТИРОВАННОГО ЦЕПИНИТА-Na И ЦЕПИНИТА-К ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА И КР-СПЕКТРОСКОПИИ

52 **Вантеев В.В., Кислов Е.В., Гончарук И.С.**
МЕГАКРИСТОВАЯ АССОЦИАЦИЯ МИНЕРАЛОВ ВУЛКАНИТОВ РАЙОНА САПФИРОНОСНОЙ РОССЫПИ НАРЫН-ГОЛ (БАССЕЙН Р. ДЖИДА, ЗАПАДНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)

54 **Верещагин О.С., Зеленская М.С., Бритвин С.Н., Панькин Д.В., Кузьмина М.А., Власов Д.Ю., Франк-Каменецкая О.В.**
ОКСАЛАТЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ЛИШАЙНИКАХ КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА И КАМЧАТКИ

56 **Воронин М.В., Сипавина Л.В., Осадчий Е.Г.**
МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ИЗОКУБАНИТА

57 **Гавриленко В.В., Сукнёва М.О., Радомская Т.А.**
ВЕЩЕСТВЕННАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОРОД И ТАНТАЛ-НИОБИЕВЫХ РУД БОЛЬШЕТАГНИНСКОГО МАССИВА

60 **Галеева Е.В., Кудряшов Н.М., Зыкова Т.С.**
МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЦИРКОНА ИЗ БЕРИЛЛСОДЕРЖАЩИХ РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫХ ПЕГМАТИТОВ ШОНГУЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (КОЛЬСКИЙ РЕГИОН)

63 **Герк С.А., Никитина А.И., Голованова О.А.**
ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ ГИДРОКСИЛАПАТИТ-ГИАЛУРОНОВАЯ КИСЛОТА

66 **Гипский А.Н., Труфанов А.В.**
РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА ПРИРОДНЫХ ФОРМОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ И СОЗДАНИЕ 3D МОДЕЛЕЙ ЛОКАЛИЗАЦИИ ПРОДУКТИВНЫХ ЗАЛЕЖЕЙ

69 **Глухов В.С., Панкрушина Е.А., Рянская А.Д., Селезнев А.А., Малиновский Г.П., Ярмошенко И.В.**
АНАЛИЗ ОКАТАННОСТИ КВАРЦА В ПОВЕРХНОСТНО ДЕПОНИРОВАННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ УРБАНИЗИРОВАННОЙ СРЕДЫ (НА ПРИМЕРЕ г. МУРМАНСК)

72 **Глухов М.С.**
ДИАГНОСТИКА 3D МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ПРИЗНАКОВ МАГНИТНЫХ МИКРОСФЕРУЛ

76 **Гойчук О.Ф., Калашникова Г.О., Грязнова Д.В., Паникоровский Т.Л., Яковенчук В.Н.**
ПРОДУКТЫ ДЕКАТИОНИЗАЦИИ ПРИРОДНОГО МУРМАНИТА $Na_2Ti_2(Si_2O_7)O_2 \cdot 2H_2O$ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

79 **Гойчук О.Ф., Лепеха С.В., Коноплёва Н.Г., Пахомовский Я.А., Паникоровский Т.Л., Лялина Л.М.**
СОДЕРЖАНИЕ ВОДЫ В НЕФЕЛИНЕ ИЗ ПОРОД ХИБИНСКОГО ЩЕЛОЧНОГО МАССИВА (КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ, РОССИЯ)

83 **Гончарук И.С., Кислов Е.В., Вантеев В.В.**
НЕФРИТ ВОЙМАКАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ, СРЕДНЕ-ВИТИМСКАЯ ГОРНАЯ СТРАНА: ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА И ПРОИСХОЖДЕНИЯ

86 **Гордеева М., Рянская А.Д., Алаева И.П., Киселева Д.В.**
ОПРЕДЕЛЕНИЕ АТМОСФЕРЫ И ТЕМПЕРАТУРЫ ОБЖИГА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КЕРАМИК

88 **Горелова Л.А., Даль Бо Ф., Хатерт Ф., Дубровинский Л.С.**
НОВЫЕ ДАННЫЕ О ПОВЕДЕНИИ БЕРИЛЛОФОСФАТНЫХ АНАЛОГОВ ПОЛЕВОГО ШПАТА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

89 **Гракова О.В., Попвасев К.С.**
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ КАРБОНАТЫ ИЗ ДОКЕМБРИЙСКИХ ПОРОД ПРИПОЛЯРНОГО УРАЛА

92 **Гридчина В.М., Расцветаева Р.К., Варламов Д.А.**
СТРУКТУРНАЯ МОДЕЛЬ НЕЖИЛОВИТА, ОБОГАЩЕННОГО ТИТАНОМ И СУРЬМОЙ

95 **Гроховский В.И., Яковлев Г.А.**
НАУЧНЫЕ ЧТЕНИЯ «МЕТЕОРИТ ЧЕЛЯБИНСК. 10 ЛЕТ НА ЗЕМЛЕ»

98 **Давлетшина А.А., Замятин Д.А.**
ВЫЯВЛЕНИЕ МИКРОДЕФОРМАЦИЙ В ИМПАКТНЫХ ЦИРКОНАХ МЕТОДОМ ДИФРАКЦИИ ОТРАЖЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ (EBSD-SEM)

101 **Дементьева К.В.**
АВТОЭПИТАКСИЯ ПИРИТА ВТОРИЧНЫХ ДОЛОМИТОВ ЕЛЕЦКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ВОСТОЧНО-ЛАМБЕЙШОРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

105 **Демина С.В., Шаблинский А.П., Бирюков Я.П., Филатов С.К., Бубнова Р.С., Вергасова Л.П., Москалева С.В.**
МИНЕРАЛ ЛЕЙТОНИТ $K_2Ca_2Cu(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$ (КАМЧАТКА, РОССИЯ): HT- И LT- ПОВЕДЕНИЕ

107 **Денисова Ю.В.**
МОРФОЛОГИЯ АПАТИТА ИЗ ГРАНИТОВ КУЗЬПУАЮСКОГО МАССИВА (ПРИПОЛЯРНЫЙ УРАЛ)

109 **Денисова Ю.В.**
ПОРОДООБРАЗУЮЩИЕ МИНЕРАЛЫ ГРАНИТОВ ЯРОТСКОГО МАССИВА (ПРИПОЛЯРНЫЙ УРАЛ)

111 **Донских К.Г., Гаврюшкин П.Н.**
ИЗУЧЕНИЕ МИКРОДВОЙНИКОВАНИЯ ПРИРОДНОГО И СИНТЕТИЧЕСКОГО АРАГОНИТОВ

112 **Дороничева Е.В., Кириллов В.Н., Шуров Д.А.**
МИКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ КРЕМНЯ ПРИЭЛЬБРУСЬЯ ПО ДАННЫМ ICP-MS И LA-ICP-MS (ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ДАННЫЕ)

115 **Дугушкина К.А., Берзин С.В.**
РАЗНОВИДНОСТИ ВКЛЮЧЕНИЙ И КСЕНОЛИТОВ В ХОНДРИТАХ

118 **Дымшиц А.М.**
ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА МАНТИЙНЫХ КСЕНОКРИСТАЛЛОВ ИЗ КИМБЕРЛИТОВЫХ ТРУБОК ЯКУТСКОЙ АЛМАЗОНОСНОЙ ПРОВИНЦИИ

119 **Еремин Н.Н.**
ПРАВИЛО ПАРСИМОНИИ ПОЛИНГА: ГЛАВНЫЕ БЕНЕФИЦИАРЫ МИРА МИНЕРАЛОВ

122 **Желуницын И.А., Вотяков С.Л., Михайловская З.А., Панкрушина Е.А., Рянская А.Д., Упорова Н.С.**
К ВОПРОСУ О СИНТЕЗЕ И СВОЙСТВАХ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ГРАНАТА $(Y, Ln)_3Fe_5O_{12}$

126 **Житова Е.С., Пеков И.В., Чуканов Н.В., Кривовичев С.В., Золотарев А.А.**
КРИСТАЛЛОХИМИЯ ПРИРОДНЫХ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ С ХЛОРОМ В КАЧЕСТВЕ МЕЖСЛОЕВОГО АНИОНА

128 **Забавчик Н.И., Пахомовский Я.А., Михайлова Ю.А.**
ОЛИВИНЫ ИЗ УЛЬТРАОСНОВНЫХ ПОРОД КОНТОЗЕРСКОГО КОМПЛЕКСА (КОЛЬСКИЙ П-ОВ, РОССИЯ)

132 **Замятина Д.А., Замятин Д.А., Михалевский Г.Б., Чебыкин Н.С.**
ПРЕОБРАЗОВАНИЕ КРЕМНЕЗЕМА В ИМПАКТНОЙ СТРУКТУРЕ ЯНИСЪЯРВИ (КАРЕЛИЯ)

134 **Золотарёв Р.В., Шустов Б.М.**
О РОЛИ СТОЛКНОВИТЕЛЬНЫХ СОБЫТИЙ В ФОРМИРОВАНИИ СУБЛИМАЦИОННО-ПЫЛЕВОЙ АКТИВНОСТИ АСТЕРОИДОВ

135 **Иванов К.И., Комарова Е.С., Язев С.А.**
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ АТМОСФЕРНОЙ ТРАЕКТОРИИ СТУПЕНИ РАКЕТЫ-НОСИТЕЛЯ «CZ-4B R/B» В УСЛОВИЯХ ДЕФИЦИТА ЭМПИРИЧЕСКИХ ДАННЫХ

138 **Игнатов М.А., Шацкий А.Ф., Арефьев А.В., Литасов К.Д., Ращенко С.В.**
ПОВЕДЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ $K_2Ca_3(CO_3)_4$ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

141 **Игошева В.С., Солошенко Н.Г., Васильева Н.Л., Упорова Н.С., Киселева Д.В.**
ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ РАЗЛОЖЕНИЯ ЗОЛОТОНОСНЫХ ПИРИТНЫХ РУД С УГЛЕРОДНОЙ МАТРИЦЕЙ ДЛЯ ЭТААС ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА

144 **Ильин Г.С., Дейнеко Д.В., Панкрушина Е.А., Булатов В.А., Чуканов Н.В., Аксенов С.М.**
НОВЫЕ ДАННЫЕ ОБ АРКТИТЕ $BaCa_7Na_5(PO_4)_6F_3$ ИЗ ХИБИНСКОГО МАССИВА: УТОЧНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ, ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ, ИК- И КР-СПЕКТРОСКОПИЯ

147 **Калгин В.Ю., Якимов Т.С., Федоров С.А.**
СУЛЬФИДНЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ ИЗ ОСАДОЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ БАССЕЙНА ФУХАНЬ (ЮЖНО-КИТАЙСКОЕ МОРЕ)

150 **Калугина А.Д., Зедгенизов Д.А.**
МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ОЦЕНКИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА МИНЕРАЛЬНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ПРИРОДНЫХ АЛМАЗАХ ПЕРИДОТИТОВОГО ПАРАГЕНЕЗИСА С ПОМОЩЬЮ РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

153 **Канева Е.В., Радомская Т.А., Богданов А.И., Шендрик Р.Ю.**
ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛОХИМИИ РЕДКИХ СИЛИКАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ ПОРОД МУРУНСКОГО МАССИВА

155 **Канева Е.В., Шендрик Р.Ю., Богданов А.И., Белозёрова О.Ю., Радомская Т.А.**
КРИСТАЛЛОХИМИЯ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОВЕДЕНИЕ Fe-ОБОГАЩЕННОГО СОГДИАНИТА

158 **Карташова А.П., Ефремов В.В.**
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ МЕТЕОРОВ ПО НАЗЕМНЫМ НАБЛЮДЕНИЯМ

160 **Кислов Е.В.**
ПАРАГЕНЕЗИСЫ АПОДОЛОМИТОВОГО НЕФРИТА КАВОКТИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ, СРЕДНЕ-ВИТИМСКАЯ ГОРНАЯ СТРАНА: ЗАЛЕЖЬ 1 УЧАСТКА ПРОЗРАЧНЫЙ

163 **Козырчикова К.А., Рянская А.Д., Киселева Д.В.**
РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ ФРАКЦИИ PM10 ОБРАЗЦОВ ПОЧВ

165 **Коновалова К.А., Плечов П.Ю., Булатов В.А., Щербаков В.Д.**
НОВЫЙ УГЛИСТЫЙ ХОНДРИТ CK3 ТИПА NORTHWEST AFRICA 14914 (NWA14914)

169 **Копылова Ю.О., Кржижановская М.Г.**
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ И СВОЙСТВА ФАЗ СЕМЕЙСТВА $LnBSiO_5$ (*Ln* = La, Ce, Nd) ТИПА СТИЛЛУЭЛЛИТА

171 **Корекина М.А.**
УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И ИСТОЧНИКИ ФЛЮИДОВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЖИЛЬНОГО КВАРЦА (СРЕДНИЙ И ЮЖНЫЙ УРАЛ)

173 **Костицын Ю.А.**
ЧТО МЫ ЗНАЕМ ОБ ИСТОРИИ ФОРМИРОВАНИЯ И ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ВЕЩЕСТВА ЧЕЛЯБИНСКОГО МЕТЕОРИТА?

175 **Кудряшова К.А., Васильев Е.А.**
ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КАК МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ АЛМАЗА

178 **Кузнецов Э.Д., Галиуллин М.И., Левитская Т.И.**
ОЦЕНКА ВОЗРАСТА ПАР АСТЕРОИДОВ ГРУППЫ ФАЭТОНА

181 **Лаврентьева З.А., Люль А.Ю., Лаврентьев М.Д.**
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИТОФИЛЬНЫХ И СИДОРОФИЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В МИНЕРАЛЬНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ ИЗ НЕРАВНОВЕСНОГО ЭНСТАТИТОВОГО ХОНДРИТА ABEE EH4

183 **Лахманова Л.А., Демидова С.И., Сандалов Ф.Д.**
МИНЕРАЛОГО-ПЕТРОГРАФИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КОМПОНЕНТОВ ЛУННОГО МАТЕРИКОВОГО МЕТЕОРИТА NWA 11828

185 **Левашова И.О., Бирюков Я.П., Шаблинский А.П., Бубнова Р.С., Филатов С.К.**
НИЗКО- И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ *IN SITU* ИССЛЕДОВАНИЯ ОКСОБОРАТА ЛЮДВИГИТА $Mg_2Fe^{3+}O_2(BO_3)$

186 **Лепеха С.В., Васильев Е.В., Зедгенизов Д.А., Сушанек Л.Я.**
ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДЕФЕКТНО-ПРИМЕСНОГО СОСТАВА ЖЁЛТЫХ ЗОНАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА ИЗ РОССЫПЕЙ КРАСНОВИШЕРСКОГО РАЙОНА УРАЛА

189 **Макаров В.Ю., Глухов М.С.**
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ PYTHON ДЛЯ СОЗДАНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ КАРТ НА ОСНОВЕ ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА

191 **Макарова И.П., Селезнева Е.В., Толстихина А.Л., Гайнутдинов Р.В., Коморников В.А., Васильев А.Л., Малышкина И.А.**
ЗАКОНОМЕРНЫЕ СВЯЗИ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

193 **Максимова А.А., Замятина Д.А., Замятин Д.А., Чукин А.В., Оштрах М.И.**
ИМПАКТИТ ЯНИСЪЯРВИ: ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ, РАМАНОВСКОЙ И МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

196 **Мамонтова С.Г., Белозёрова О.Ю., Дергин А.А.**
ОСОБЕННОСТИ СОКРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ СЛОЖНЫХ БЕРИЛЛИЙ-СОДЕРЖАЩИХ СИЛИКАТНЫХ ФАЗ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВОГО МИКРОАНАЛИЗА ЗОНАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ

198 **Мандрыгина Д.А., Замятин Д.А.**
КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ СТАНДАРТНЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ СТЕКОЛ, СОДЕРЖАЩИХ РЗЭ, УРАН И ТОРИЙ

201 Машина Е.В.
КАРБОНАТНЫЕ ХОЛЕЛИТЫ

203 Межуева А.А., Каримова О.В., Боева Н.М., Ширяев А.А., Чареев Д.А.
ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО АНАЛОГА МИНЕРАЛА СОБОЛЕВСКИТА PdBi В ИНЕРТНОЙ АТМОСФЕРЕ

206 Mikailova M.R.
PHYSICAL PROPERTIES OF MINERALS AND METHODS FOR THEIR STUDY

207 Михайлова П.С., Каримова О.В., Еремин Н.Н., Упорова Н.С., Чареев Д.А., Ширяев А.А.
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ПАРАРАММЕЛЬСБЕРГИТА-РАММЕЛЬСБЕГИТА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ. АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

209 Михалевский Г.Б., Замятин Д.А., Щапова Ю.В., Вотяков С.Л.
КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МИНЕРАЛОВ С ВЫСОКИМ ПРОСТРАНСТВЕННЫМ И СПЕКТРАЛЬНЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ: МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

212 Михно А.О., Виноградова Ю.Г., Шацкий А.Ф., Корсаков А.В., Ращенко С.В.
ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРВИЧНЫХ И ВТОРИЧНЫХ КАРБОНАТ-СОДЕРЖАЩИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛАХ КАРБОНАТНО-СИЛИКАТНЫХ ПОРОД КОКЧЕТАВСКОГО МАССИВА (СЕВЕРНЫЙ КАЗАХСТАН) МЕТОДАМИ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ И КР-СПЕКТРОСКОПИИ

215 Муртазоев А.Ф., Маркина М.М., Лысенко К.А., Долгих В.А., Бердоносов П.С.
СТРУКТУРНЫЕ АНАЛОГИ МИНЕРАЛА НАБОКОИТА С КВАДРАТНЫМИ РЕШЕТКАМИ КАГОМЭ ИОНОВ Cu^{2+}, ПРОЯВЛЯЮЩИМИ СВОЙСТВА СПИНОВОЙ ЖИДКОСТИ

217 Мухаметшин А.В., Бахтин А.И., Казанцева А.В., Лопатин О.Н., Хайбуллин Р.И.
СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДОВ МАРГАНЦА В СТРУКТУРЕ КВАРЦА

219 Николаевич Г.В., Чаркин Д.О., Сийдра О.И., Назарчук Е.В.
СИНТЕТИЧЕСКИЙ АНАЛОГ ВЕРГАСОВАИТА $Cu_3O[(Mo,S)O_4]SO_4$: ПОЛУЧЕНИЕ, ИССЛЕДОВАНИЕ И ТОПОТАКТИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ В КУПРОМОЛИБДИТ $Cu_3O[MoO_4]_2$

222 Новиков В.С., Дарьин А.В., Рогозин Д.Ю.
ВОЗМОЖНЫЙ СЛЕД ТУНГУССКОГО КАТАСТРОФИЧЕСКОГО СОБЫТИЯ 1908 г. В ДОННЫХ ОСАДКАХ ОЗЕРА ПЕЮНГДА ПО ДАННЫМ СКАНИРУЮЩЕГО МИКРО-РФА

225 Оштрах М.И., Максимова А.А., Петрова Е.В., Чукин А.В., Гроховский В.И., Семенкин В.А.
МЕТЕОРИТ ЧЕЛЯБИНСК LL5: 10 ЛЕТ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ И МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ С ВЫСОКИМ СКОРОСТНЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ

228 Петрова Е.В., Гроховский В.И.
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ВЕЩЕСТВА МЕТЕОРИТА ЧЕЛЯБИНСК LL5 СВЕТЛОЙ ЛИТОЛОГИИ В ТЕМНУЮ

230 Печурин М.С., Панкрушина Е.А., Вотяков С.Л., Комлева Е.В.
ОСОБЕННОСТИ ДИНАМИКИ РЕШЕТКИ КРИСТАЛЛА ФЕНАКИТА ИЗУМРУДНЫХ КОПЕЙ (УРАЛ): ДАННЫЕ ТЕРМОРАМАНОВСКОЙ *IN SITU* СПЕКТРОСКОПИИ И ПЕРВОПРИНЦИПНЫХ РАСЧЕТОВ

232 Пономарева Г.А., Комаров А.С.
МАГНЕЗИТ ХАЛИЛОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ОРЕНБУРГСКОЙ ОБЛАСТИ

235 Пономарева Г.А., Пономарев А.А.
ВОЗМОЖНОСТИ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

238 Радомская Т.А., Гавриленко В.В., Канева Е.В., Шендрик Р.Ю., Белозерова О.Ю., Митичкин М.А.
ТИНАКСИТ В ЧАРОИТОВЫХ ПОРОДАХ И КАРБОНАТИТАХ МУРУНСКОГО МАССИВА (АЛДАНСКИЙ ЩИТ)

241 Рыбакова А.Д., Окунева Т.Г., Киселева Д.В., Шагалов Е.С.
ОСОБЕННОСТИ ПРОБОПОДГОТОВКИ ДЛЯ ИСП-МС ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО И ИЗОТОПНОГО СОСТАВА СТРОНЦИЯ В РОССИЙСКИХ ВИНАХ

244 Сагатов Н.Е., Гаврюшкин П.Н., Банаев М.В., Сагатова Д.Н.
ДИНАМИЧЕСКОЕ ОРИЕНТАЦИОННОЕ РАЗУПОРЯДОЧЕНИЕ АНИОННЫХ ГРУПП В КАРБОНАТАХ, НИТРАТАХ И БОРАТАХ

246 Сагатова Д.Н., Гаврюшкин П.Н., Банаев М.В., Сагатов Н.Е.
ОБРАЗОВАНИЕ НОВОГО КЛАССА КАРБОНАТОВ MeC_2O_5 (Me – Ca, Sr, Ba) ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

248 Сеткова Т.В., Зарубина Е.С., Боровикова Е.Ю., Аксенов С.М., Аносова О.А., Фролов К.В., Пущаровский Д.Ю.
КОМПЛЕКСНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КАТИОНОВ В СИНТЕТИЧЕСКИХ Ga,Ge-СОДЕРЖАЩИХ ТУРМАЛИНАХ: ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ, КР И МЁССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

251 Симанкова А.О., Пушкарев Е.В.
СОСТАВ ПИРОКСЕНОВ ВЕРХНЕДЕВОНСКИХ ДОЛЕРИТОВЫХ ДАЕК В ХАБАРНИНСКОМ МАФИТ-УЛЬТРАМАФИТОВОМ АЛЛОХТОНЕ

253 Синопальников Н.И., Кислов Е.В., Шубин И.И.
ФОРСТЕРИТОВЫЕ АПОДУНИТОВЫЕ ЭНДОСКАРНЫ, ЙОКО-ДОВЫРЕНСКИЙ РАССЛОЕННЫЙ МАССИВ, СЕВЕРНОЕ ПРИБАЙКАЛЬЕ: СОСТАВ И УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ

256 Смирнова А.В., Игошева В.С., Солошенко Н.Г., Киселева Д.В.
ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ СМОЛЫ BIO-RAD DOWEX 50×8 ДЛЯ ПОДГОТОВКИ ПРОБ К ИЗОТОПНОМУ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ СТРОНЦИЯ И НЕОДИМА

259 Сначёв А.В.
БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ РОССЫПИ ТЕРРАСОВАЯ (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

262 Судакова А.Ю., Михайловская З.А.
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МИНЕРАЛОПОДОБНЫХ ШЕЕЛИТОПОДОБНЫХ МОЛИБДАТОВ КАЛЬЦИЯ, ДОПИРОВАННЫХ ЛАНТАНОМ

265 Суханова К.Г.
ГЕОХИМИЧЕСКИЕ РАЗЛИЧИЯ МЕЖДУ ХОНДРАМИ И МАТРИЦЕЙ РАВНОВЕСНЫХ ОБЫКНОВЕННЫХ ХОНДРИТОВ

267 Товстопят С.В., Еремин Н.Н., Никольский М.С.
СВОЙСТВА СМЕШЕНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ГАЛЛАТОВ, ФЕРРИТОВ И АЛЮМИНАТОВ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА

270 Улыбин Д.А.
ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЛАСТИ РАССЛОЕНИЯ ПРОМЕЖУТОЧНОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА СИСТЕМЫ Cu-Fe-S МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

272 Уляшева Н.С.
(Y+P+As) – ОБОГАЩЕННЫЙ ЦИРКОН В ПЕГМАТИТАХ ПОЛЯРНОГО УРАЛА

274 Упорова Н.С., Леонова Л.В., Гуляева Т.Я.
ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ И ОСОБЕННОСТИ РАЗЛОЖЕНИЯ ГИПСА

278 Федоров С.А., Власов И.А., Якимов Т.С., Петрова Д.А., Пеньков П.М.
ВЕЩЕСТВЕННАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТЕХНОГЕННОЙ РОССЫПИ ОСТРОВА АСКОЛЬД (ЗАЛИВ ПЕТРА ВЕЛИКОГО)

281 Федяева М.А., Лепешкин С.В., Оганов А.Р.
ИЗУЧЕНИЕ СРАВНИТЕЛЬНОЙ СТАБИЛЬНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ФОРМ СЕРЫ

283 Филатов С.К., Фирсова В.А., ВолковС.Н., Бубнова Р.С.
ТЕРМОРЕНТГЕНОГРАФИЯ: ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ

284 Фокина А.К., Киселева Д.В., Окунева Т.Г., Шагалов Е.С., Панкрушина Е.А., Рянская А.Д.
АНАЛИЗ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ, АККУМУЛИРОВАННЫХ РАСТИТЕЛЬНОСТЬЮ ОРЕНБУРГСКОЙ ОБЛАСТИ (РОССИЯ)

288 Холоднов В.В., Шагалов Е.С., Петров Г.А.
МИНЕРАЛОГИЯ ПОСТАККРЕЦИОННОГО ИВДЕЛЬСКОГО ДОЛЕРИТ-МОНЦОНИТ-ГРАНОДИОРИТОВОГО КОМПЛЕКСА (СЕВЕРНЫЙ УРАЛ): СВЯЗЬ С ИСТОЧНИКАМИ, РОЛЬ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ, РЕЖИМ ГАЛОГЕНОВ И КИСЛОРОДА, МИНЕРАЛЫ – ИНДИКАТОРЫ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ РУДОНОСНОСТИ

291 Цельмович В.А., Максе Л.П.
СФЕРИЧЕСКИЕ И ЦИЛИНДРИЧЕСКИЕ ФОРМЫ МИНЕРАЛОВ В ТОЛСТОЙ КОРЕ ПЛАВЛЕНИЯ ФРАГМЕНТА ЧЕЛЯБИНСКОГО МЕТЕОРИТА

294 Цельмович В.А., Шельмин В.Г., Чернышев С.А.
ТАЙНЫ ЧУГУННЫХ КАПЕЛЬ ИЗ ЧУЛЫМА

297 Чебыкин Н.С., Замятин Д.А.
ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА УДАРНО-ПРЕОБРАЗОВАННЫХ ТИТАНИТОВ КАРСКОЙ АСТРОБЛЕМЫ

300 Червяковская М.В., Червяковский В.С., Вотяков С.Л.
ЛА-ИСП-МС ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОПРИМЕСНОГО И U-Pb ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ЦИРКОНА: МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ АНАЛИЗА «ИЗ ОДНОГО КРАТЕРА»

303 Шаблинский А.П., Филатов С.К., Бирюков Я.П., Бубнова Р.С.
МОДУЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ РЯДА Na_2SO_4-K_2SO_4, Ca_2SiO_4 СТРУКТУРНО СХОДНЫХ МИНЕРАЛОВ (БУБНОВАИТА И ДОБРОВОЛЬСКИЙИТА), НАСЛЕДОВАННЫХ ОТ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ РАЗУПОРЯДОЧЕННОЙ МОДИФИКАЦИИ

304 Шарыгин В.В.
ГИТТИНСИТ В ПОРОДАХ ТРАППОВОЙ ИНТРУЗИИ АНАКИТ, БАССЕЙН РЕКИ НИЖНЯЯ ТУНГУСКА (ТУНГУССКАЯ СИНЕКЛИЗА, В. СИБИРЬ)

307 Шарыгин В.В., Пастухович А.Ю.
ВКЛЮЧЕНИЯ РАСПЛАВА В ОТДЕЛЬНЫХ ЗЕРНАХ ФОРСТЕРИТА ИЗ УГЛИСТОГО ХОНДРИТА КАИНСАЗ (ТАТАРСТАН)

310 Шарыгин В.В.
МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ МЕТЕОРИТА ЧЕЛЯБИНСК: МИНЕРАЛОГИЯ ТЕМНОЙ ЛИТОЛОГИИ

314 Шарыгин В.В.
МИКРОСТРУКТУРЫ РАСПАДА ПЕРОВСКИТ-МАГНЕТИТ КАК ПРИЗНАК СУЩЕСТВОВАНИЯ ПРОТОФАЗЫ Ca-Ti-Fe-O, КАРБОНАТИТОВЫЙ ЛАМПРОФИР ЗИМИНСКОГО ЩЕЛОЧНО-КАРБОНАТИТОВОГО КОМПЛЕКСА, В. САЯН

317 Шевелева Р.М., Житова Е.С., Золотарев А.А., Кривовичев С.В.
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ФАЗОВОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ АРСЕНАТОВ, ФОСФАТОВ, ВАНАДАТОВ И МОЛИБДАТОВ МЕДИ

320 Шендрик Р.Ю., Канева Е.В., Панкрушина Е.А., Белозёрова О.Ю., Радомская Т.А.
МНОГОМЕТОДНЫЙ ПОДХОД К ИССЛЕДОВАНИЮ СЛОЖНЫХ МИНЕРАЛОВ НА ПРИМЕРЕ ФРАНКАМЕНИТА

321 Шилин И.В., Михайловская З.А., Липина О.А.
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОПОДОБНЫХ МОЛИБДАТОВ КАЛЬЦИЯ И СТРОНЦИЯ СО СТРУКТУРОЙ ШЕЕЛИТА, ЗАМЕЩЁННЫХ ЕВРОПИЕМ, САМАРИЕМ И НЕОДИМОМ

325 Щапова Ю.В., Крылов А.С., Вотяков С.Л.
СТРУКТУРА И НАПРЯЖЕНИЯ В АМОРФНОЙ ФРАКЦИИ $ZrSiO_4$:U,Th ПО ДАННЫМ ТЕМПЕРАТУРНО-ЗАВИСИМОЙ РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ БОЗОННОГО ПИКА

327 Щербина М.П., Бусарев В.В.
ИССЛЕДОВАНИЕ АСТЕРОИДОВ МЕТОДАМИ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ И ФОТОМЕТРИИ: ОБЪЕКТЫ ГЛАВНОГО ПОЯСА, СБЛИЖАЮЩИЕСЯ С ЗЕМЛЁЙ И АСТЕРОИДЫ С ПРИЗНАКАМИ АКТИВНОСТИ

328 Юсупова А.Р., Кузина Д.М., Крылов П.С., Нургалиев Д.К.
МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ОСАДОЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ОЗЕРА БЕЛОЕ (ЮЖНАЯ СИБИРЬ, РОССИЯ)

330 Яковлев Г.А.
ТАБЛИЧНАЯ ФОРМА ПРЕДСТАВЛЕНИЯ КЛАССИФИКАЦИИ МЕТЕОРИТОВ

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ Na_2XPO_4F (X = Ca^{2+}, Mg^{2+})

Авдонцева М.С.[1], Кривовичев С.В.[1, 2], Кржижановская М.Г.[1], Золотарев А.А.[1]

[1]Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия, m.avdontceva@spbu.ru
[2]ФИЦ Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия

В данной работе приводятся результаты исследования термической эволюции двух фосфатов с дополнительными F-анионами с общей формулой Na_2XPO_4F (X = Ca^{2+}, Mg^{2+}). Оба данных соединения являются антиперовскитами. Антиперовскитами или обратными перовскитами называют соединения с перовскитовым типом структуры, где в качестве основной структурной единицы выступают анионоцентрированные октаэдры. Данные соединения проявляют ряд уникальных физических свойств, таких как ионная проводимость, люминесценция, отрицательное тепловое расширение, гигантское магнетосопротивление и др. [Zhao et al., 2012; Goldmann et al., 2022].

Нами показано, что соединение Na_2CaPO_4F имеет три полиморфных модификации (α, β, γ-фазы), одна из которых известна как минерал накафит (α-фаза, $P2_1/c$, a = 13.3185(14), b = 7.0964(8), c = 10.6490(11) Å, β = 113.526°, V = 922.81(7) Å^3) [Krivovichev et al., 2007]. Переход α→β в кристаллической структуре накафита происходит при температуре 330–360 °C, переход обратим и может быть отнесен к типу «порядок-беспорядок» с сохранением структурной топологии [Avdontceva et al., 2015].

Синтетический Na_2CaPO_4F (β-фаза) был получен путем кристаллизации из расплава при температуре 800 °C. В качестве реагентов использовались CaF_2, NaF и Na_3PO_4. Данная фаза кристаллизуется в ромбической сингонии (*Pnma*, a = 5.3542(1), b = 7.0878(2), c = 12.2560(3) Å, V = 465.11(2) Å^3, Z = 4) и имеет незначительное отличие от природной высокотемпературной модификации, связанное со степенью катионного упорядочения.

В основе как α, так и β фазы лежат цепочки из фтор-центрированных октаэдров, вытянутые вдоль направления [100], между цепочками располагаются тетраэдры PO_4. β-фаза стабильна до 640 °C, а в температурном диапазоне 740–800 °C наблюдается полиморфный переход, который ведет к образованию γ-фазы ($R\bar{3}m$,a = 7.0272(3), c = 40.609(2) Å, V = 1736.66(18) Å^3, Z = 15). В основе γ-фазы лежит каркас, состоящий из связанных через общие вершины пентаплетов F-центрированных октаэдров. Данный переход носит реконструктивный характер и необратим. Расчет коэффициентов тензора термического расширения для данных модификаций показал, что максимальное термическое расширение наблюдается в направлении структурных единиц, состоящих из F-центрированных октаэдров (β-фаза: α_{11} = 39.9, α_{22} = 15.4, α_{33} = 15.7, α_v = 71.2 (25 °C); α_{11} = 39.0, α_{22} = 15.3, α_{33} = 15.6, α_v = 69.9 (600 °C) (×10^{-6} °C^{-1}); γ-фаза: α_{11} = 14.8, α_{33} = 47.5, α_v = 77.1 (25 °C); α_{11} = 14.7, α_{33} = 46.1, α_v = 75.5 (600 °C) (×10^{-6} °C^{-1}) [Avdontceva et al., 2023]. Кроме того, анализ параметров структурной сложности для всех трех полиморфов говорит о возможном метастабильном характере β-фазы [Krivovichev et al., 2022].

Синтетический аналог минерала мораскоита Na_2MgPO_4F [Karwowski et al., 2015] был получен также путем кристаллизации из расплава с использованием в качестве исходных реагентов $Mg(NO_3)_2$, CaF_2, Na_3PO_4 при температуре 600 °C. В основе кристаллической структуры мораскоита, как и в случае накафита, лежат цепочки из F-центрированных октаэдров, вытянутые вдоль направления *a*. Кристаллическая структура мораскоита стабильна до 680 °C и далее разлагается с образованием MgO, Na_3PO_4 и $NaMgF_3$. При этом максимальное термическое расширение наблюдается в направлении цепочек анионоцентрированных октаэдров, однако в сравнении с Na_2CaPO_4F анизотропия проявляется не так резко, в плоскости *bc* структура расширяется практически изотропно, как и в случае ромбической модификации Na_2CaPO_4F (α_{11} = 20.2, α_{22} = 15.2, α_{33} = 15.7, α_v = 51.2 (25 °C); α_{11} = 0.0, α_{22} = 15.1, α_{33} = 15.5, α_v = 50.7 (600 °C) (×10^{-6} °C^{-1})).

Работа выполнена за счет гранта Российского Научного Фонда № 22-77-00042, https://rscf.ru/project/22-77-00042/.

ЛИТЕРАТУРА

1. Avdontceva M.S., Krzhizhanovskaya M.G., Krivovichev S.V., Yakovenchuk V.N. High-temperature order-disorder phase transition in nacaphite, Na_2CaPO_4F // Phys. Chem. Min. 2015. V. 42. P. 671–676.
2. Avdontceva M.S., Krzhizhanovskaya M.G., Krivovichev S.V., Zolotarev A.A., Yakovenchuk V.N. Polymorphism of Na_2CaPO_4F: crystal structures, thermal stability and structural complexity // J. Solid State

Chem. 2023. V. 319. P. 123779.
3. Goldmann B.A., Clarke M.J., Dawson J.A., Islam M.S. Atomic-scale investigation of cation doping defect clustering in the anti-perovskite Na_3OCl sodium-ion conductor // J. Mater. Chem. A. 2022. V. 10. P. 2249–2255.
4. Karwowski L., Kusz J., Muszynski A., Kryza R., Sitarz M., Galuskin E.V. Moraskoite, Na_2MgPO_4F, a new mineral from the Morasko IAB-MG iron meteorite (Poland) // Min. Mag. 2015. V. 79(2). P. 387–398.
5. Krivovichev S.V., Krivovichev V.G., Hazen R.M., Aksenov S.M., Avdontceva M.S., Banaru A.M., Gorelova L.A., Ismagilova R.M., Kornyakov I.V., Kuporev I.V., Morisson S.M., Panikorovskii T.L., Starova G.L. Structural and chemical complexity of minerals: an update // Miner. Mag. 2022. V. 86(2). P. 183–204.
6. Krivovichev S.V., Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Yu., Pakhomovsky Y.A., Armbruster T., Selivanova E.A. The crystal structure of nacaphite, $Na_2Ca(PO_4)F$: a re-investigation // Can. Miner. 2007. V. 45. P. 915–920.
7. Zhao Y., Daemen L.L. Superionic Conductivity in Lithium-Rich Anti-Perovskites. // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. P. 15042–15047.

ПОЛИТИПИЯ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ: ПРИНЦИПЫ И ОСНОВЫ OD-ТЕОРИИ

Аксенов С.М.[1, 2]

[1]*Лаборатория арктической минералогии и материаловедения ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, Россия, aks.crys@gmail.com*
[2]*Геологический институт ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, Россия*

Политипия была впервые обнаружена в 1912 г. Г. Баумгауэром в монокристаллах SiC [Baumhauer, 1912], а в начале 50-х годов появилась первая теория политипии (теория Ф. Франка [Frank, 1951]), в основе которой лежало предположение об определяющей роли винтовых дислокаций в формировании политипов различной слойности, а период политипа определяется высотой ступени роста. Систематические исследования, выполненные А. Верма и П. Кришна, позволили прийти к заключению, что политипия является кооперативным явлением, близким к явлениям типа «порядок–беспорядок» в сплавах или ферромагнетизму, а различные политипы представляют собой промежуточные состояния в переходе второго рода [Верма, Кришна, 1969].

Немного другое определение политипии было сделано на основе кристаллохимических закономерностей семейств политипов. Так, согласно Б.Б. Звягину [Звягин и др., 1979] политипию следует рассматривать как частный случай полиморфизма, а именно как разнообразие таких кристаллических структур одного и того же состава, которые характеризуются наличием расположенных в одной последовательности общих для всех них двумерных структурных единиц (слоистых модулей) и различаются лишь их взаимным расположением, подчиняющимся при этом определенным кристаллохимическим и геометрическим условиям и ограничениям. Следствием наличия общих слоистых модулей и общих особенностей их взаимного расположения являются малые энергетические различия разных политипных модификаций, из-за чего физико-химические области их устойчивого состояния перекрываются, а вероятность метастабильных состояний увеличивается. Таким образом, малые энергетические различия могут служить одним из критериев отбора тех вариантов структур, которые следует относить к одному семейству политипных модификаций.

Первая номенклатура политипов кристаллических структур была предложена объединенным комитетом по номенклатуре Международной минералогической ассоциации и Международного союза кристаллографов в 1977 году, которая была существенно дополнена и расширена в специальном отчете Комиссии по разупорядоченным, модулированным и политипным структурам при Международном союзе кристаллографов, опубликованном в 1984 году [Guinier et al., 1984]. В качестве определения было сформулировано следующее: политипия – это «явление существования элементов или соединений в виде двух или более многослойных кристаллических структур, которые отличаются последовательностью упаковки слоев. Слои не обязательно кристаллографически идентичны, но должны быть подобны» [Guinier et al., 1984]. Связь политипии и полиморфизма, а также систематика полиморфных превращений кристаллов на основе критериев Бюргера была показана в недавней работе С.К. Филатова и П. Пауфлера [Filatov, Paufler, 2020].

В настоящее время для обозначения симметрии политипа используются следующие заглавные буквы [Guinier et al., 1984]: *C* – кубическая; *H* – гексагональная; *T* – тригональная с гексагональной решеткой Браве; *R* – тригональная с ромбоэдрической решеткой Браве; *Q* – тетрагональная; *O* – ромбическая (от английского обозначения – orthorhombic); *M* – моноклинная; *A* – триклинная (от английского слова anorthic).

Среди политипов могут быть как упорядоченные (периодические), так и неупорядоченные (непериодические) представители. Геометрический и математический аппарат тополого-симметрийного анализа соединений, содержащих повторяющиеся структурные фрагменты разной степени упорядоченности (“order/disorder” или OD-теория), был предложен в середине XX века немецким кристаллографом профессором Университета Гумбольдта К. Дорнбергер-Шифф (2 ноября 1909 – 27 июля 1981) [Dornberger-Schiff, 1964] и в дальнейшем существенно развит ее учениками и последователями [Аксенов и др., 2023; Belokoneva, 2005; Ferraris et al., 2008]. Несмотря на то, что неупорядоченные политипы не отвечают условиям кристаллического состояния, они, наряду с упорядоченными политипами, могут рассматриваться в рамках единого OD-семейства, представители которого содержат одинаковые строительные единицы – двумерные модули (в дальнейшем – OD-слои). При этом, укладка этих слоев должна подчиняться

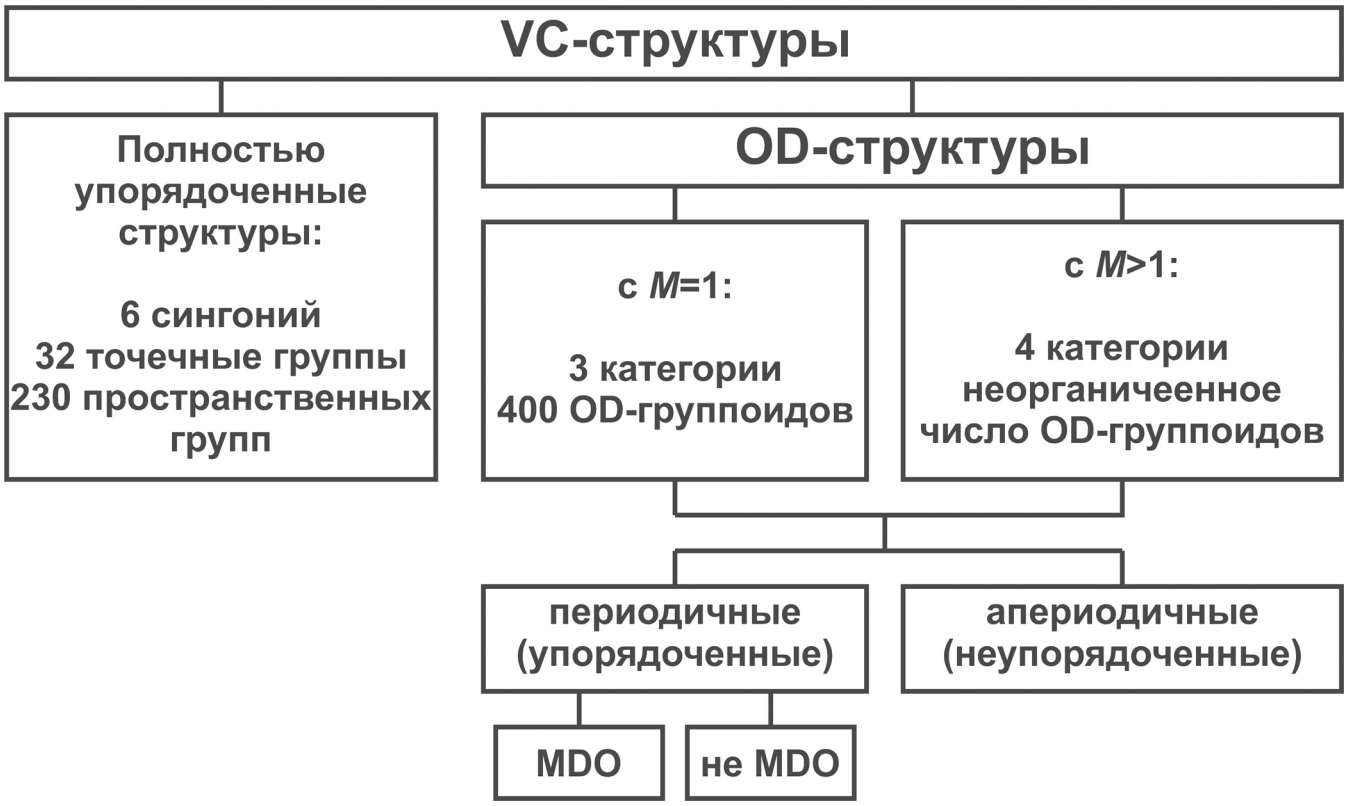


Рис. 1. Иерархическая схема классификации VC-структур

так называемым «условиям соседства» (“vicinity conditions” или VC-условиям) [Dornberger-Schiff, 1964]:

(α) Слои связаны таким образом, что все операции симметрии, актуальные для структуры, преобразуют один модуль в другой;

(β) Группы трансляций для всех слоев в структуре либо одинаковы, либо имеют общую подгруппу;

(γ) Эквивалентные стороны эквивалентных слоев должны быть обращены к соседним слоям таким образом, чтобы образованные пары слоев были эквивалентны.

Операции симметрии, которые преобразуют каждый слой сам в себя, называются λ-операциями, а операции, совмещающие соседние слои – σ-операциями.

Выделение OD-слоев в структурах происходит на основе так называемых «эквивалентных участков» (“equivalent region” или ER-участки), для которых должны выполняться следующие условия [Grell, 1984]:

(1) ER-участки представляют собой двумерно-периодические части кристаллической структуры, повторяющиеся конгруэнтно или энантиоморфно;

(2) ER-участки должны быть выбраны таким образом, чтобы, вне зависимости от того, в какой части структуры располагается фрагмент ER-участка, этот фрагмент непременно должен находиться в части, принадлежащей ER-участку;

(3) Для любого ER-участка в любой структуре должно быть не менее двух возможных положений.

В настоящее время OD-семейства разделяются на:

(1) состоящие из M=1 числа OD-слов, которые классифицируют по признаку присутствия или отсутствия τ- и ρ-операций среди λ– и σ–PO операций;

(2) состоящие из M>1 числа OD-слоев, которые подразделяются в соответствии с их локальными симметрийными особенностями, а также способами укладки.

Число возможных геометрически неэквивалентных способов укладки соседних слоев (Z) для полностью упорядоченных структур должно быть равно 1. В случае VC-структур число Z можно определить, используя так называемое ZNF-соотношение, которое постоянно для каждой из трех категорий. Так, для категории II (M=1) оно имеет следующий вид:

$$Z = N/F,$$

где Z=$Z_{p,p+1}$ – возможное число положений, которое может занимать L_{p+1} слой относительного исходного L_p слоя; N – порядок группы симметрии слоя; F – порядок подгруппы симметрии слоя, имеющей продолжение в соседнем слое. Таким образом, соотношение (11) можно записать в виде:

$$Z = \left[G_p : G_p \cap G_{p+1}\right] = \left|G_p/T\right| / \left|G_p \cap G_{p+1}/T\right| \quad ,$$

где G_p – группа λ–τ–PO операций слоя L_p; пересечение

групп G_p и G_{p+1} определяет группу λ–τ–РО операций, которые имеют продолжение в слое L_{p+1}; T – общие трансляции слоев L_p и L_{p+1}.

По аналогии с пространственной группой, которая содержит в себе весь набор операций симметрии, совокупность всех РО-операций можно записать в виде соответствующего группоида G [Fichtner, 1986; Stöger, 2014], который будет характеризовать симметрию OD-структуры. Симметрия OD-структур, содержащих один тип слоев (M=1), описывается 400 группоидами G, а для OD-структур с M>1 число возможных группоидов неограниченно [Prince, 2004].

Таким образом, структуры, отвечающие VC-условиям, можно условно разделить на полностью упорядоченные (симметрия которых описывается одной из 230 пространственных групп) и частично упорядоченные (или OD-структуры) [Prince, 2004] (рис. 1). Дальнейшее разделение OD-структур строится на количестве M слоев, и выделяются структуры, образованные эквивалентными OD-слоями (M=1; симметрия описывается одним из 400 группоидов), и структуры, образованные конденсацией нескольких типов OD-слоев (M>1; симметрия которых определяется индивидуальным группоидом, который зависит от локальной симметрии слагающих слоев и особенностей их размножения σ–РО операциями).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 20-77-10065.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аксенов С.М. и др. Модулярность, политипия, топология и сложность кристаллических структур неорганических соединений (обзор) // ЖСХ. 2023. (в печати).
2. Верма А., Кришна П. Полиморфизм и политипизм в кристаллах. М.: Мир, 1969. 278 с.
3. Звягин Б.Б., Врублевская З.В., Жухлистов А.П. и др. Высоковольтная электронография в исследовании слоистых минералов. М.: Наука, 1979. 240 с.
4. Baumhauer H. Über die Krystalle des Carborundums // Z. Kristallogr. 1912. V. 50. P. 33–39.
5. Belokoneva E.L. Borate crystal chemistry in terms of the extended OD theory: Topology and symmetry analysis // Crystallogr. Rev. 2005. V. 11. P. 151–198.
6. Dornberger-Schiff K. Grundzüge einer Theorie der OD-Strukturen aus Schichten // Abhandlungen der Dtsch. Akad. der Wissenschaften zu Berlin. Klasse für Chemie, Geol. und Biol. 1964. V. 3. P. 1–107.
7. Ferraris G., Makovicky E., Merlino S. Crystallography of Modular Materials. OUP 2008. 372 p.
8. Fichtner K. Non-space-group symmetry in crystallography // Comput. Math. Appl. 1986. V. 12. P. 751–762.
9. Filatov S.K., Paufler P. The Systematics of Crystal Polymorphic Transformations (Generalized on the Basis of Buerger's Criteria) // Geol. Ore Depos. 2020. V. 62. P. 690–703.
10. Frank F.C. The growth of carborundum: Dislocations and polytypism // Philos. Mag. J. Sci. 1951. V. 42. P. 1014–1021.
11. Grell H. How to choose OD layers // Acta Crystallogr. A. 1984. V. 40. P. 95–99.
12. Guinier A. et al. Nomenclature of polytype structures. Report of the International Union of Crystallography Ad hoc Committee on the Nomenclature of Disordered, Modulated and Polytype Structures // Acta Crystallogr. A. 1984. V. 40. P. 399–404.
13. Prince E. (editor). International Tables for Crystallography, Volume C, 3rd Edition, Mathematical, Physical and Chemical Tables. 2004. 1032 p.
14. Stöger B. Non-Crystallographic Layer Lattice Restrictions in Order-Disorder (OD) Structures // Symmetry. 2014. V. 6. P. 589–621.

ОСОБЕННОСТИ ПОЛИТИПИИ И СИММЕТРИИ СЛОЖНЫХ СЛОИСТЫХ ТЕЛЛУРИТ-ГАЛОГЕНИДОВ РЕДКОЗМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Аксенов С.М.[1, 2], Чаркин Д.О.[1, 3], Волков С.Н.[1], Кузнецов А.Н.[3], Долгих В.А.[3]

[1]Лаборатория арктической минералогии и материаловедения ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, Россия, aks.crys@gmail.com
[2]Геологический институт ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, Россия
[3]Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Для слоистых соединений, характеризующихся модулярным строением, характерно образование разупорядоченных OD-структур с большим числом возможных политипов [Аксенов и др., 2023; Ferraris et al., 2008]. Среди теллуритов такие структуры были отмечены ранее в соединениях $Mg(H_2O)_2[TeO_2(OH)_4]$, $[Cu_2ZnTeO_4][SO_4{\cdot}H_2O]$, $Rb_2Zn(TeO_3)(CO_3){\cdot}H_2O$ и $Na_2Zn_2Te_4O_{11}$, а также минерале макалпините Cu_3TeO_6 [Аксенов и др., 2023]

Новое семейство моноклинных соединений с общей формулой $SrLn_4(TeO_3)_4Cl_6$ (Ln = Ce, Nd, Sm) [Charkin et al., 2023] и параметрами элементарных ячеек a ~ 10.40, b ~ 5.64–5.75, c ~ 16.99–17.39 Å; β ~ 105.6–105.9° (пр. гр. $P2/c$) относится к большой группе сложных слоистых теллурит-галогенидов редкоземельных элементов [Charkin et al., 2017; 2022a,b], но существенно отличается по структуре и особенностям строения. Так, их основу составляют псевдотетрагональные слои состава $[Ln_3(TeO_3)_4]$, образованные реберносвязанными LnO_8-восьмивершинниками и TeO_3-треугольниками, которые объединяются через общие ребра крупных $(Ln/Sr)\varphi_9$-полиэдров ($\varphi = O^{2-}$, Cl^-), формируя гетерополиэдрический каркас (рис. 1).

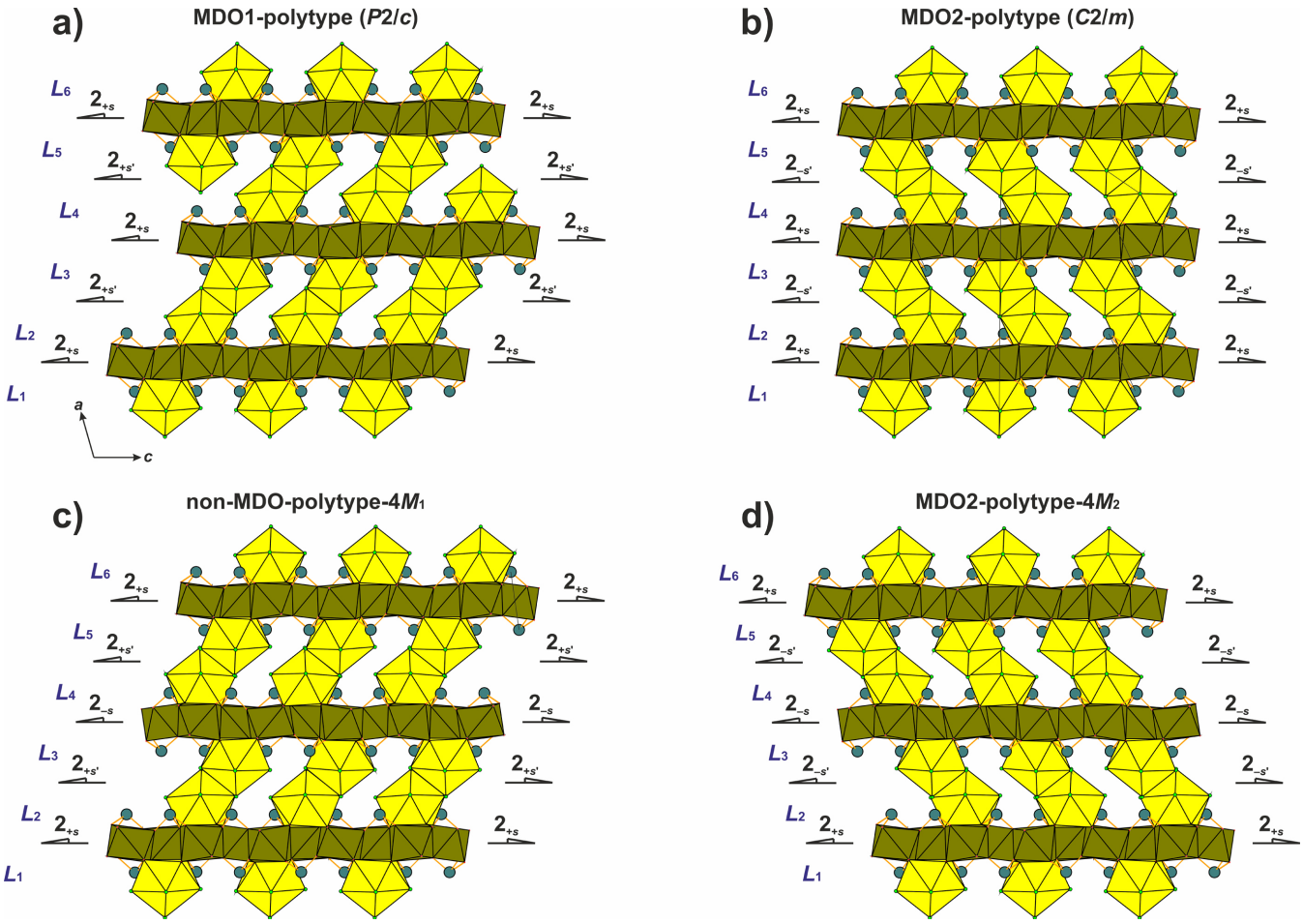


Рис. 1. Общий вид кристаллических структур MDO1- (a) и MDO2-политипов (b), а также non-MDO-политипов (c, d) соединений с общей формулой $SrLn_4(TeO_3)_4Cl_6$

Принимая во внимание сильный псевдослоистый мотив кристаллических структур, нами был выполнен детальный OD-анализ [Charkin et al., 2023]. Так, в них можно выделить полярный OD-слой, который определяется базовыми векторами $\mathbf{b}_{OD} = \mathbf{b}$, $\mathbf{c}_{OD} = \mathbf{c}$ (третий вектор $\mathbf{a}_0$ такой, что a_0=1/2a) и характеризуется симметрией $P(2)bc$. Различные способы их укладки формируют единое OD-семейство, которое относится к категории III (с M=1 числом OD-слоев) [Ferraris et al., 2008], а OD-группоид имеет вид [Charkin et al., 2023]:

$$\begin{matrix} P\ (2) & c & b \\ \{(n_{1,s}) & 2_1 & 2_s\ \}. \\ \{\ (n_{s\prime}) & 2 & 2_{s\prime}\ \} \end{matrix}$$

В соответствии с *ZNF*-соотношением существует два MDO-политипа (“maximal degree order” [Ferraris et al., 2008]):

– моноклинный MDO1-политип характеризуется последовательностью 2_{+s}, $2_{+s'}$, 2_{+s}, $2_{+s'}$ и векторами трансляций $\mathbf{a} = 2\mathbf{a}_0$, $\mathbf{b} = \mathbf{b}_{OD}$, $\mathbf{c} = \mathbf{c}_{OD}$; пр.гр. $P12/c1$ (рис. 1 a). Параметры элементарной ячейки MDO1-политипа близки к изученным в [Charkin et al., 2023], а обратная последовательность 2_{-s}, $2_{-s'}$, 2_{-s}, $2_{-s'}$ соответствует двойнику данного политипа.

– псевдоромбический MDO2-политип характеризуется последовательностью 2_{+s}, $2_{-s'}$, 2_{+s}, $2_{-s'}$ и векторами трансляций $\mathbf{a} = 4\mathbf{a}_0$, $\mathbf{b} = \mathbf{b}_{OD}$, $\mathbf{c} = \mathbf{c}_{OD}$; пр.гр. $C12/m1$ (рис. 1 b).

Используя различные чередования операций симметрии $2_{+s'}$ и $2_{-s'}$ можно получить более сложные последовательности, которые могут быть разложены на соответствующие фрагменты MDO1- и MDO2-политипов (рис. 1 c, d).

В структурах сложных селенит- и теллурит-галогенидов редкоземельных элементов довольно часто встречаются тетрагональные или псевдотетрагональные слои состава $[(Ln,M^I)_{12}(TO_3)_{12}]^{n+}$ (M^I = K, Rb, Cs), которые чередуются с галогенидными и/или металл-галогенидными слоями состава $[X_8]$, $[M^IX_{16+y}]$ и $[M^{II}{}_6X_{24}]$ (M^{II} = Cd, Mn, Co; X = Cl, Br) с образованием сложных последовательностей [Charkin et al., 2022a,b]. При этом, в структурах данных соединений всегда отмечалось присутствие разупорядочение слоев с формированием OD-структур, которые наиболее отчетливо видны на картинах, полученных с использованием просвечивающей электронной микроскопии.

С использованием формализма OD-теории нами был выполнен симметрийный анализ кристаллических структур данного семейства [Charkin et al., 2022b]. Все структуры относятся к категории IV (с M>1 числом OD-слоев [Ferraris et al., 2008]) и образованы двумя типами неполярных OD-слоев [Charkin и др., 2022b]:

– Слой L_{2n} типа с симметрией $p4/mmm$ [или $P(4/m)mm$], который образован блоками (слоями) $[M_6X_{24}]$, $[M_6X_{16}]$ или $[X_8]$ типа (рис. 2 b).

– Слой L_{2n+1} типа с симметрией $p4/nbm$ [$P(4/n)bm$], образованный толстым блоком состава $[(Ln,M^I)_{12}(TO_3)_{12}]^{n+}$ (рис. 2 a).

Слои обоих типов (L_{2n} и L_{2n+1}) имеют близкие трансляционные вектора **a** и **b** и чередуются вдоль направления **c**, а расстояние между двумя эквивалентными слоями $c/2$ ~ 6.6 Å. Упорядоченное или разупорядоченное чередование слоев двух типов образует все семейство политипных структур, которые зависят от операций симметрии, активных в слое L_{2n} типа: оси 2 и 2_1 параллельные трансляционным векторам **a** ([2 1 1] или [2_1 1 1]) и/или **b** ([1 2 1] или [1 2_1 1]). Симметрия всех возможных политипов может быть описана следующим OD-группоидом [Charkin et al., 2022b]:

$$\begin{matrix} P\left(\frac{4}{m}\right)mm & & P\left(\frac{4}{n}\right)bm \\ & [r,s] & \end{matrix}.$$

В случае r=0 и s=0 для данного OD-семейства возможны следующие типы политипов:

– MDO1-политип получается, когда поворотные оси 2_x и 2_y активные в L_{2n}-слое (рис. 2 c). В результате формируется тетрагональная кристаллическая структура с параметрами элементарной ячейки a ~ 16.0 Å, c ~ 13.2 Å и пр. гр. $P4/nbm$. Кристаллические структуры соединений с общей формулой;

– MDO2-политип формируется, когда винтовые оси 2_{1x} и 2_{1y} активны в L_{2n}-слое: a ~ 16.0 Å, c ~ 25.5 Å; пр. гр. $I4/mcm$ (рис. 2 d).

MDO1- и MDO2-политипы являются наиболее распространенными среди соединений, в которых L_{2n}-слой представлен сложными металл-галогенидными $[M^IX_{16+y}]$ и $[M^{II}{}_6X_{24}]$ модулями. Ромбический MDO4-политип получается в случае, когда в L_{2n}-слое активны оси 2_y, а кристаллическая структура характеризуется параметрами a ~ 15.7 Å, b ~ 15.7 Å, c ~ 17.9 Å и пр. гр. $Pnan$. Такой MDO4-политип характерен для селенитов $[Sm_{11}(SeO_3)_{12}][K_7Cl_{16}]$ и $[Nd_{11}(SeO_3)_{12}][Cs_7Cl_{16}]$.

При этом, кристаллические структуры соединений, содержащих галогенидный $[X_8]$ модуль, представлены MDO3-политипом, в котором в L_{2n}-слое одновременно присутствуют оси 2_{1x} и 2_y, в результате чего формируется ромбическая (псевдо-тетрагональная) кристаллическая структура с параметрами a ~ 15.7 Å, b ~ 15.7 Å, c ~ 17.9 Å и пр. гр. $Bbab$ (нестандартная установка пр. гр. $Ccca$).

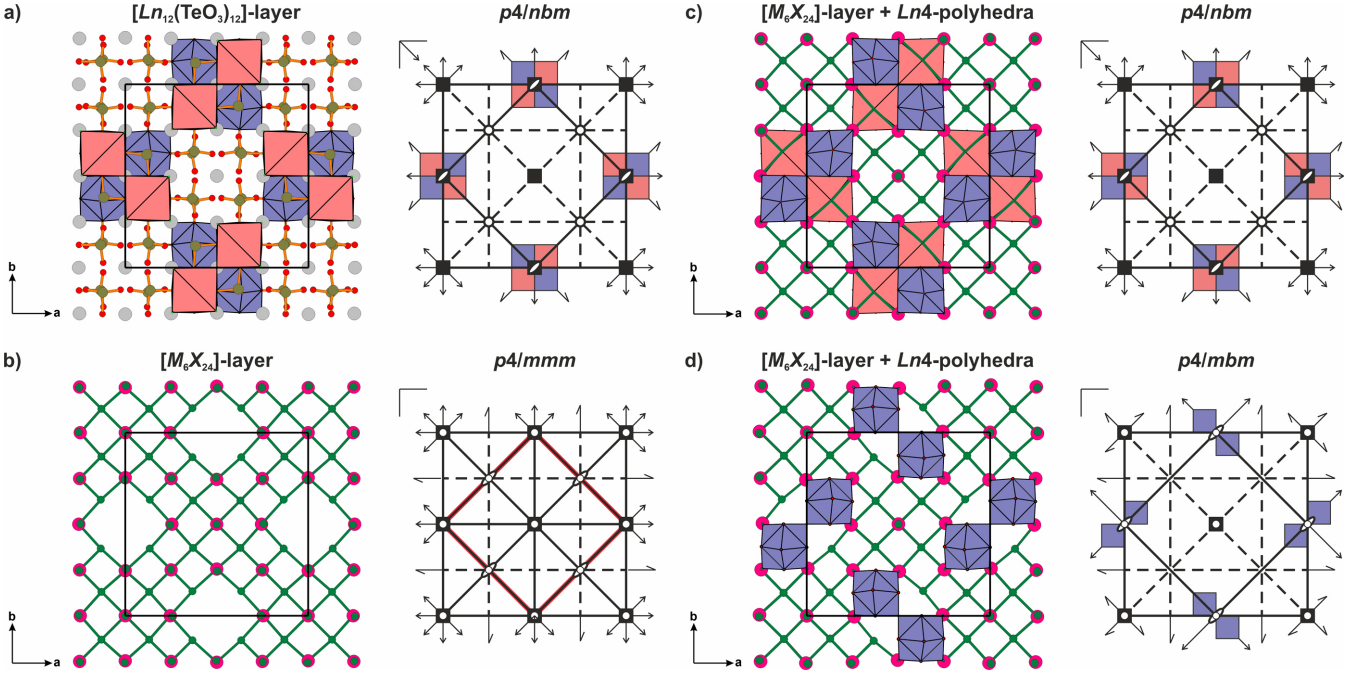


Рис. 2. Общий вид и симметрия OD-слоев L_{2n+1} (a) и L_{2n} (b) в структурах соединений с общими формулами $[Ln_{12}(TeO_3)_{12}][M_6X_{24}]$ и $[(Ln,M^I)_{1-x}Ln_{11}(TeO_3)_{12}][M^I{}_6X_{16+y}]$. Симметрийные особенности в кристаллических структурах MDO1-политипа (пр. гр. *P*4/*nbm*) (c) и MDO2-политипа (пр. гр. *I*4/*mcm*)

Таким образом, нами был проведен топологo-симметрийный анализ сложных слоистых теллурит-галогенидов редкоземельных элементов с использованием формализма OD-теории.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 20-77-10065.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аксенов С.М. и др. Модулярность, политипия, топология и сложность кристаллических структур неорганических соединений (обзор) // ЖСХ. 2023. (в печати).
2. Charkin D.O. et al. Synthesis, structures, and luminescent properties of sodium rare-earth metal(III) chloride oxotellurates(IV), $Na_2Ln_3Cl_3[TeO_3]_4$ (Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, and Ho) // Z. Anorg. Allg. Chemie. 2017. V. 643. P. 1654–1660.
3. Charkin D.O. et al. Potassium rare-earth tellurite chlorides: A new branch from the old root // Solid State Sci. 2022a. V. 129. P. 106895.
4. Charkin D.O. et al. Symmetry analysis of the complex polytypism of layered rare-earth tellurites and related selenites: The case of introducing transition metals // Symmetry. 2022b. V. 14(10). P. 2087.
5. Charkin D.O. et al. A new family of rare earth – strontium tellurite chlorides, $SrLn_4(TeO_3)_4Cl_6$ (Ln = Ce, Nd, Sm): Synthesis, crystal structures, possible polytypism, and crystal-chemical relationships // J. Solid State Chem. 2023. V. 320. P. 123822.
6. Ferraris G., Makovicky E., Merlino S. Crystallography of Modular Materials. OUP. 2008. 372 p.

БЛАГОРОДНОМЕТАЛЛЬНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ ЗОЛОТО-СУЛЬФИДНО-КВАРЦЕВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ КЫЗЫК-ЧАДР (ВОСТОЧНАЯ ТУВА, РОССИЯ)

Анкушева Н.Н.[1], Кужугет Р.В.[2], Бутанаев Ю.В.[2]

[1]Институт минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, Миасс, Россия, ankusheva@mail.ru
[2]Тувинский институт комплексного освоения природных ресурсов СО РАН, Кызыл, Россия

Кызык-Чадрский рудный узел находится в Восточной Туве в верховьях одноименной реки (север Центрально-Азиатского складчатого пояса (ЦАСП)). Рудный узел находится в краевой части Ожинского плутона, в составе которого выделяются образования таннуольского ($Є_2$) и кызыкчадрского ($Є_{2-3}$) интрузивных комплексов [Семенов и др., 2019]. Ожинский плутон в плане имеет овальную форму, прослеживается на 60 км в широтном направлении и достигает 15 км в поперечнике. В южной части плутона, сложенной вулканогенными образованиями нижнего кембрия, расположен интрузивный Кызыкчадрский массив размером 12.5×3 км, прорывающий метаморфизованные вулканогенно-осадочные образования кембрия и вмещающий одноименные золото-молибден-медно-порфировое и золото-сульфидно-кварцевые месторождения. Происхождение жильного золото-сульфидно-кварцевого месторождения является дискуссионным, т.к. условия образования и минералого-геохимические особенности недостаточно изучены.

Золото-сульфидно-кварцевое месторождение Кызык-Чадр известно с 1904 г. и представлено 7 жилами. Наиболее крупные жилы № 1 и 3 разведаны, и по ним произведен подсчет запасов. Жила № 1 залегает на южном контакте гранитов с вмещающими сланцами нижнеатчольской подсвиты раннего силура (?). Простирание ее субширотное, падение северное под углом 45–50°, на поверхности жила прослежена на 170 м, на глубину – на 95 м.

Авторами изучена золоторудная минерализация жил №1 и 3. Образцы руд (штуфные и протолочные пробы) были отобраны из жилы № 1. Средняя мощность 0.9 м, при разбросе от 0.1 до 4.5 м. Жила сложена молочно-белым, брекчированным кварцем, который с сульфидами меди образует руды полосчатой, петельчатой и брекчиевидной текстур. Рудные минералы представлены борнитом, количество которого местами превышает 15–20 %. В небольшом количестве отмечаются халькопирит и самородное Au. Содержание Au в жиле колеблется от следов до 150 г/т, в среднем, составляет 8.2 г/т; Ag – 78 г/т (в среднем 28 г/т). Жила № 3 имеет протяженность 160 м, мощность 0.1–2.0 м, содержание Au, в среднем, 14 г/т, максимально достигая 40 г/т. Мощность остальных жил от долей метра до 2 м (в среднем, 0.3–0.4 м) при протяженности от 36 до 140 м коренных выходов.

Химический состав минералов определен на РЭМ с ЭДС (пределы обнаружения содержаний элементов-примесей – около 0.01 мас. %) MIRA LM (ИГМ СО РАН, г. Новосибирск), а также на СЭМ Hitachi TM-1000 (ТувИКОПР СО РАН, г. Кызыл).

Минералого-геохимическими исследованиями установлены три стадии минералообразования: кварц-серицитовая; золото-сульфидно-кварцевая с кварцем, борнитом, халькопиритом, пиритом, неограниченными твердыми растворами минералов ряда галенит-клаусталит, золотом, ртутистым золотом, электрумом, ртутистым электрумом, гесситом, алтаитом, колорадоитом, петцитом, фишессеритом, блеклыми рудами ряда теннантит-тетраэдрит; хлорит-кальцит-кварцевая.

В жилах рудные минералы представлены борнитом, ковеллином, халькозином, халькопиритом, количество которого местами превышает 15–20 % (среднее 3–5 %). В небольшом количестве отмечаются самородное Au, электрум, минералы ряда галенит-клаусталит, фишессерит, теллуриды Au, Ag, Hg и Pb.

В коре выветривания развиты малахит, азурит, лимонит, халькозин, ковеллин, церуссит, хризоколла и т.д.

Самородное Au в рудах, а также агрегаты высокопробного Au, ртутистого Au и ртутистого электрума образуют вкрапленность в кварце, борните, пирите или малахите и халькозине. Видимое золото в руде представлено зернами различной крупности от 0.01 до 5 мм. Цвета золота варьируют от золотисто-жёлтого до серебристого с желтоватым оттенком. Для большинства зерен (60 %) характерен неоднородный цвет, который изменяется в пределах одного зерна. Соотношение золотисто-жёлтых и серебристых участков на поверхности зерен также изменяется. Форма выделений разнообразна: преобладают трещинно-прожилковые, комковато-ветвистые, угловатые, каплевидные и ячеистые, реже отмечаются кристаллы и губчатые зерна золота. Поверхность зерен преимущественно шагреневая и мелко-ямчатая, ямчато-бугорчатая, иногда ровная.

Электронно-микроскопическими исследованиями установлено, что самородное золото по содержаниям Ag и Hg представлено (мас. %):

1) весьма высокопробным золотом (Au 94.41–97.39; Ag 1.63–4.45; Cu 0.00–0.60; Te 0.00–0.41);

2) высокопробным золотом с Hg до 1.3 мас. % (Au 89.81–96.37; Ag 4.18–8.03; Hg 0.00–1.25; Cu 0.00–0.43; Te 0.00–0.42);

3) среднепробным золотом с Hg до 4 мас. % (Au 80.14–89.15; Ag 7.26–18.98; Hg 0.00–3.66; Cu 0.00–0.40; Te 0.00–0.42);

4) низкопробным золотом с Hg до 7 мас. % (Au 71.56–79.15; Ag 18.03–24.94; Hg 0.00–6.95; Cu 0.00–0.31);

5) Hg-содержащим и ртутистым электрумом (Au 31.19–69.28; Ag 25.14–51.81; Hg 3.30–19.82; Cu 0.00–0.84; Te 0.00–0.78).

Средняя пробность золота месторождения Кызык-Чадр составляет 719 ‰ при вариациях от 314 до 997 ‰. Содержание Ag в минералах в ряду Au–Ag–Hg отмечается до 53.83 мас. %, Hg – 19.82 мас. %, Cu – 0.83 мас. %, Te – 0.78 мас. %. В самородном золоте наблюдается обратная корреляция содержаний Hg с пробностью золота, т.е., как правило, содержание Au от центра зерна к краю закономерно уменьшается – до 10 мас. %, иногда от 90.97 до 62.97 мас. %, а содержания Ag и Hg, наоборот, увеличиваются вплоть до Hg-электрума.

Самородное золото ассоциирует с теллуридами Au, Ag, Hg и Pb (от 5 до 300 мкм), которые находятся в виде мономинеральных включений в борните, халькопирите, пирите и кварце. Морфология выделений петцита, гессита и фишессерита разнообразна, и составы не отклоняются от стехиометрии (или незначительно отклоняются).

Минералого-геохимические особенности руд золото-сульфидно-кварцевого месторождения Кызык-Чадр, а именно наличие Hg-золота (Hg до 7 мас. %), Hg-электрума (Hg до 20 мас. %), петцита Ag_3AuTe_2, гессита Ag_2Te, фишессерита Ag_3AuSe_2, колорадоита HgTe и минералов ряда галенит-клаусталит указывают на сходство генезиса рассматриваемого объекта с эпитермальными Au-Ag месторождениями. Наличие в Кызык-Чадрском золото-медно-порфировом рудном узле одноименного золото-сульфидно-кварцевого месторождения с минеральными парагенезисами, характерными для эпитермальных Au-Ag месторождений, свидетельствует о существовании единой порфирово-эпитермальной рудно-магматической системы в рассматриваемом рудном узле. Согласно модели эволюции медно-порфировой системы [Sillitoe, 2010], золоторудная минерализация локализуется непосредственно в рудном штокверке медно-порфирового оруденения и за его пределами.

Золото-медно-порфировые месторождения региона связаны с известково-щелочными ранне-среднекембрийскими порфировыми интрузиями. Возраст формирования Ак-Сугского (U-Pb возраст рудоносных интрузий по циркону 515±4 – 499±6 млн лет [Berzina et al., 2016], Re-Os датировки молибденита 518, 517, 516 и 511 млн лет [Berzina et al., 2003; Pollard et al., 2017]) и Кызык-Чадрского (U-Pb возраст кварцевых порфиров 507±2 млн лет [Gusev et al., 2014]) золото-медно-порфировых месторождений Восточной Тувы предполагают то, что оруденение образовалось при смене геодинамической обстановки сжатия на растяжение, т.е. в постколлизионных условиях. В сходной обстановке сформировалось крупнейшее медно-порфировое месторождение Кулонг (Qulong) (Тибет) [Yang et al., 2009].

Полученные результаты могут иметь практическое значение для региональных прогнозно-металлогенических поисков месторождений и рудопроявлений Cu, Au и Ag.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РНФ (грант № 23-27-00344).

ЛИТЕРАТУРА

1. Семенов М.И., Юркевич Л.Г. Геология, геохимия и рудоносность Ожинского интрузивного плутона // Геологическое строение и полезные ископаемые Центральной Сибири. Красноярск: АО «Сибирское ПГО», 2019. С. 110–119.
2. Berzina A.N., Berzina A.P., Gimon V.O. Paleozoic-Mesozoic Porphyry Cu(Mo) and Mo(Cu) Deposits within the Southern Margin of the Siberian Craton: Geochemistry, Geochronology, and Petrogenesis (a Review) // Minerals. 2016. V. 6(6). P. 1–25.
3. Berzina A.N., Stein H.J., Zimmerman A., Sotnikov V.I. Re-Os ages of molybdenite from porphyry and greisen Mo-W deposits of southern Siberia (Russia) preserve metallogenic record // Mineral Exploration and Sustainable Development / Eds. D. Eliopoulos et al. Millpress. Rotterdam, 2003. P. 231–234.
4. Gusev N.I., Berzon E.I., Semenov M.I. Kyzykchadr copper-porphyry deposit (Tuva): geochemical features and age of magmatism // Regional Geology and Metallogeny. 2014. V. 59. P. 70–79.
5. Pollard P.J., Pelenkova E., Mathur R. Paragenesis and Re-Os molybdenite age of the Cambrian Ak-Sug porphyry Cu-Au-Mo deposit, Tyva Republic, Russian Federation // Economic Geology. 2017. V. 112. P. 1021–1028.
6. Sillitoe R.H. Porphyry copper systems // Economic Geology. 2010. V. 105. P. 3–41.
7. Yang Z.M., Hou Z.Q., White N.C., Chang Z.S., Li Z.Q., Song Y.C. Geology of the postcollisional porphyry copper-molybdenum deposit Qulong, Tibet // Ore Geology Reviews. 2009. V. 36(1-3). P. 133–159.

КРИСТАЛЛОХИМИЯ ФАЗ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ PbO-CO_2 ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ПРЕДСКАЗАНИЙ

Банаев М.В.[1, 2], Сагатов Н.Е.[1, 2], Гаврюшкин П.Н.[1, 2], Сагатова Д.Н.[1, 2]

[1]Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия, banaev@igm.nsc.ru
[2]Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия

Классические карбонаты рассматривались как соединения, в которых углерод имеет тройную координацию, и до недавнего времени карбонаты состава MCO_3 рассматривались, как единственно возможные промежуточные соединения в системах MO-CO_2. На сегодняшний день помимо стехиометрии MCO_3 в системах MO-CO_2 найдены новые стабильные соединения M_3CO_5, M_2CO_4, MC_2O_5, где M = Ca, Sr, Ba [Yao et al., 2018; Konig et al., 2022; Spahr et al., 2022; Gavryushkin et al., 2021; Laniel et al., 2021; Spahr et al., 2021; Binck et al., 2022; Sagatova et al., 2022]. Чтобы дополнить морфотропный ряд карбонатов при высоком давлении, объектом исследования являлась система PbO-CO_2.

В настоящей работе представлены результаты поиска стабильных промежуточных соединений в системе PbO-CO_2, которые были выполнены на основе теории функционала плотности и методом предсказания кристаллической структуры в диапазоне давлений 0–50 ГПа. Стабильные структуры обнаружены для составов Pb_2CO_4 и PbC_2O_5. Показано, что ранее известный оксикарбонат Pb_2CO_4-$P2_12_12_1$ [Krivovichev, Burns, 2000] при 10 ГПа меняет пространственную группу Pb_2CO_4-*Pnma*, а затем при 22 ГПа – в sp^3-гибридизированный ортокарбонат той же симметрии. Pb_2CO_4-*Pnma*-sp^3 изоструктурен недавно открытому ортокарбонату кальция [Sagatova et al., 2020, Konig et al., 2022] и является динамически и термически стабильной фазой при атмосферном давлении, которая может быть декомпрессирована и извлечена из среды высокого давления. Соединение PbC_2O_5 становится термодинамически стабильным почти при 10 ГПа с пирокарбонатными группами [C_2O_5] в структуре $P2_1/c$. Это соединение в рамках указанных давлений было успешно синтезировано, что подтверждает правильность теоретических предсказаний [Banaev et al., 2022; Spahr et al., 2022]. При 35–45 ГПа PbC_2O_5-$P2_1/c$ испытывает фазовый переход в структуру PbC_2O_5-*Fdd*2, которая также изоструктурна CaC_2O_5 с каркасом тетраэдров [CO_4] [Yao et al., 2018]. Таким образом, в кристаллохимии карбоната свинца при высоком давлении были обнаружены новые соединения, неизвестные ранее. Ниже приведена фазовая диаграмма карбонатов свинца с новыми стехиометриями (рис. 1).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00925, https://rscf.ru/project/22-23-00925/.

ЛИТЕРАТУРА

1. Banaev M.V., Sagatov N.E., Sagatova D.N., Gavryushkin P.N. High-pressure crystal structures of Pb_2CO_4 and PbC_2O_5 with tetrahedral [CO_4] and pyrocarbonate [C_2O_5] atomic groups // Chemistry Select. 2022. V. 7. P. e202201940.
2. Gavryushkin P.N., Sagatova D.N., Sagatov N., Litasov K.D. Orthocarbonates of Ca, Sr, and Ba—the appearance of sp^3-hybridized carbon at a low pressure

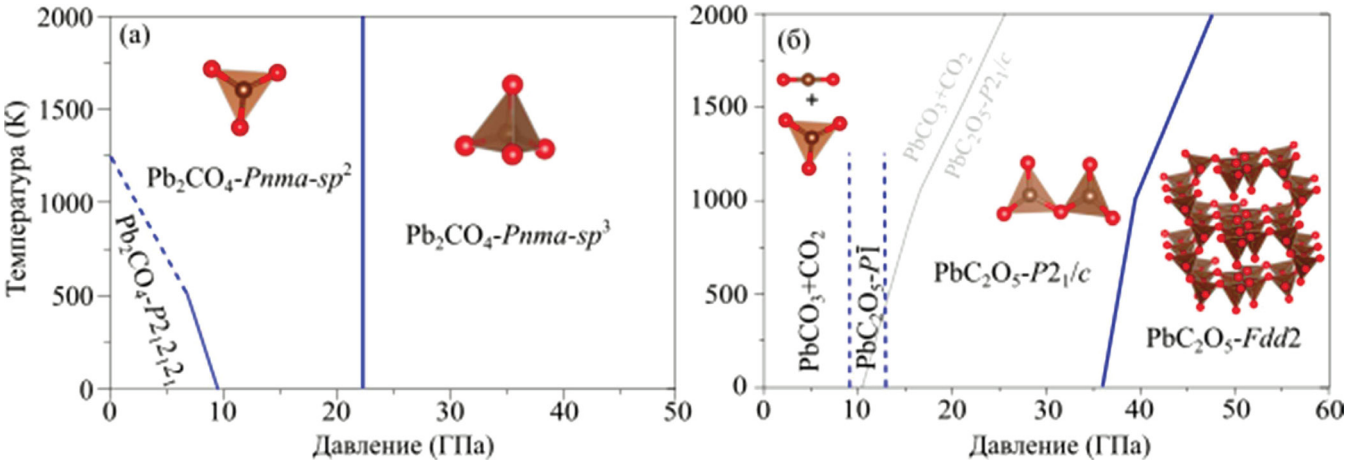


Рис. 1. P-T фазовая диаграмма Pb_2CO_4 (а) and PbC_2O_5 (б) с соответствующими координационными полиэдрами

of 5 GPa and dynamic stability at ambient pressure // ACS Earth Space Chem. 2021. V. 5. P. 1948–1957.
3. König J., Spahr D., Bayarjargal L., Gavryushkin P.N., Sagatova D., Sagatov N., Milman V., Liermann H.-P., Winkler B. Novel calcium sp^3 carbonate CaC_2O_5-$I\bar{4}2d$ may be a carbon host in Earth's lower mantle // ACS Earth Space Chem. 2022. V. 6. P. 73–78.
4. Krivovichev S.V., Burns P.C. Crystal chemistry of basic lead carbonates. I. Crystal structure of synthetic shannonite, $Pb_2O(CO_3)$ //Mineralogical magazine. 2000. V. 64. P. 1063–1068.
5. Laniel D., Binck J., Winkler B., Vogel S., Fedotenko T., Chariton S., Prakapenka V., Milman V., Schnick W., Dubrovinsky L. Synthesis, crystal structure and structure–property relations of strontium orthocarbonate, Sr_2CO_4 // Acta Cryst. 2021. V. 77. P. 131–137.
6. Sagatova D.N., Gavryushkin P.N., Sagatov N.E., Banaev M.V. High-pressure transformations of CaC_2O_5 – a full structural trend from double $[CO_3]$ triangles through the isolated group of $[CO_4]$ tetrahedra to framework and layered structures // Phys. Chem. Chem. Phys. 2022. V. 24. P. 23578–23586.
7. Sagatova D., Shatskiy A., Sagatov N., Gavryushkin P.N., Litasov K.D. Calcium orthocarbonate, Ca_2CO_4-*Pnma*: A potential host for subducting carbon in the transition zone and lower mantle // Lithos. 2020. V. 370-371. P. 105637.
8. Spahr D., Binck J., Bayarjargal L., Luchitskaia R., Morgenroth W., Comboni D., Milman V., Winkler B. Tetrahedrally Coordinated sp^3-hybridized carbon in Sr_2CO_4 orthocarbonate at ambient conditions // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 5419–5422.
9. Spahr D., König J., Bayarjargal L., Luchitskaia R., Milman V., Perlov A., Liermann H. P., Winkler B. Synthesis and structure of $Pb[C_2O_5]$: An inorganic pyrocarbonate salt // Inorg. Chem. 2022. V. 61. P. 9855–9859.
10. Yao X., Xie C., Dong X., Oganov A.R., Zeng Q. Novel high-pressure calcium carbonates // Phys. Rev. B. 2018. V. 98. P. 014108.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЗЫ $PbCO_3$-III МЕТОДОМ ПОИСКА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

Банаев М.В.[1, 2], Сагатова Д.Н.[1, 2], Сагатов Н.Е.[1, 2], Гаврюшкин П.Н.[1, 2]

[1]Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия, banaev@igm.nsc.ru
[2]Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия

Карбонат кальция является одним из основных агентов глобального круговорота углерода, переносящим углерод с поверхности Земли в мантию, а информация о его структурных преобразованиях имеет первостепенное значение. Хотя фазовые переходы $SrCO_3$, $BaCO_3$ и $PbCO_3$ при высоких давлениях не имеют прямого применения в науках о Земле, их исследование при высоких давлениях дает возможность сформулировать барические тренды структуры арагонитового типа при высоком давлении и учесть влияние химии на эти тренды. Поведение $SrCO_3$, $BaCO_3$ и $PbCO_3$ при высоком давлении мало исследовано, и большинство экспериментов проводилось при комнатной температуре.

В настоящей работе был использован метод предсказания кристаллической структуры на основе теории функционала электронной плотности, чтобы выявить новые структуры карбонатов, устойчивых в структуре арагонита при атмосферном и повышенном давлении. В исследование использовались структурные данные полиморфных модификаций следующих соединений: $CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$ и $PbCO_3$ [Antao and Hassan, 2007; Antao and Hassan, 2009; Biedermann et al., 2017; Gavryushkin et al., 2017; Smith et al., 2010]. Исследование сфокусировано на области давления вокруг перехода арагонита в постарагонит, где выявлена устойчивая структура $PbCO_3$. Новая *R*3*m* структура была предсказана как стабильная для $PbCO_3$. Эту структуру можно рассматривать как аналог структуры кальцита со смещенными треугольниками [CO_3] в сторону плоскости плотноупакованных слоев атомов Pb. При 0 К $PbCO_3$-*R*3*m* стабилен в диапазоне давлений 15–30 Гпа, поле стабильности при повышении температуры *R*3*m* сжимается, и выше 2000 К $PbCO_3$-*Pnma* напрямую превращается в $PbCO_3$-*Pmmn*. Расчетные спектры комбинационного рассеяния $PbCO_3$-*R*3*m* соответствуют экспериментально полученным спектрам фазы, называемой $PbCO_3$-III [Minch et al., 2010]. Структура *R*3*m* оказывается устойчивой и для $SrCO_3$ при давлениях превращения арагонита в постарагонит, но только при высоких температурах. Ниже приведены *P-T* диаграммы, на которых отмечена область стабильности фазы *R*3*m* в соответствующих соединениях (рис. 1).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00312, https://rscf.ru/project/23-23-00312/.

ЛИТЕРАТУРА

1. Antao S.M., Hassan I. $BaCO_3$: high-temperature crystal structures and the *Pmcn* → *R3m* phase transition at 811° C // Physics and Chemistry of Minerals. 2007. V. 34. P. 573–580.
2. Antao S.M., Hassan I. The orthorhombic structure of $CaCO_3$, $SrCO_3$, $PbCO_3$ and $BaCO_3$: Linear structural

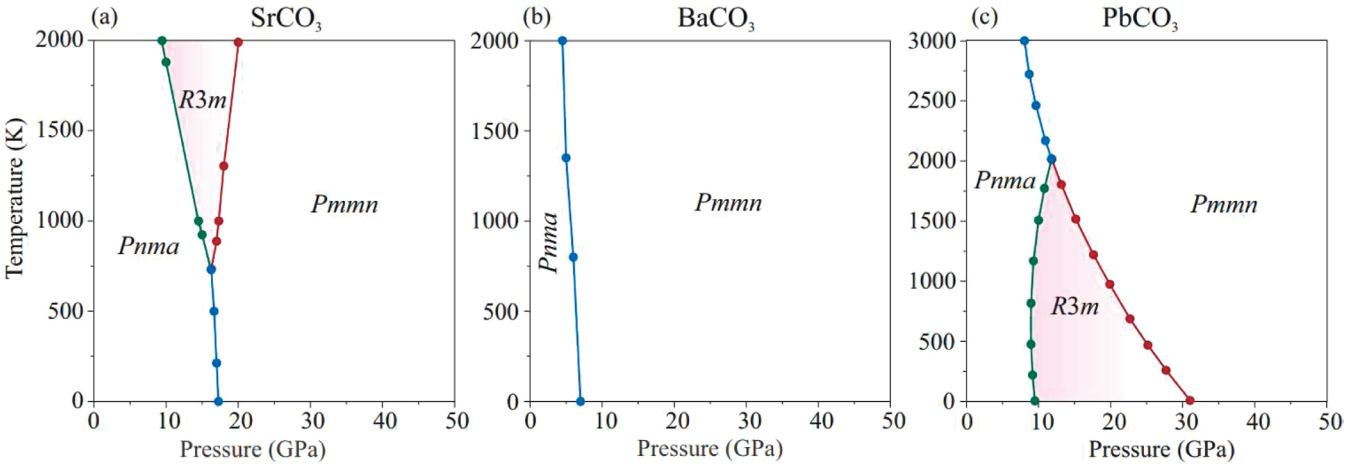


Рис. 1. Фазовые *P-T* диаграммы для соединений (a) $SrCO_3$, (b) $BaCO_3$, (c) $PbCO_3$

trends // The Canadian Mineralogist. 2009. V. 47. P. 1245–1255.
3. Biedermann N., Speziale S., Winkler B., Reichmann H.J., Koch-Müller M., Heide G. High-pressure phase behavior of $SrCO_3$: an experimental and computational Raman scattering study // Physics and Chemistry of Minerals. 2017. V 44. P. 335–343.
4. Gavryushkin P.N., Martirosyan N.S., Inerbaev T.M., Popov Z.I., Rashchenko S.V., Likhacheva A.Y., Lobanov S.S., Goncharov A.F., Prakapenka V.B., Litasov K.D. Aragonite-II and $CaCO_3$-VII: New high-pressure, high-temperature polymorphs of $CaCO_3$ // Crystal Growth & Design. 2017. V. 17(12). P. 6291–6296.
5. Minch R., Dubrovinsky L., Kurnosov A., Ehm L., Knorr K. & Depmeier W. Raman spectroscopic study of $PbCO_3$ at high pressures and temperatures. // Physics and Chemistry of Minerals. 2010. V. 37. P. 45–56.
6. Smith D., Lawler K.V., Martinez-Canales M., Daykin A.W., Fussell Z., Smith G.A., Childs C., Smith J.S., Pickard C.J., Salamat A. Postaragonite phases of $CaCO_3$ at lower mantle pressures // Physical Review Materials. 2018. V. 2(1). P. 013605.

ДИСПЕРСИЯ УГЛЕРОДНЫХ ПОЛОС В РАМАНОВСКИХ СПЕКТРАХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕССИТА

Бахмутова А.С.[1], Камалов Р.В.[1], Яковлев Г.А.[1, 2], Панкрушина Е.А.[1, 2], Гроховский В.И.[1]

[1]Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия, n.s.begun@gmail.com

[2]Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия

Влиянию подложек на синтез углеродных нанотрубок (УНТ) посвящено множество исследований [Kumar et al., 2010]. В наших исследованиях мы использовали для синтеза многослойных УНТ (МУНТ) плессит – двухфазную структуру железных метеоритов [Begunova et al., 2022]. В работе рассмотрены изменения во внутреннем строении синтезированных МУНТ методами рамановской спектроскопии. Ранее исследователями было показано [Dresselhaus et al., 2005; Antunes et al., 2006], что рамановская спектроскопия на разных длинах волн позволяет выявить различия в структурном упорядочении МУНТ. Наблюдалась дисперсия положения пиков в зависимости от энергии лазера. Целью настоящего исследования является выявление различий в структуре МУНТ, синтезированных на плессите в метеоритах Чинге (атаксит, Ung) и Сеймчан (PMG).

Для анализа и синтеза на образцах были выбраны и отмечены области, содержащие чёрный плессит с размером фаз <0.1 мкм в метеорите Сеймчан (образец S11), дуплексный плессит с размером фаз 0.1–1 мкм в метеорите Чинге (образец Чинге 1). Образцы были подготовлены по стандартной методике приготовления металлографических шлифов, затем подвергнуты травлению в 2 % растворе HNO_3 в C_2H_5OH в течение 5 минут для получения более развитой поверхности. Образцы были исследованы с помощью оптического микроскопа ZEISS Axiovert 40 MAT и промаркированы. Анализ образцов проводили с помощью растрового электронного микроскопа ZEISS Sigma VP. МУНТ на поверхности образцов синтезировали на автоматизированной установке CVDomna, в реакционную зону которой подавалась парогазовая смесь, содержащая метанол и воздух. Процесс пиролиза метанола проводился при температуре 550 °C и давлении 15 кПа в течение 10 минут. Охлаждение образца проводилось в разреженной атмосфере воздуха. Исследование структуры МУНТ производилось с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100, растрового электронного микроскопа Zeiss SIGMA VP с возможностями энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и рамановского спектрометра LabRam HR Evolution. Измерения проводились на двух длинах волн возбуждения: 633 нм и 514 нм, пространственное разрешение порядка 1–2 мкм. Аппроксимация спектров выполнена в программном пакете OriginPro 2021 с использованием функции Лоренца.

Исследованием метеоритных подложек до синтеза установили, что менее устойчивая к травлению α-фаза плессита была частично удалена с поверхности образцов, что привело к повышенной концентрации никеля в поверхностных слоях образцов [Begunova et al., 2022]. На поверхности такого плессита были получены МУНТ, средний внешний диаметр которых составил 20 нм, трубки состояли из 30–40 слоев, внутренний диаметр составил 5–15 нм. По измеренным рамановским спектрам были выявлены полосы, свойственные МУНТ, соответствующие полученным в работе [Antunes et al., 2006] (рис. 1). Исследование на двух длинах волн позволило установить полосы, подверженные сдвигу в зависимости от энергии возбуждающего лазера (табл. 1).

Изучением рамановских спектров МУНТ, полученных на поверхности плессита двух разных метеоритов, установили, что полосы G, 2G, LO, D’ не подвержены дисперсии (сдвигу) в зависимости от энергии возбуждающего лазера. По данным [Dresselhaus et al., 2005] такие полосы могут быть обусловлены однофононным процессом, упругим рассеянием. Значит, полученные положения пиков можно принять за энергию участвующего в образовании полосы фонона. Остальные полосы (в таблице 1 выделены жирным шрифтом) обусловлены сложными процессами упругого и неупругого взаимодействия фононов между собой и с электронными состояниями, что и приводит к их сдвигу [Thapliyal et al., 2022]. Примечательно, что сдвиг полос второго порядка (в диапазоне 2500–3200 $см^{-1}$) меньше в случае МУНТ, синтезированных на подложке с меньшим размером фаз в плессите. Предполагаем, что такая разница обусловлена меньшим количеством взаимодействий,

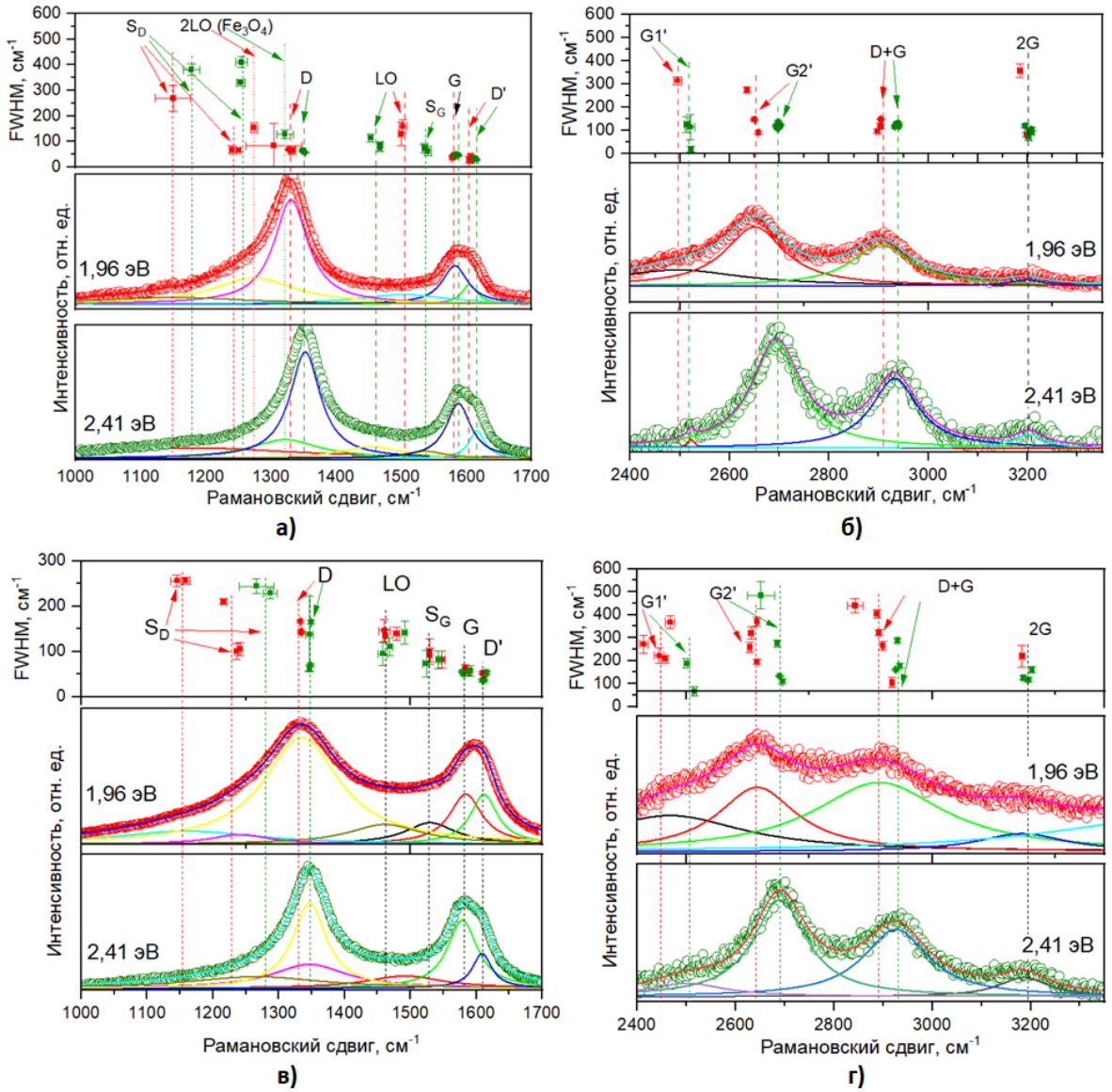


Рис. 1. Рамановские спектры МУНТ на поверхности образцов метеоритов и их зависимость от энергии лазера: а, б – полосы первого (а) и второго (б) порядка для МУНТ на поверхности образца S11; в, г – полосы первого (в) и второго (г) порядка для МУНТ на поверхности образца Чинге 1. Показаны положения и полуширины пиков. Энергии возбуждающего лазера подписаны

Таблица 1. Сдвиг полос в рамановских спектрах МУНТ в зависимости от энергии лазера. Жирным шрифтом выделены полосы, подверженные сдвигу. Погрешность определения положения пика до ± 5 см$^{-1}$

Полоса	Положение в контрольном образце при $E_{лаз}$=2.41 эВ, см$^{-1}$	Сдвиг при переходе от 1.96 к 2.41 эВ, см$^{-1}$	
		<0.1 мкм (α+γ) (S11)	0.1–1 мкм (α+γ) (Чинге 1)
S_D	1227	1	45
D	1349	19	14
LO	1453	-	6
S_G	1537	-	-
G	1582	0	0
D’	1611	8	0
G1’	2521	20	58
G2’	2696	46	51
D+G	2927	28	40
2G	3180	0	0

возникающих при возбуждении полосы, и меньшей разницей в энергиях этих взаимодействий в одном образце. Таким образом, МУНТ, полученные на поверхности плессита с размером фаз <0.1 мкм (плессит III типа в образце S11), однороднее, содержат меньше дефектов, чем МУНТ, полученные на поверхности плессита в атаксите Чинге.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета в соответствии с программой «Приоритет-2030».

ЛИТЕРАТУРА

1. Antunes E.F., Lobo A.O., Corat E.J., Trava-Airoldi V.J., Martin A.A., Verissimo C. Comparative study of first- and second-order Raman spectra of MWCNT at visible and infrared laser excitation // Carbon. 2006. V. 44. P. 2202–2211.
2. Begunova A.S, Yakovlev G.A., Kamalov R.V., Pankrushina E.A., Grokhovsky V. Raman spectroscopy of nanomaterials synthesized on the iron meteorites surfaces // Journal of Raman Spectroscopy. 2022. V. 53. P. 472–484.
3. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Saito R., Jorio A. Raman spectroscopy of carbon nanotubes // Physics Reports. 2005. V. 409. P. 47–99.
4. Kumar M., Ando Y. Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2010. V. 10 P. 3739–3758.
5. Thapliyal V., Alabdulkarim M.E., Whelan D.R., Mainali B., Maxwell J.L. A concise review of the Raman spectra of carbon allotropes // Diamond and Related Materials. 2022. V. 127. P. 109180.

АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ТИТАН- И ХРОМСОДЕРЖАЩИХ ФЛОГОПИТОВ ПРИ 1–7 ГПа И 373–1573 К

Бенделиани А.А.[1, 2], Еремин Н.Н.[1], Бобров А.В.[1, 2]

[1]Московский государственный университет, геологический факультет, Москва, Россия, a.bendeliani@outlook.com
[2]ГЕОХИ РАН, Москва, Россия

Состав флогопита по содержанию в нем примесных титана и хрома оказывается крайне информативным в приложении к петрогенезису метаморфических [Thu et al., 2016] и магматических [Arima, Edgar, 1981] пород и при обсуждении мантийного метасоматоза [Ferenc et al., 2016; Ventruti et al., 2020]. В то же время состав слюды контролируется не только сосуществующим минеральным парагенезисом [Sobolev et al., 2009], но и собственной кристаллохимией минерала. Ввиду широкого разнообразия природных и экспериментальных минеральных ассоциаций и, как следствие, широких вариаций состава флогопита по содержанию в нем как главных, так и примесных компонентов, данные по доминирующему механизму вхождения титана и хрома во флогопит остаются неоднозначными. Это привело к необходимости использовать теоретические модели определения наиболее предпочтительной схемы дефектообразования.

В работе проведено атомистическое моделирование восьми механизмов вхождения ионов Ti^{4+} и Cr^{3+} во флогопит (табл. 1) с использованием программы GULP (General Utility Lattice Program) [Gale, Rohl, 2003], в основу которой положен принцип минимизации структурной энергии кристалла с помощью полуэмпирических межатомных потенциалов. Для разработки модели силового поля флогопита в качестве стартового использовался набор потенциалов вида Морзе из работы [Pedone et al., 2006]. Для атомов кислорода, входящих в гидроксильные группы, дополнительно использовались потенциалы Морзе O-H с добавлением потенциала вида Букингема [Saul et al., 1985]. Для модельной структуры использована кристаллографическая информация из работы [Redhammer, Roth, 2002].

Моделирование дефектов осуществлено двумя способами, что позволило контролировать воспроизводимость и корректность результатов: (1) использовалась стандартная процедура расчета точечных дефектов методом двух вложенных сфер Мотта-Литтлтона [Mott, Littleton, 1938]; (2) проведено непосредственное моделирование ассоциата в центральных областях сверхъячеек модельной структуры флогопита со снятой нетрансляционной симметрией (пространственная группа *P*1) размерностей 4×2×2 (704 атома) и 6×3×3 (2376 атомов). При моделировании с помощью сверхъячеек расчеты комплексов дефектов проводились для нескольких топологически различных конфигураций дефектов, разнесенных друг от друга по пространству сверхъячейки на некоторое расстояние. Выбор топологических конфигураций основывался на подборе атомов с такими координатами, чтобы расстояние между ними было минимальным (от 3.2 до 5.5 Å). Результаты моделирования кристаллической структуры находятся в согласии с экспериментальными значениями параметров ячейки из работы [Redhammer, Roth, 2002] (погрешность

Таблица 1. Механизмы вхождения титана и хрома в структуру флогопита и соответствующие миналы

	Схема изоморфизма	Минал
Вхождение Ti^{4+} во флогопит		
1	$^{VI}(Mg^{2+}) + 2^{IV}(Si^{4+}) = {}^{VI}(Ti^{4+}) + 2^{IV}(Al^{3+})$	$K(Mg_2Ti)(Al_3Si)O_{10}(OH)_2$
2	$2^{VI}(Mg^{2+}) = {}^{VI}(Ti^{4+}) + {}^{VI}(\square)$	$K(Mg,Ti,\square)AlSi_3O_{10}(OH)_2$
3	$^{VI}(Mg^{2+}) + 2^{IV}(Al^{3+}) = {}^{VI}(\square) + 2^{IV}(Ti^{4+})$	$K_2(Mg_5,\square)Ti_2Si_6O_{20}(OH)_4$
4	$^{IV}(Si^{4+}) = {}^{IV}(Ti^{4+})$	$KMg_3AlTi_3O_{10}(OH)_2$
Вхождение Cr^{3+} во флогопит		
5	$^{VI}(Mg^{2+}) + {}^{IV}(Si^{4+}) = {}^{VI}(Cr^{3+}) + {}^{IV}(Al^{3+})$	$K(Mg_2,Cr)Al_2Si_2O_{10}(OH)_2$
6	$3^{VI}(Mg^{2+}) = 2^{VI}(Cr^{3+}) + {}^{VI}(\square)$	$K(Cr_2,\square)AlSi_3O_{10}(OH)_2$
7	$3^{VI}(Mg^{2+}) = {}^{VI}(Al^{3+}) + {}^{VI}(Cr^{3+}) + {}^{VI}(\square)$	$K(Al,Cr,\square)_2AlSi_3O_{10}(OH)_2$
8	$^{IV}(Al^{3+}) = {}^{IV}(Cr^{3+})$	$KMg_3CrSi_3O_{10}(OH)_2$

≤ 2.7%) и находятся в пределах оценок параметров сжимаемости из работы [Chheda et al., 2014 и ссылки в ней]. Вышеперечисленное позволило заключить, что выбранный набор потенциалов корректно воспроизводит как свойства крайних членов твердых растворов, так и структуры флогопитов с одним точечным дефектом. Это позволило применить согласованный набор потенциалов для моделирования структурных и термодинамических свойств серий твердых растворов с целью выявления наиболее энергетически предпочтительной схемы в диапазоне давлений 1–9 ГПа и температур 373–1573 К, а также определения изоморфной емкости флогопита по содержанию примесных Cr^{3+} и Ti^{4+}.

Анализ термодинамических свойств смешения, а также геометрии структуры рассматриваемых твердых растворов позволили выделить наиболее энергетически предпочтительные схемы.

При вхождении титана в структуру флогопита наиболее предпочтительной оказывается схема $^{VI}(Mg^{2+}) + 2^{IV}(Si^{4+}) = {}^{VI}(Ti^{4+}) + 2^{IV}(Al^{3+})$, для которой зафиксирована наибольшая изоморфная емкость и обнаруживается полная смесимость при относительно невысоких температурах во всем поле стабильности флогопита по давлению. Образование вакансии в октаэдрической позиции наиболее вероятно осуществляется по схеме $^{VI}(Mg^{2+}) + 2^{IV}(Al^{3+}) = {}^{VI}(\square) + 2^{IV}(Ti^{4+})$ при вхождении титана в тетраэдр. Механизм предполагает ограниченную смесимость, причем максимальная изоморфная емкость флогопита, наблюдаемая при 7 ГПа, практически идентична емкости его титанистого минала и составляет 22 мол. % Ti*Phl*. Такое замещение является энергетически более выгодным и позволяет накопиться титану в бóльших количествах в сравнении с замещением $2^{VI}(Mg^{2+}) = {}^{VI}(Ti^{4+}) + {}^{VI}(\square)$. Для твердого раствора $KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$–$K(Mg,Ti,\square)AlSi_3O_{10}(OH)_2$ *G–x* сечения демонстрируют полную несмесимость во всем диапазоне исследуемых *P–T* параметров. Из этого можно заключить возможность вхождения примеси по такому механизму лишь в микроконцентрациях, что обосновано минимальными энергиями дефектообразования. При этом такое замещение в значимых количествах вероятнее всего нереализуемо, на что указывает невыполнение правил аддитивности, правила Вегарда и Ретгерса, а также крайне высокие значения параметров Маргулеса и, как следствие, обнаруженная несмесимость. Простейшее изовалентное замещение $^{IV}(Si^{4+}) = {}^{IV}(Ti^{4+})$ энергетически уступает вышеописанному, несмотря на меньшие отклонения структурных параметров от аддитивности, и обнаруживает сильно ограниченную смесимость во всем рассматриваемом *P–T* диапазоне.

Согласно результатам проведенного моделирования, схемы $3^{VI}(Mg^{2+}) = {}^{VI}(Al^{3+}) + {}^{VI}(Cr^{3+}) + {}^{VI}(\square)$, демонстрирующая смесимость уже при комнатных условиях, и $^{VI}(Mg^{2+}) + {}^{IV}(Si^{4+}) = {}^{VI}(Cr^{3+}) + {}^{IV}(Al^{3+})$ с ограниченной смесимостью, оказываются наиболее энергетически предпочтительными. Для механизмов не обнаружены аномалии при изменении геометрии структуры, и твердые растворы характеризуются низкими значениями параметров Маргулеса и энтальпии смешения. При замещении $3^{VI}(Mg^{2+}) = 2^{VI}(Cr^{3+}) + {}^{VI}(\square)$ вхождение хрома во флогопит менее предпочтительно. Несмотря на отсутствие аномалий при изменении геометрии структуры, подчинению правилам аддитивности, а также обнаружению полной смесимости, энергетически этот механизм является наименее выгодным. Схема $^{IV}(Al^{3+}) = {}^{IV}(Cr^{3+})$, как упоминалось выше, является заведомо невыгодной в соответствии с теорией кристаллического поля, несмотря на крайне низкие значения энтальпии смешения.

Сравнивая особенности вхождения ионов Cr^{3+} и Ti^{4+} во флогопит по конкурирующим механизмам замещения, можно отметить, что образование хромистых твердых растворов требует меньших энергетических затрат.

Результаты атомистического моделирования не противоречат наблюдаемым в природе и в эксперименте закономерностям накопления примесей [Bendeliani et al., 2023] и позволили рассмотреть флогопит в качестве яркой иллюстрации наследования минералом признаков состава протолита по содержанию титана и хрома [Bendeliani et al., 2022].

Полученные результаты не способны дать однозначную оценку преобладающей роли того или иного механизма вхождения примеси в состав природного флогопита, однако позволили выявить конкурирующие отношения вакансионных и стехиометричных механизмов. Экспериментальный синтез и последующий рентгеноструктурный анализ высокотитанистых и высокохромистых флогопитов в различных по содержанию алюминия системах могут позволить более точно определить ведущую роль рассматриваемых изоморфных схем.

Источники финансирования: гранты РНФ № 21-17-00147 и РФФИ № 21-55-50011.

ЛИТЕРАТУРА

1. Arima M., Edgar A.D. Substitution mechanisms and solubility of titanium in phlogopites from rocks of probable mantle origin // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1981. V. 77. P. 288–295.
2. Bendeliani A.A., Bobrov A.V., Bindi L., Eremin N.N. Ti and Cr in high-pressure mica: Experimental study

and application to the mantle assemblages // Petrology. 2022. V. 30. Suppl. 1. P. S157–S173.
3. Bendeliani A.A., Eremin N.N., Bobrov A.V. Mechanisms and conditions of Ti and Cr incorporation in mantle phlogopite: the results of atomistic simulation // Physics and Chemistry of Minerals. 2023. V. 50. P. 8.
4. Chheda T.T., Mookherjee M., Mainprice D., dos Santos A.M., Molaison J.J., Chantel J., Manthilake G., Bassett W.A. Structure and elasticity of phlogopite under compression: Geophysical implications // Physics of the Earth and Planetary Interiors. 2014. V. 233. P. 1–12.
5. Ferenc S., Uher P., Spisiak J., Simonova V. Chromium- and nickel-rich micas and associated minerals in listvenite from the Muranska Zdychava, Slovakia: products of hydrothermal metasomatic transformation of ultrabasic rock // Journal of Geosciences. 2016. V. 61. P. 239–254.
6. Gale J.D., Rohl A.L. The General Utility Lattice Program (GULP) // Molecular Simulation. 2003. V. 29(5). P. 291–341.
7. Mott N.F., Littleton M.J. Conduction in polar crystals. I. Electrolytic conduction in solid salts // Transactions of the Faraday Society. 1938. V. 34. P. 485–499.
8. Pedone A., Malavasi G., Menziani M.C., Cormack A.N., Serge U. A new self-consistent empirical interatomic potential model for oxides, silicates, and silica-based glasses // Journal of Physical Chemistry. 2006. V. B 110. P. 11780–11795.
9. Redhammer G.J., Roth G. Single-crystal structure refinements and crystal chemistry of synthetic trioctahedral micas $KM_3(Al^{3+},Si^{4+})_4O_{10}(OH)_2$, where $M = Ni^{2+}$, Mg^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, or Al^{3+} // American Mineralogist. 2002. V. 87. P. 1464–1476.
10. Saul P., Catlow C.R.A. Theoretical studies of protons in sodium hydroxide // Philosophical Magazine. 1985. V. B 51(2). P. 107–117.
11. Sobolev N.V., Logvinova A.M., Efimova E.S. Syngenetic phlogopite inclusions in kimberlite-hosted diamonds: implications for role of volatiles in diamond formation // Russian Geology and Geophysics. 2009. V. 50. P. 1234–1248.
12. Thu Y.K., Win M.M., Enami M., Tsuboi M. Ti-rich biotite in spinel and quartz-bearing paragneiss and related rocks from the Mogok etamorphic belt, central Myanmar // Journal of Mineralogical and Petrological Sciences. 2016. V. 111. P. 270–283.
13. Ventruti G., Caggianelli A., Festa V., Langone A. Crystal chemistry of barian titanian phlogopite from a lamprophyre of the Gargano Promontory (Apulia, Southern Italy) // Minerals. 2020. V. 10. P. 766.

МОРФОЛОГИЯ МИНЕРАЛОВ КРЕМНЕЗЕМА В БОГАТЫХ SiO_2 КОМПОНЕНТАХ (SRC) В МЕТЕОРИТАХ SHINEJINST (H4) И СЕВЕРНЫЙ КОЛЧИМ (H3.4)

Берзин С.В.[1], Дугушкина К.А.[1], Панкрушина Е.А.[1], Пастухович А.Ю.[1], Гроховский В.И.[1], Чебыкин Н.С.[2], Дэмбэрэл С.[3]

[1]Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия, berzin@igg.uran.ru
[2]Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург, Россия
[3]Институт астрономии и геофизики МАН, Улан-Батор, Монголия

Богатые SiO_2 компоненты (SRC) являются редкими включениями в обыкновенных и реже углистых хондритах. SRC встречаются в виде хондр и их фрагментов, при этом они отличаются по валовому химическому и минеральному составу от преобладающих железо-магнезиальных хондр и матрицы хондритов. SRC содержат минералы кремнезема (кварц, тридимит, кристобалит), низкокальциевый пироксен (энстатит или клиноэнстатит), высококальциевый пироксен, кислое стекло, реже оливин, полевой шпат и др. минералы.

Как отмечали многие исследователи [Brigham et al., 1986; Yamaguchi et al., 2019; и др.], валовый состав хондр, в которых найдены полиморфные модификации SiO_2, свидетельствует о невозможности кристаллизации в них минералов кремнезема. Высказывались различные гипотезы образования богатых кремнеземом компонентов: фракционная конденсация [Brigham et al., 1986; и др.]; фракционная кристаллизация в родительском теле с высвобождением SiO_2 при импактных событиях [Ruzicka et al., 1995]; окисление металлов, обогащенных Si [Brandstatter and Kurat, 1985]; фракционная конденсация с последующей переплавкой обогащенных кремнезёмом предшественников [Hezel et al., 2006].

Изучение метеоритов, в т.ч. изучение локальной ориентации кристаллических решеток SRC, проводилось в ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН (Екатеринбург) с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM 6390LV и Tescan MIRA LMS, оснащенных ЭДС приставкой EDS X-max 80 и ДОЭ (EBSD) приставкой NordlysNano. Состав минералов изучен при помощи электронно-зондового микроанализатора (EPMA) Cameca SX-100. Определения полиморфных модификаций кремнезема (кварц, тридимит, кристобалит) и низкокальциевого пироксена (энстатит, клиноэнстатит) проводились при помощи рамановского спектрометра Horiba LabRam HR800 Evolution, оборудованного микроскопом Olympus BX-FM, дифракционной решеткой 600 шт/мм и охлаждаемым CCD-детектором. Спектры возбуждались He-Ne- и Ar-лазером (длина волны 633 и 514 нм соответственно, мощность ~2 мВт за объективом); объективы Olympus 100X и 50X (NA = 0.9 и 0.7) с пространственным разрешением 1-3 мкм.

Для изучения морфологии минеральных индивидов в SRC методом EBSD нами было выбрано включение SRC-01 размером 100×150 мкм, представляющее особый интерес, поскольку в энстатите наблюдаются цепочки округлых включений кристобалита.

Результаты ДОЭ картирования показывают, что округлые индивиды кристобалита в цепочке включений имеют одинаковую ориентировку. Можно сделать вывод, что данные цепочки включений являются фрагментами двух скелетных кристаллов, захваченных энстатитом при его кристаллизации. Округлая форма включений, вероятно, является результатом растворения кристаллов кристобалита в расплавной капле хондры. Одно обособленное включение сложено двумя минеральными индивидами с прямолинейной границей между ними с разориентировкой не более 13°. Вероятнее всего, это субиндивиды одного расщепленного кристалла.

Таким образом, нами предварительно установлен в SRC скелетный частично растворенный кристалл кристобалита, захваченный в процессе роста кристаллом энстатита. Явление скелетного роста кристаллов кристобалита может свидетельствовать о его формировании в условиях пересыщения среды кристаллизации кремнеземом. Это также косвенно может указывать на кристаллизацию кристобалита за пределами хондр, ввиду недосыщенности кремнеземом последних. Округлая форма многих зерен кристобалита и тридимита в SRC, вероятно, связана с процессом растворения, что в свою очередь может свидетельствовать о том, что минеральные фазы SiO_2 не кристаллизовались из расплава, а являются твердыми предшественниками, захваченными каплями расплава и претерпевшими частичное растворение. Полученные нами данные накладывают ограничения на модели формирования богатых кремнеземом компонентов.

Авторы благодарят за поддержку Министерство науки и высшего образования РФ в рамках Програм-

мы развития УрФУ в соответствии с программой «Приоритет-2030».

ЛИТЕРАТУРА

1. Brandstatter F., Kurat G. On the occurrence of silica in ordinary chondrites // Meteoritics. 1985. V. 20. P. 615–615.
2. Brigham C.A., Murrell M.T., Yabuki H., Ouyang Z., El Goresy A. Silica-bearing chondrules and clasts in ordinary chondrites // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1986. V. 50. P. 1655–1666.
3. Hezel D.C., Palme H., Nasdala L., Brenker F.E. Origin of SiO_2-rich components in ordinary chondrites // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2006. V. 70. P. 1548–1564.
4. Ruzicka A., Kring D.A., Hill D.H., Boynton W.V., Clayton R.N., Mayeda T.K. Silica-rich orthopyroxenite in the Bovedy chondrite // Meteoritics. 1995. V. 30. P. 57–70.
5. Yamaguchi A., Kimura M., Barrat J.-A., Greenwood R. Compositional diversity of ordinary chondrites inferred from petrology, bulk chemical, and oxygen isotopic compositions of the lowest FeO ordinary chondrite, Yamato 982717 // Meteoritics and Planetary Sciences. 2019. V. 54. P. 1919–1929.

АНИЗОТРОПИЯ ТЕРМИЧЕСКИХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ МИНЕРАЛОВ ГРУПП ЛЮДВИГИТА, ВАРВИКИТА И ПИНАКИОЛИТА КАК ПРОТОТИПОВ НОВЫХ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Бирюков Я.П.[1], Зиннатуллин А.Л.[2], Бубнова Р.С.[1], Филатов С.К.[3]

[1]Институт химии силикатов им.И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН), Санкт-Петербург, Россия, y.p.biryukov@gmail.com
[2]Казанский (Приволжский) федеральный университет, Институт физики, Казань, Россия, almaz.zinnatullin@gmail.com
[3]Санкт-Петербургский государственный университет, Институт наук о Земле, Санкт-Петербург, Россия, filatov.stanislav@gmail.com

На протяжении многих веков минералы либо непосредственно используются, либо являются прототипами синтетических материалов, находящих свое широкое применение в повседневной жизни и связанной с ней промышленностью, что нашло отражение в развитии междисциплинарного подхода «от минералов к материалам». Особенно интересными являются случаи исследования минералов, не имеющих на настоящий момент синтетических аналогов. Бораты переходных металлов применяются в различных областях, таких как магниты, микроэлектроника, микро- и нано-магнетоэлектроника, вычислительная техника, приборостроение, запись и хранение данных на магнитных носителях, медицина и других.

В настоящей работе представлены результаты всестороннего комплексного исследования оксоборатов переходных металлов групп людвигита (ромб. синг., пр. гр. *Pbam*) [вонсенит $Fe^{2+}_2Fe^{3+}(BO_3)O_2$, людвигит $(Mg,Fe^{2+})_2Fe^{3+}(BO_3)O_2$, азопроит $(Mg,Fe^{2+})_2(Fe^{3+},Ti,Mg)(BO_3)O_2$], варвикита (ромб. синг., пр. гр. *Pnam*) [варвикит $(Mg,Fe^{2+})(Ti,Fe,Al)(BO_3)O$] и пинакиолита (мон. синг., пр. гр. *P*2/*m*) [халсит $(Fe^{2+},Mg)_2(Fe^{3+},Sn)(BO_3)O_2$], а именно – химического состава, кристаллической структуры и протекающих с изменением температуры ряда физико-химических процессов, таких как фазовые переходы 1 и 2 рода (магнитные), окисление $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ и их влияние на термическое поведение и расширение данных минералов.

Для решения данной проблемы был применен успешно апробированный авторами подход, заключающийся в привлечении и сопоставлении данных взаимодополняющих низко- и высокотемпературных *in situ* методов: порошковой и монокристальной рентгеновской дифракции, мёссбауэровской спектроскопии, магнитометрии и термического анализа. Магнитные и термические свойства трактованы в рамках фундаментальных зависимостей «состав–структура–свойства».

В ходе таких исследований были получены как фундаментальные, так и практически значимые новые результаты. Было установлено, что среди исследуемых боратов вонсенит и халсит демонстрируют очень сложное магнитное поведение с температурой – выявлены каскады магнитных переходов, протекающие в различных магнитных подрешетках, и определены критические температуры [Biryukov et al., 2021]. По данным терморентгенографии, эти переходы сопровождаются аномалиями в зависимостях параметров элементарной ячейки и скачкообразным изменением коэффициентов термического расширения оксоборатов вблизи критических температур. До температур 120 K оба оксобората демонстрируют отрицательное (NTE) и близкое к нулевому (LTE) линейное и объемное термическое расширение. В варвиките области с NTE и LTE обнаружены с температур ≥270 K.

Анизотропия термического расширения минералов, помимо традиционного «катионоцентрированного» подхода, впервые была рассмотрена со стороны вклада оксоцентрированных полиэдров, которые образуют различные последовательности цепей и слоев в структурах боратов. Например, в структуре вонсенита, азопроита и людвигита двойные цепи, сложенные полиэдрами $[OM_4]^{n+}$ и $[OM_5]^{n+}$, расположены практически перпендикулярно друг другу, обуславливая слабую степень анизотропии расширения. В халсите слои из полиэдров $[OM_4]^{n+}$ и $[OM_5]^{n+}$ чередуются друг с другом, обуславливая высокую степень анизотропии расширения в направлении, перпендикулярном этим слоям. В варвиките обнаруживаются изолированные цепи из тетраэдров $[OM_4]^{n+}$, вдоль направления протяжённости которых термическое расширение максимально.

Такие магнитные и термические свойства зависят не только от структурных особенностей, но и от химического состава, и, в свою очередь, могут быть управляемыми посредством изменения температуры,

что открывает перспективы для разработки магнитострикционных материалов на их основе, более того, синтетических аналогов железосодержащего халсита на настоящий момент неизвестно. Таким образом, химический состав и структурные особенности изученных оксоборатов могут стать основой для поиска, синтеза и разработки новых магнитных материалов для различных приложений.

Работа поддержана грантом РНФ № 22-77-00038.

ЛИТЕРАТУРА

1. Biryukov Y.P., Zinnatullin A.L., Cherosov M.A., Shablinskii A.P., Yusupov R.V., Bubnova R.S., Vagizov F.G., Filatov S.K., Avdontceva M.S., Pekov I.V. Low-temperature investigation of natural iron-rich oxoborates vonsenite and hulsite: thermal deformations of crystal structure, strong negative thermal expansion and cascades of magnetic transitions // Acta Cryst. B. 2021. V. 77. P. 1021–1034.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НОВЫХ Ba-Lu БОРАТОВ-ЛЮМИНОФОРОВ, АКТИВИРОВАННЫХ Eu^{3+}

Бирюков Я.П.[1], Бубнова Р.С.[1], Поволоцкий А.В.[2], Филатов С.К.[3]

[1]Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН), Санкт-Петербург, Россия, y.p.biryukov@gmail.com
[2]Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, Россия, apov@inbox.ru
[3]Санкт-Петербургский государственный университет, Институт наук о Земле, Санкт-Петербург, Россия, filatov.stanislav@gmail.com

В настоящее время люминофоры-бораты, активированные редкоземельными элементами (*REE*), демонстрируют превосходные оптические свойства, в частности, многие из них находят свое применение в светодиодах белого свечения (WLED) и дисплеях. Особый интерес представляет поиск и разработка новых люминофоров красного цвета свечения, поскольку на настоящий момент коммерческие обладают рядом недостатков, таких как низкая световая отдача и термостойкость, высокотоксичный и дорогостоящий синтез и некоторые другие. В этой связи поиск новых красноизлучающих люминофоров является актуальной задачей. В последних работах отмечается повышенный интерес к системе $BaO–REE_2O_3–B_2O_3$, некоторые двойные бораты которой, активированные редкоземельными ионами (Ce^{3+}, Tb^{3+}, Eu^{3+}), проявляют хорошие люминесцентные свойства, в том числе используются как коммерческие красные, зеленые и синие (RGB) люминофоры в светодиодах белого свечения.

В системе $BaO–Lu_2O_3–B_2O_3$ авторами обнаружены и синтезированы методами кристаллизации из охлажденного расплава и твердофазного многоступенчатого синтеза два новых бората, моноклинный нового структурного типа $Ba_6Lu_5B_9O_{27}$ и кубический $Ba_3Lu_2B_6O_{15}$, исследованы термические свойства обоих боратов [Biryukov et al., 2019]. Также впервые синтезированы и исследованы люминесцентные свойства твёрдых растворов $Ba_3(Lu_{1–x}Eu_x)_2B_6O_{15}$ ($x = 0.01–0.375$), $Ba_6(Lu_{1–x}Eu_x)_5B_9O_{27}$ ($x = 0.02–0.2$) и $Ba_3(Lu_{1–x}Eu_x)B_9O_{18}$ ($x = 0–0.85$).

В настоящей работе ключевым являлся подход, заключающийся в изучении структурных особенностей и оптических свойств по данным монокристальной и порошковой рентгеновской дифракции, оптической спектроскопии и измерении люминесцентных свойств с последующей корреляцией между данными этих методов. Данный подход успешно апробирован на исследованных авторами люминофорах $Ba_3(Lu_{1–x}Eu_x)_2B_6O_{15}$ ($x = 0.01–0.375$) [Kolesnikov et al., 2021], $Ba_6(Lu_{1–x}Eu_x)_5B_9O_{27}$ ($x = 0.02–0.2$) [Bubnova et al., 2022] и $Ba_3(Lu_{1–x}Eu_x)B_9O_{18}$ ($x = 0–0.85$), различающихся в том числе количеством неэквивалентных катионных позиций Lu, пригодных для замещения $Lu^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$.

Для люминофоров $Ba_3Lu_{1–x}Eu_xB_9O_{18}$ ($x = 0–0.85$), в которых количество таких позиций равно 1 ($n = 1$), было выявлено концентрационное тушение люминесценции для образцов $0.4 \le x \le 0.85$, что обусловлено сокращением расстояний между активными центрами и увеличением вероятности безызлучательного переноса энергии между ними. В случае твердых растворов $Ba_3(Lu_{1–x}Eu_x)_2B_6O_{15}$ ($x = 0.01–0.375$) ($n = 2$) на графике зависимости кубического параметра ячейки от концентрации обнаруживается точка излома при $x(Eu^{3+}) = 0.2$, что, по результатам уточнения структур по порошкам методом Ритвельда, связано с тем фактом, что в первую очередь ионы Eu^{3+} заселяют большую позицию Lu1, а после достижения концентрации 0.18 – меньшую позицию Lu2. На люминесцентных свойствах же данное явление проявляется так, что тушение люминесценции наблюдается для образцов с концентрацией Eu^{3+} выше 0.18. В люминофорах $Ba_6(Lu_{1–x}Eu_x)_5B_9O_{27}$ ($x = 0.02–0.2$) ($n = 3$) изоморфное замещение $Eu^{3+} \rightarrow Lu^{3+}$ происходит также в определенной последовательности, что оказывает влияние на тушение люминесценции. В первую очередь ионы Eu^{3+} замещают Lu^{3+} в крупных, наиболее подходящих для них полиэдрах [$Lu2O_6$] и очень незначительно в [$Lu3O_6$], при достижении концентрации $x = 0.14$ – в самых маленьких полиэдрах [$Lu1O_6$]. После достижения данной концентрации происходит концентрационное тушение люминесценции.

На основании исследования этой репрезентативной выборки установлено, что если соединения матрицы люминофора содержат несколько систем структурно-эквивалентных катионных позиций, пригодных для иона-активатора, заполнение этих позиций ионами-активаторами будет происходить последовательно, если позиции различаются по размеру полиэдров (объем, средняя длина связи, пр.), что влияет на концентрационное тушение.

Работа поддержана Стипендией Президента РФ [СП-408.2022.3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Biryukov Y.P., Bubnova R.S., Filatov S.K. Synthesis, crystal structures and thermal expansion of novel lutetium-barium borates // Acta Cryst. A. 2019. V. 75. e267.
2. Bubnova R.S., Povolotskiy A.V., Biryukov Y.P., Kolesnikov I.E., Volkov S.N., Filatov S.K. Cation sites occupation and luminescence of novel red-emitting phosphors $Ba_6(Lu_{1-x}Eu_x)_5B_9O_{27}$ (x = 0.02-0.2) // Ceramics International. 2022. V. 48(11). P. 15966–15974.
3. Kolesnikov I.E., Bubnova R.S., Povolotskiy A.V., Biryukov Y.P., Povolotckaia A.V., Shorets O.Yu., Filatov S.K. Europium-activated phosphor $Ba_3Lu_2B_6O_{15}$: influence of isomorphic substitution on photoluminescence properties // Ceramics International. 2021. V. 47(6). P. 8030–8034.

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ОРТОФОСФАТА ЛАНТАНА С ОДНО- И ДВУХПОДРЕШЕТОЧНЫМИ ГЕТЕРОВАЛЕНТНЫМИ ЗАМЕЩЕНИЯМИ

Богданова Л.И.[1, 2], Михайловская З.А.[1, 2], Щапова Ю.В.[1, 2]

[1]Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург, Россия
[2]Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

Фосфаты редкоземельных элементов (РЗЭ) характеризуются высокой механической прочностью, термической и химической стабильностью, перспективными люминесцентными свойствами. Термические, электропроводящие и люминесцентные свойства могут существенно изменяться при изменении количества вакансий или структурных позиций за счет одно- и двухподрешеточных замещений (в одной подрешетке La^{3+} и в двух подрешетках La^{3+} и P^{5+}, соответственно), что может расширить применение подобных материалов в оптоэлектронике, лазерной технике, фотокатализе, в качестве температурных сенсоров, альтернативных источников энергии [Ait-Mellal et al., 2022; Wang et al., 2015].

В данной работе с помощью методики соосаждения из твердого раствора были синтезированы две серии образцов: (1) $La_{1-2x}Me1_xMe2_xPO_4$, где Me1=Pb, Me2=Zr, x=0.05, 0.10; (2) $La_{1-x}Me1_xP_{1-x}Me2_xO_4$, где Me1=Pb, Me2=S, Mo, x=0.05. Компенсация заряда осуществляется по гетеровалентному механизму в одной подрешетке $2La^{3+} = Zr^{4+} + Pb^{2+}$ (серия 1) и в двух подрешетках $La^{3+} = Pb^{2+}$, $P^{5+} = Zr^{4+}$ (серия 2). В качестве стартовых материалов использовались La_2O_3, $Pb(NO_3)_3{\cdot}nH_2O$, $ZrO(NO_3)_2{\cdot}nH_2O$, $(NH_4)H_2PO_4$, $(NH_4)HSO_4$, $(NH_4)_6Mo_7O_{42}{\cdot}nH_2O$. Осажденный полупродукт сушили и отжигали при температурах 500, 800, 1000 °C. Аттестация структуры и свойств продуктов синтеза проводилась методами рентгеновской порошковой дифракции (XRD-7000, излучение Cu $K_{\alpha1}$) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР) (спектрометр Horiba LabRam HR800 Evolution, возбуждение 633 нм).

Рентгеновская дифракция порошков показала, что при повышении температуры отжига осуществляется переход водных фосфатов в соединения со структурой монацита (пр. гр. $P2_1/n$) (рис. 1). Постоянная решетки синтезированных образцов серии 1 увеличивается по сравнению с $LaPO_4$, что позволяет предполагать эффект отрицательного химического давления от совместного допирования Pb^{2+} (ионный радиус r = 1.35 Å) и Zr^{4+} (r = 0.89 Å). Сохранение структуры монацита при $x \leq 0.10$ является, вероятно, следствием стабилизирующей роли свинца, что было показано ранее в литературе [Kitamura et al., 2015].

Спектры КР (рис. 2) соответствуют моноклинной структуре монацита [Silva et al., 2006]. Положение колебательных мод соединения $La_{0.9}Pb_{0.05}Zr_{0.05}PO_4$ в сравнении с таковым для $LaPO_4$ приведено в табл. 1. Подрешетка PO_4 характеризуется колебаниями ν_i, i=1-4, соответствующими невзаимодействующим тетраэдрам PO_4. Решеточные колебания наблюдаются при волновых числах ниже ~ 450 $см^{-1}$.

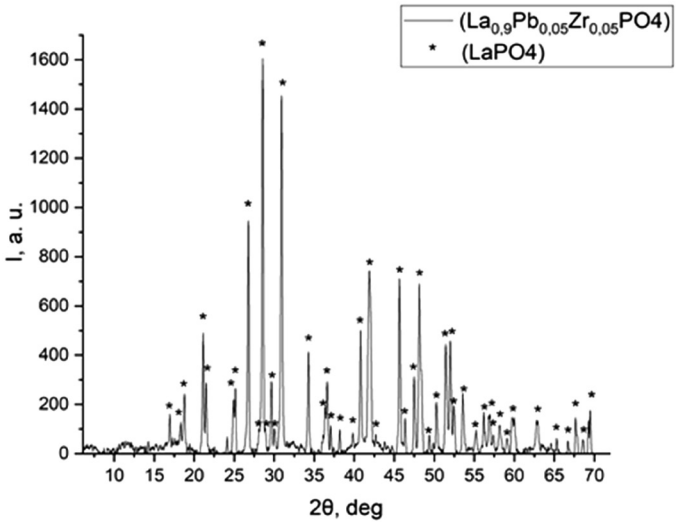


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма $La_{0.9}Pb_{0.05}Zr_{0.05}PO_4$, отожженного при 1000 °C

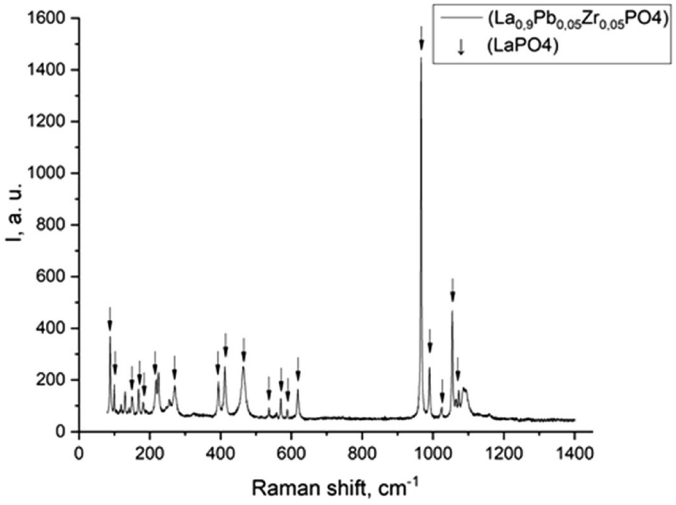


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния $La_{0.9}Pb_{0.05}Zr_{0.05}PO_4$ после отжига при 1000 °C

Таблица 1. Экспериментальные частоты КР ($см^{-1}$) моноклинных ортофосфатов $La_{0.9}Pb_{0.05}Zr_{0.05}PO_4$ и $LaPO_4$

Me: Pb, Zr	La[4]	Симметрия	Колебание
88	90	B_g	Lattice
99	100	A_g	Lattice
119			
130			
146			
151	151	A_g	Lattice
	157	B_g	Lattice
169	170	B_g	Lattice
182	184	A_g	Lattice
218	219	Ag/Bg	Lattice
224	226	Ag/Bg	Lattice
254	258	A_g	Lattice
271	275	A_g	Lattice
395	396	Ag/Bg	Lattice
412	413	Ag/Bg	Lattice
466	466	Ag/Bg	ν_2
537	534	–	–
558			
570	567	–	–
588	587	–	–
618	620	Ag/Bg	ν_4
966	968	Ag/Bg	ν_1
990	987	–	–
1024	1021	–	–
1055	1054	Ag/Bg	ν_3
1064			
1072	1070	–	–
1093			
1094			

Таким образом, по данным рентгеновской дифракции и КР спектроскопии полученный материал соответствует структуре монацита. Для установления термической стабильности вещества необходимо провести дополнительный отжиг при более высоких температурах. В дальнейшем предполагается проведение исследований полученных материалов методами фото- и катодолюминесцентной спектроскопии.

Измерения выполнены в рамках Госзадания ИГГ УрО РАН, тема № АААА-А19-119071090011-6 с использованием оборудования ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН, дооснащение и комплексное развитие ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН осуществляется при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Соглашение № 075-15-2021-680.

ЛИТЕРАТУРА

1. AitMellal O., Oufni L., Messous M.Y., Rostas A.M., Galca A.C., Toma V., Matei E., Secu M. The influence of Zr^{4+} doping on the structural and photoluminescence properties of $LaPO_4:Ce^{3+}/Mn^{2+}$ phosphors // Journal of Luminescence. 2022. V. 251. P. 119226.
2. Kitamura N., Tamai Y., Ishida N., Idemoto Y. Effect of Pb Substitution on Electrical Conduction and Sinterability of $LaPO_4$-Based Protonic Conductor // Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy. 2020. V. 67. P. 391–395.
3. Silva E.N., Ayala A., Guedes I., Paschoal W., Moreira R., Loong C.-K., Boatner L. Vibrational Spectra of Monazite-Type Rare-Earth Orthophosphates // Optical Materials. 2006. V. 29. P. 224–230.
4. Wang K., Yao W., Teng F., Zhu Y. Photocatalytic activity enhancement of $LaPO_4$ via surface oxygen vacancies // RSC Advances. 2015. V. 5. P. 56711–56716.

СТРУКТУРА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ СВЕТЛОЙ ЛИТОЛОГИИ МЕТЕОРИТА ЧЕЛЯБИНСК

Брусницына Е.В.[1], Муфтахетдинова Р.Ф.[1], Яковлев Г.А.[1, 2], Гроховский В.И.[1]

[1]Уральский Федеральный Университет, Екатеринбург, Россия, jeka_bru@list.ru
[2]Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Метеорит Челябинск LL5 S4 W0 – обыкновенный хондрит, вещество, которого состоит из нескольких визуально различимых структурных зон – литологий: светлой, темной и ударно-расплавной [Badyukov et al., 2015; Galimov et al., 2013; Grokhovsky et al., 2014]. Такие зоны наблюдаются как в мелких индивидуальных фрагментах, так и сосуществуют в массивных образцах из озера Чебаркуль. Наличие подобных зон свидетельствует о том, что в космической истории родительского тела происходили ударные события, возможно ставшие причиной частичного или полного переплава исходной структуры. Фрагменты со светлой литологией подверглись незначительным деформациям и нагреву и в большей степени соответствуют первоначальному веществу родительского тела.

В данной работе исследовались восемь фрагментов из светлой литологии метеорита Челябинск. После распила поверхность образцов готовилась по стандартной металлографической методике. В качестве травителя использовался 2 %-ный раствор азотной кислоты в спирте. Микроструктура металлических частиц исследовалась с помощью оптического инвертированного микроскопа Zeiss Axiovert 40 MAT и электронного микроскопа FE-SEM ∑IGMA VP с приставкой EDS.

Минеральный состав металлических частиц светлой литологии метеорита Челябинск характерен для обыкновенных хондритов и представлен камаситом α-Fe(Ni, Co) и тэнитом γ-Fe(Ni, Co). Однако частицы со структурой зонального тэнита, так называемым «М-профилем», практически отсутствуют. По структурному составу исследуемые образцы были разделены на три группы (A, B и C): 1) A1 – фрагмент с неизмененной структурой металлических частиц; 2) B1 и B2 – фрагменты со структурой металлических частиц похожей на зональную; 3) C1, C2, C3, C4 и C5 – фрагменты, в которых не обнаружены металлические частицы со структурой зонального тэнита, присутствуют мартенситоподобные структуры.

Структура металла фрагмента A1 характерна для обыкновенных хондритов и не демонстрирует каких-либо структурных изменений. В данном образце присутствуют зональные высоконикелевые частицы с областями тетратэнита (γ’) и облачной зоной (γ’ + α). В этом же фрагменте ранее была обнаружена уникальная металлическая частица, содержащая минерал хаксонит и имеющая в центральной части структуру игольчатого мартенсита, которая формируется в земных железоникелевых сплавах и содержит углерод [Grokhovsky et al., 2015; Brusnitsyna et al., 2018].

Во фрагментах второй группы присутствуют металлические частицы, которые при исследовании в оптическом микроскопе имеют схожее строение с зональным тэнитом. После травления наблюдаются темный центр и светлая каемка. При изучении данных частиц при более высоком разрешении с использованием электронного микроскопа в центральной части выявляется мелкозернистая структура плессита (α + γ) с размером зерна несколько сотен нанометров. Структура облачной зоны и тетратэнит в таких частицах отсутствуют. Содержание Ni по краям варьирует от 45 до 50 вес. %, в центральной части – от 30 до 40 вес. %. Линейное картирование показывает небольшой градиент по Ni, М-профиль отсутствует. В частицах камасита фрагмента B1 были обнаружены линии Неймана, которые указывают на ударно-индуцированную деформацию камасита. Также встречаются частицы камасита, в которых наблюдается рост новых зерен α-фазы с вытянутой столбчатой структурой.

Металлографические исследования фрагментов третьей группы не выявили наличие металлических высоконикелевых частиц с зональным строением. Все фрагменты этой группы содержат различные по морфологии мартенситоподобные структуры, которые можно разделить на два типа: 1) игольчатые, расположенные по краю зерна вокруг плессита и 2) игольчатые в центральной части зерна и зарождающиеся на включениях троилита (FeS). Структуры 1-го типа обнаружены во фрагментах C2 и C3, 2-го типа – в C1, C4 и C5. Также для всех фрагментов этой группы характерны частицы рекристаллизованного металла со структурой поликристаллического камасита. Кроме того, во фрагменте C5 имеется несколько металлических частиц с двойниками роста в γ-фазе. Содержание Ni в таких однородных частицах тэнита составляет 35–39 мас. %. Двойники роста обычно

выглядят как широкие полосы, ограниченные параллельными линиями, связанными с когерентными плоскостями {111}. Иногда эти микромасштабные двойники не связаны с границами зерен. Подобные двойники наблюдаются во многих ГЦК-сплавах, а также в аустенитных сталях после длительного отжига [Шредер и Роуз, 1972].

Ранее эксперименты по тепловому воздействию на метеорит Сеймчан показали, что облачная зона в тэните исчезает при нагреве до температуры 700 °C [Brusnitsyna et al., 2020]. При этой же температуре наблюдалась рекристаллизация в камасите. Вероятно, и гомогенизация тэнита с образованием двойников может происходить при температурах выше 700 °C. Сопоставляя данные, полученные при нагреве образцов из метеорита Сеймчан и исследованной структуры металлических частиц метеорита Челябинск, можно сделать вывод о том, что некоторая часть вещества светлой литологии хондрита была нагрета до температуры 700 °C, при этом часть метеорита не претерпела изменений.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития УрФУ в соответствии с программой «Приоритет-2030». Е.В. Брусницына благодарит за поддержку Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, проект № FEUZ-2023-0014.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шредер А., Роуз А. Металлография железа. Том II. «Структура сталей» (с атласом микрофотографий). Перев. с англ. М.: Металлургия, 1972. 478 с.
2. 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. V. 23. P. 103–115.
3. Brusnitsyna E.V., Badekha K.A., Grokhovsky V.I., Muftakhetdinova R.F. Martensite morphology in different types of meteorites // Meteoritics & Planetary Science. 2018. V. 53. P. 6290.
4. Brusnitsyna E.V., Muftakhetdinova R.F., Yakovlev G.A., Tyutrina T.V., Grokhovsky V.I. Annealing of the Seymchan meteorite at the temperature of 700 °C // AIP Conference Proceedings. 2020. V. 2313.
5. 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 // Geochemiya. 2013. V. 51. P. 522–539.
6. Grokhovsky V.I., Brusnitsyna E.V., Yakovlev G.A. Haxonite in Chelyabinsk LL5 meteorite // Meteoritics & Planetary Science. 2015. V. 50. P. 5272.
7. Grokhovsky V.I., Kohout T., Gritsevich M., Koneva E.V. Physical properties, structure and fracturing of the Chelyabinsk LL5 meteorite body // Meteoritics & Planetary Science. 2014. V. 49. P. 5364.

ТЕРМОКРИСТАЛЛОХИМИЯ МИНЕРАЛОВ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Бубнова Р.С.[1], Филатов С.К.[2]

[1]Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия, rimma_bubnova@mail.ru
[2]Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия, filatovstanislav@gmail.com

«Прежде всего успеха в направлении более глубокого понимания связи физических явлений в кристаллах с их структурою следует ожидать от изучения явления термического расширения» [Фёдоров, 1910]. Прошедшее столетие подтвердило предвидение гениального ученого. Действительно, термическое расширение, как одно из основных и вездесущих физических свойств веществ, предоставляет широкие возможности анализа «химический состав – кристаллическая структура – физические и химические свойства» веществ. Что же послужило причиной безошибочного выделения термического расширения из физических свойств кристаллов для выявления его связи с атомным строением последних? Скалярный (ненаправленный) характер воздействия температуры позволяет кристаллу раскрывать в термическом расширении свое атомно-молекулярное строение. Именно скалярность термического воздействия, наряду с тем обстоятельством, что температура является легко измеряемым и без труда регулируемым параметром, позволила Е.С. Фёдорову сделать свое предсказание. И сейчас, после многочисленных исследований кристаллических веществ остается лишь восхищаться предвидением гения.

Поскольку сжимаемость вещества конечна, то атомы при тепловых колебаниях сближаются друг с другом труднее, чем расходятся; потенциальная энергия $E(r)$ взаимодействия двух атомов изменяется асимметрично в зависимости от межатомного расстояния r. Вследствие *ангармоничности колебаний* расстояние между колеблющимися атомами увеличивается по сравнению с расстоянием между атомами, находящимися в состоянии покоя. Иными словами, при повышении температуры происходит увеличение межатомных расстояний – *термическое расширение*. Оно проявляется тем сильнее, чем более асимметричной является кривая $E(r)$ и чем больше амплитуды колебаний атомов.

В докладе учение о термическом расширении излагается в соответствии с [Филатов, 1990; 2011]. Количественный учет усилий связи позволяет оценить тепловое расширение: на основании результатов структурных исследований, выполненных при высоких температурах, Р. Хейзен и Л. Фингер обобщили зависимость объемного расширения координационных полиэдров от поллинговской прочности связи [Hazen, Finger, 1982]. Однако с этих позиций необъяснимым было отрицательное термическое расширение, возникновение которого проясняется с позиций сдвиговых деформаций кристаллов и преобразованиях структуры при полиморфных превращениях [Филатов, 1990; Филатов и др., 2018].

Примеры терморентгендифракционных съемок выполнены в Ресурсном Центре «Рентгенодифракционные методы исследования» Научного Парка СПбГУ.

Работа поддержана грантом РНФ № 22-13-00317.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фёдоров Е.С. Сокращенный курс кристаллографии. СПб.: Экон. типо-литогр., 1910. 276 с.
2. Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия. Л.: Недра, 1990. 288 с.
3. Филатов С.К. Обобщенная концепция повышения симметрии кристаллов с ростом температуры // Кристаллография. 2011. Т. 56. С. 1019–1028.
4. Филатов С.К., Кривовичев С.В., Бубнова Р.С. Общая кристаллохимия. СПб.: изд-во СПбГУ, 2018. 276 с.
5. Hazen R.M., Finger L.W. Comparative Crystal Chemistry. New York: J. Wiley & Sons, 1982. 231 p.

ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВЫЙ МИКРОАНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК МИКРОННОЙ ТОЛЩИНЫ: МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ (НА ПРИМЕРЕ ПЛЕНКИ $MgAl_2O_4$ НА SiO_2)

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

Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Поверхностные слои минеральных и синтетических материалов могут существенно отличаться от объема по составу, структуре и свойствам. Анализ пленочных покрытий, нанесенных на подложки, и модифицированных поверхностей – неотъемлемая часть современного материаловедения, позволяющая получать информацию о факторах, определяющих их физико-химические свойства; модификация приповерхностных слоев новых материалов является одним из инструментов управления их функциональными свойствами [Погребняк и др., 2018]; анализ поверхности минеральных объектов важен при реконструкции экологической и палеоэкологической обстановки [Schindler, Singer, 2017]. Пленочные покрытия и модифицированные слои могут быть неоднородными (дискретными) по толщине, составу и структуре, что требует применения локальных методов микроанализа. Определение химического состава микронных пленок методом электронно-зондового анализа (ЭЗМА) является нетривиальной методической задачей. Актуальной остается разработка локальных методов определения состава пленочных покрытий.

Цель работы – отработка методических приемов анализа основного и микропримесного состава пленок сложных оксидов на подложках с использованием ЭЗМА Cameca SX100. Исследования выполнены на примере тестовых пленок магний-алюминиевой шпинели микронной толщины, нанесенных фрагментарно методом ВЧ-магнетронного распыления [Gavrilov et al., 2011] на подложку кварцевого стекла (толщина фрагментов покрытия – 1.0±0.05 и 3.0±0.13 мкм; рис. 1); пленки предоставлены Каменецких А.С. (ИЭФ УрО РАН, Екатеринбург).

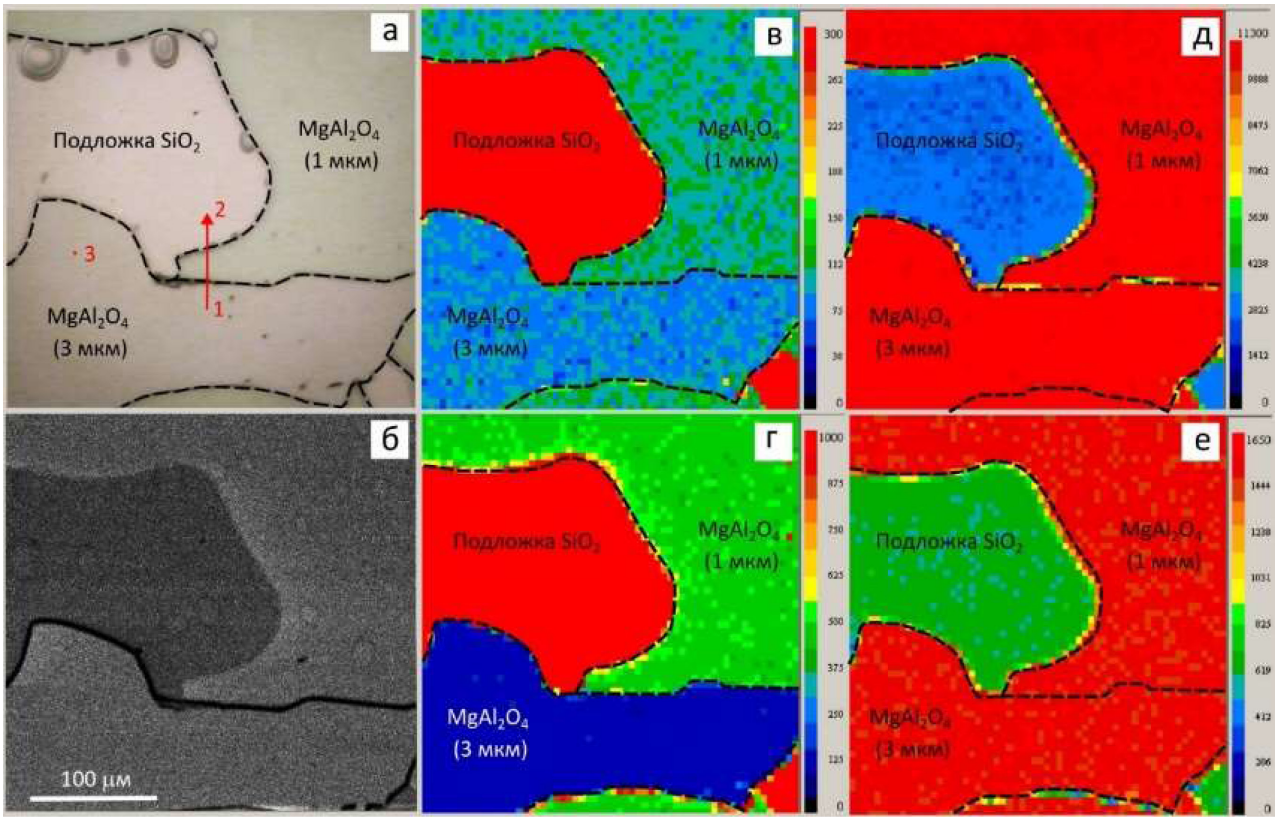


Рис. 1. Оптическое и BSE-изображения (а, б) фрагментов пленки шпинели на поверхности стекла и карты распределения интенсивности линии Si K_α при U=5 и 7 кВ (в–г), линий Al K_α (д) и Fe L_α (е) при 7 кВ. 1–2 – сканирование пучка на рис. 2

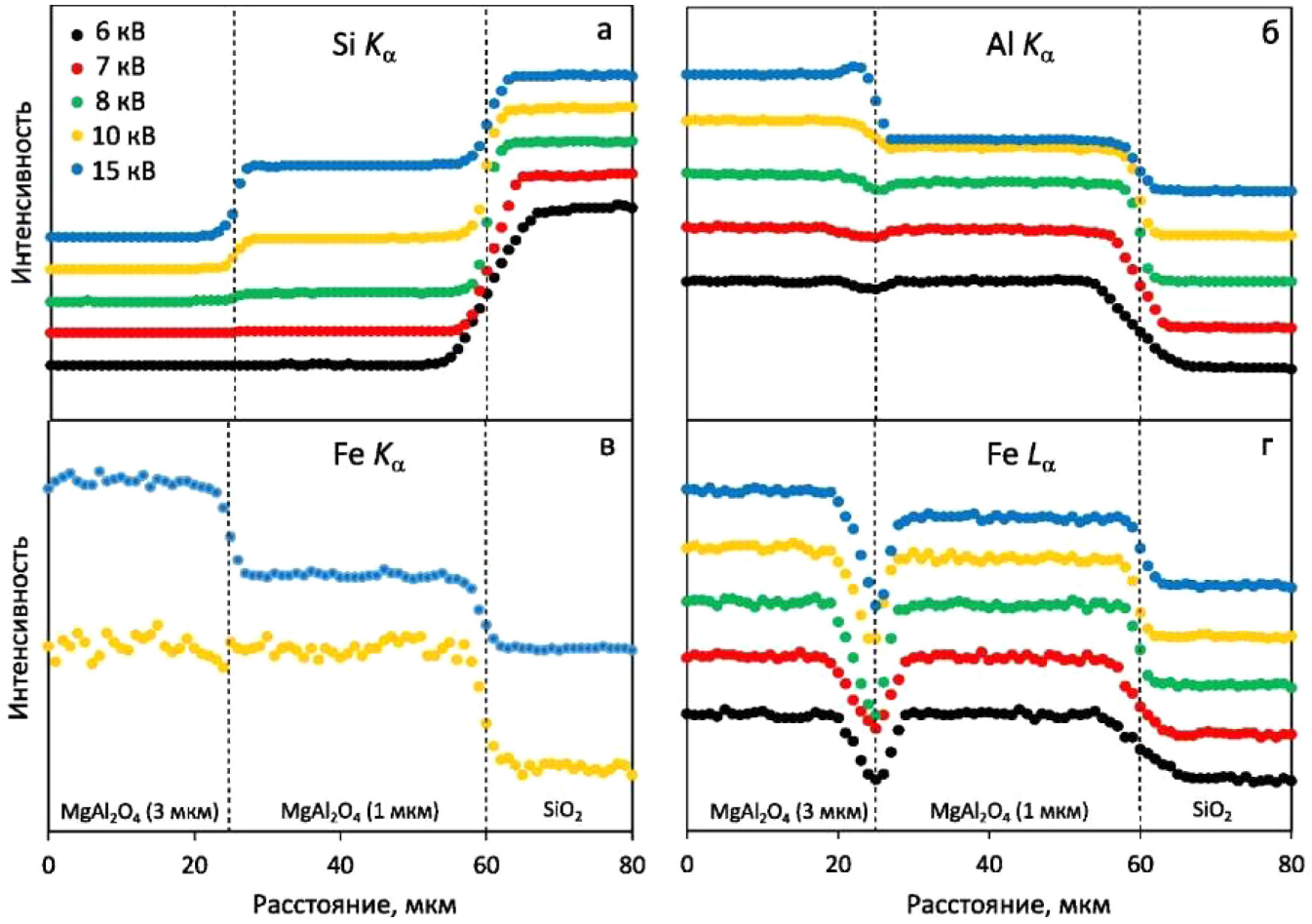


Рис. 2. Профили распределения интенсивностей линий Si K_α (а), Al K_α (б), Fe K_α (в), Fe L_α (г) при сканировании пучка по пленке толщиной 3, 1 мкм и стеклу при различных значениях U

В работе на основе использования методик профилирования и картирования (рис. 1–2) пленок различной толщины выбраны аналитические рентгено-эмиссионные линии и оптимальные параметры электронного пучка микрозонда; подобраны условия регистрации для достижения достаточной локальности и надежности анализов. Продемонстрировано, как дискретность покрытия может быть использована для оптимизации экспериментальных условий микроанализа, для варьирования толщины анализируемого слоя при сохранении удовлетворительных значений точности и прецизионности определений. Показано, что ускоряющее напряжение U=7 кВ является оптимальным для анализа состава пленки шпинели микронной толщины; рекомендовано использовать K_α-линии для определения структурно-образующих элементов Mg, Al и примесей Ti, Cr, Ca, P, а также L_α-линии для Fe и Ni, M_α-линию для Gd. При анализе состава рекомендуется использовать следующие параметры линий: Mg K_α -38491 (положение центра линии $\sin\theta \cdot 10^5$); -900 и +900 (положение измерения фона слева и справа); Al K_α -32476; -800, +800; Si K_α -27738; -950, 950; Fe K_α -48085; -500, +500; Fe L_α -68225; -2000, +2000; Ni K_α -41161; -500, +500; Ni L_α -56620; -2500, 2000; Cr K_α -56838; -500, +500; Ti K_α -68230; -500, +500; P K_α -70411; -900, +1100; Ca K_α -38387; -850, +850; Gd L_α -23393; -400, +900; Gd $M\alpha$ -40894; -800, +800; Sr L_α -26726; -1100, +500; Co K_α -44425; -300, +300; Mn K_α -52189; -800, +350. Оценены возможности и ограничения аналитической методики (в табл. 1 представлены данные по пределу и погрешности определения элементов в пленке при различных U). Проанализированы данные химического состава пленки толщиной 1 и 3 мкм – содержание примесей Fe, Cr, Ni и др. На BSE-изображении фрагмента пленки, полученном при 7 кВ, ее участки толщиной 1 и 3 мкм не дискриминируются (рис. 1 б) вследствие близости их составов и малой глубины проникновения электронов, не превышающей толщину пленки; по расчетным оценкам при U<10 и <20 кВ для шпинели состава $MgAl_2O_4$ она не превышает 1 и 3 мкм, соответственно.

Отработанные параметры аналитического оборудования могут быть применены для анализа аналогичных покрытий, в том числе однородных по толщине.

Таблица 1. Содержание элементов (мас. %) в пленке магний-алюминиевой шпинели толщиной 1 и 3 мкм, определенное при U = 7 кВ, а также пределы их обнаружения (ppm) и погрешность определения элементов (мас. %)

Толщина пленки	Содержание элемента, мас. %											
	Mg	Al	Si	Fe	Ni	Ti	Cr	P	Ca	Gd	O*	Сумма
	K_α	K_α	K_α	L_α	L_α	K_α	K_α	K_α	K_α	M_α		
1 мкм	13.47	26.25	0.33	13.93	1.51	0.32	2.22	0.58	0.47	1.26	39.37	99.73
3 мкм	13.78	26.93	0.08	13.64	1.51	0.31	2.41	0.62	0.5	1.13	39.93	100.85
Предел обнаружения, ppm; стандартное отклонение (3σ), мас. %												
-	160; 0.12	330; 0.23	350; 0.04	7070; 1.39	1070; 0.17	1230; 0.14	3620; 0.48	510; 0.07	270; 0.06	9660; 0.84	-	-

*Содержание кислорода рассчитано по стехиометрии.

Работа выполнена в ЦКП УрО РАН «Геоаналитик» в рамках тем № АААА-А19-119071090011-6 и 123011800012-9 государственного задания ИГГ УрО РАН. Дооснащение и комплексное развитие ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН осуществляется при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования РФ, соглашение № 075-15-2021-680.

ЛИТЕРАТУРА

1. Погребняк А.Д., Лозован А.А., Кирик Г.В., Щитов Н.Н., Стадник А.Д., Братушка С.Н. Структура и свойства нанокомпозитных, гибридных и полимерных покрытий. М.: Либроком, 2018. 344 с.
2. Gavrilov N.V., Ivanov V.V., Kamenetskikh A.S., Nikonov A.V. Investigations of Mn–Co–O and Mn–Co–Y–O coatings deposited by the magnetron sputtering on ferritic stainless steels // Surface and Coatings Technology. 2011. V. 206(6). P. 1252–1258.
3. Schindler M., Singer D. Mineral surface coatings: Environmental records at the Nanoscale // Elements. 2017. V. 13. P. 159–164.

БЛАГОРОДНОМЕТАЛЬНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА ЭПИТЕРМАЛЬНОГО Au-Ag РУДОПРОЯВЛЕНИЯ КАНЬОН, КАМЧАТСКИЙ КРАЙ

Буханова Д.С., Жегунов П.С., Швейгерт П.Е.

Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский, Россия, Dasha-snejinka@yandex.ru

Для эпитермальных систем Камчатки в связи с климатическими и топографическими особенностями нехарактерно формирование мощных зон окисления. Тем не менее, в приповерхностных горизонтах, а также вдоль разломов и трещин, по которым циркулируют грунтовые воды, возможно формирование промежуточных зон, содержащих как первичные рудные минералы, так и гипергенные. В таких обстановках возможно наблюдать не только стабильные минеральные формы окисленных и первичных руд, но также широко распространены формирующиеся реакционные зоны с нестабильными минеральными парагенезисами.

В работе рассмотрен минеральный состав руд в зоне гипергенеза Au-Ag эпитермального рудопроявления Каньон, расположенного в северной части Центрально-Камчатского вулканического пояса и приуроченного к Эруваямскому рудному узлу Оссорского рудного района Центрально-Камчатской металлогенической провинции [Литвинов и др., 1999].

Площадь рудопроявления сложена типичными для северной части Центрально-Камчатского вулканического пояса неоген-четвертичными эффузивно-пирокластическими образованиями преимущественно среднего и основного состава, а также их субвулканическими фациями. Все эти образования слагают три структурных яруса: миоценовый (умуваямский вулканический комплекс), миоцен-плиоценовый (толятоваямский вулканический комплекс) и четвертичный [Боровцов, Успенская, 1993]. Покровы толятоваямского комплекса на площади представлены базальтами, слагающими приводораздельные части горных хребтов на высотах более 1200 м. Эпитермальная золотосеребряная минерализация приурочена к породам умуваямского вулканического комплекса, который сложен преимущественно миоценовыми андезитами и их туфами. Породы умуваямского комплекса в значительной степени пропилитизированы.

Процессы гидротермального замещения в пределах площади приурочены к субширотной системе

Таблица 1. Минеральный состав жильных зон Au-Ag рудопроявления Каньон

Минералы	Гипогенные рудные	Гипогенные нерудные	Гипергенные
Главные	пирит FeS_2 (до 3.3% As), халькопирит $CuFeS_2$, галенит PbS (до 0.8% Se), гессит Ag_2Te, самородное золото Au	кварц SiO_2, халцедон SiO_2, адуляр $KAlSi_3O_8$, кальцит $CaCO_3$	оксиды и гидрооксиды железа, ковеллин CuS (до 3.3 мас.% Ag), халькозин Cu_2S, англезит $PbSO_4$ (до 4.5 мас.% Ag), акантит Ag_2S, самородное золото Au
Второстепенные	сфалерит ZnS (Cd до 8.0 мас.%), тетраэдрит $(Cu,Fe)_{12}Sb_4S_{13}$ (0.6-4.8 мас.% As), петцит Ag_3AuTe_2	иллит $K_{0.6}(H_3O)_{0.4}Al_{1.3}Mg_{0.3}Fe^{2+}_{0.1}Si_{3.5}O_{10}(OH)_2(H_2O)$, серицит $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$, хлорит $(Mg,Fe)_6(Al,Fe)_2Si_4O_{10}(OH)_8$	вульфенит $PbMoO_4$, хлораргирит AgCl, ярозит $KFe^{3+}_3(SO_4)_2(OH)_6$, малахит* $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, азурит* $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$, церуссит* $PbCO_3$, плюмбогуммит $PbAl_3(PO_4)(PO_3OH)(OH)_6$, целестин $Sr(SO_4)$, барит $Ba(SO_4)$, гипс $Ca(SO_4) \cdot 2H_2O$
Редкие	гринокит CdS, колорадоит HgTe, науманнит Ag_2Se, кюстелит* Ag_3Au, алтаит PbTe	каолинит* $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, рутил TiO_2, циркон $ZrSiO_4$, монацит-(Ce) $(Ce,La,Nd,Th)PO_4$, ксенотим YPO_4	ленаит $AgFeS_2$, самородное серебро Ag, самородная сера S

Примечание. * – минералы, установленные на рудопроявлении только по данным ОАО «Камгео» [Безрукова и др., 2004].

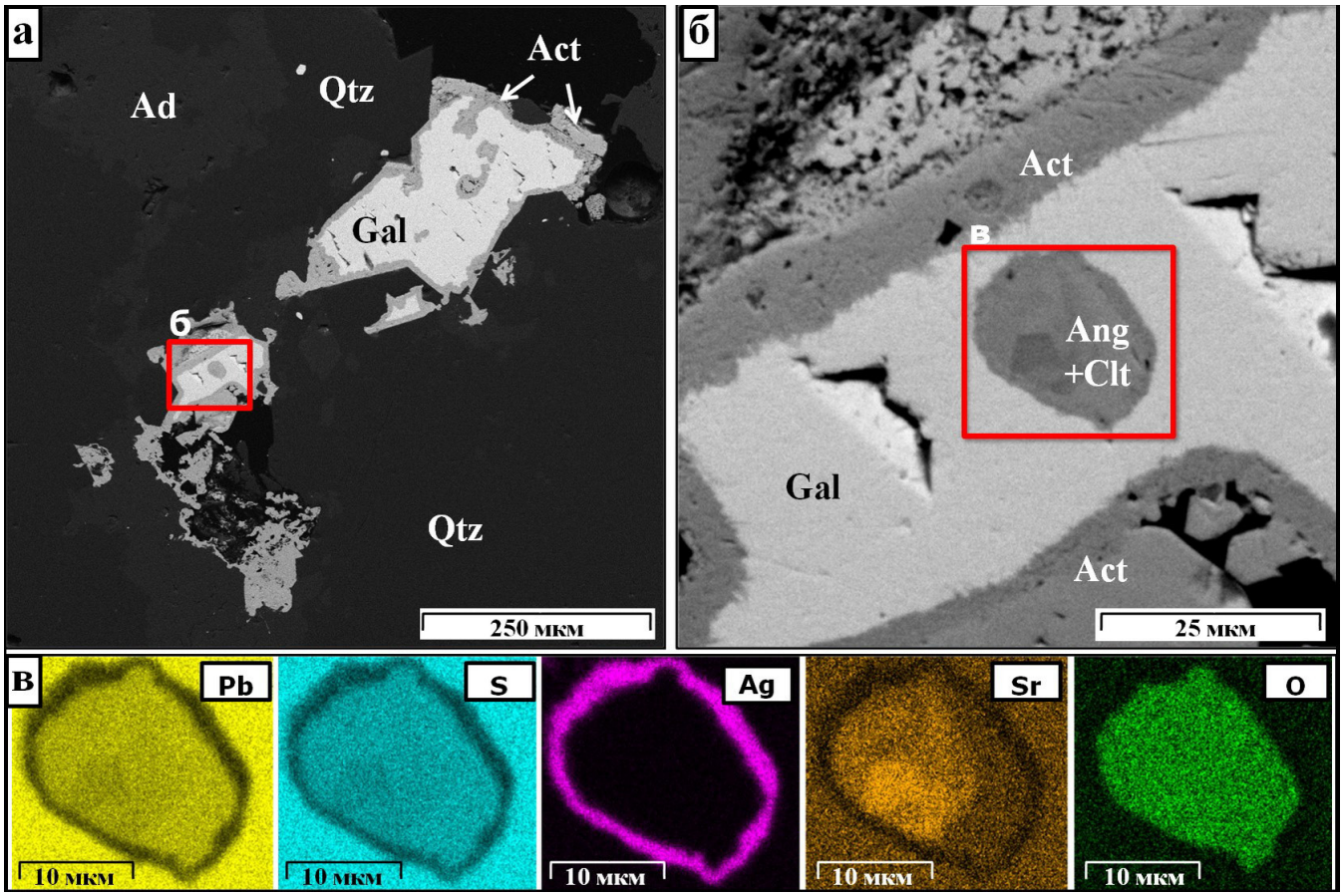


Рис. 1. Формирование англезита (Ang), целестина (Clt) и акантита (Act) по галениту (Gal) в жильном матриксе, сложенном кварцем (Qtz) и адуляром (Ad). Изображения в обратно отражённых электронах (а–б) и карта распределения элементов (Pb, S, Ag, Sr, O) в замещенных участках по галениту (в)

тектонических нарушений. В околорудных метасоматитах (аргиллизитах и вторичных кварцитах) степень вторичных изменений с глубиной уменьшается как по мощности, так и по интенсивности. Окварцованные породы сменяются пропилитами ниже абсолютных отметок 600–800 м, а также выше подошвы толятоваямской толщи. Продуктивные жильные зоны залегают во вторичных кварцитах с горизонтами распространения от 600 до 1300 м.

Основные жильные зоны рудопроявления сгруппированы в его центральной части и обнажаются в левом борту ручья Каньон. Здесь выделяются типичные жилы заполнения, жильно-прожилковые зоны (штокверки) и участки прожилкования в метасоматитах (вторичных кварцитах и аргиллизитах). Изучение минерального состава жильных зон рудопроявления Каньон проводилось в ИВиС ДВО РАН с использованием оптического микроскопа и сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3, оснащённого энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments X-max 80 mm^2.

При изучении минерального состава руд из образцов, отобранных в коренных обнажениях жильных зон, были выделены гипогенные и гипергенные минералы (табл. 1). Установлено, что благороднометальная минерализация в рудах представлена широко распространенными самородным золотом, гесситом, акантитом, а также реже встречающимися петцитом, хлораргиритом, науманнитом, кюстелитом, самородным серебром и ленаитом.

Акантит Ag_2S установлен в виде отдельных пористых зерен в жильном матриксе размером до 0.5 мм или срастаний с галенитом, англезитом, реже ярозитом и вульфенитом. Постоянно отмечаются мощные каймы акантита вокруг зерен галенита (рис. 1). Так как первичная рудная минерализация, представленная гесситом, науманнитом и петцитом, часто находится в ассоциации с галенитом, то при воздействии гипергенных факторов происходит миграция Au и Ag к границам зерен галенита с формированием кайм акантита. Также часто акантит отмечается в ассоциациях с распространенным гипергенным англезитом, который повсеместно участвует в замещении галенита. В англезите установлена примесь серебра (до 4.5 мас.% Ag); иногда наблюдаются изоморфные замещения англезита целестином и реже баритом (рис. 1).

Хлораргирит AgCl также является распространенным гипергенным минералом рудопроявления Каньон. Он наблюдается в виде отдельных зерен в жильном матриксе размером до 35 мкм. Также отмечаются мощные каймы хлораргирита вокруг отдельных зерен гессита (размером до 100 мкм). В единичных случаях установлены срастания хлораргирита со сфалеритом.

Ленаит $AgFeS_2$ – редкий минерал, установленный в виде двух включений в акантите (с примесью Cd до 2.3 мас. % и Te до 0.8 мас. %) в ассоциации с галенитом. Размер зерен ленаита около 8 мкм.

Самородное золото Au установлено как среди гипогенных, так и среди гипергенных минералов. Первичное самородное золото наблюдается в виде включений в галените, а также в ассоциациях с гесситом и петцитом. Размер включений до 20 мкм, пробность от 770‰ до 810‰. В качестве гипергенного минерала, самородное золото отмечается преимущественно в виде включений размером до 3 мкм в акантите.

ЛИТЕРАТУРА

1. Безрукова Л.А. и др. Информационный отчёт о результатах 1-го этапа поисковых работ, проведенных ОАО «Камгео» в пределах Оссорского рудного района в 1997-2004 гг. 2004. 272 с.
2. Боровцов А.К., Успенская Г.И. Государственная геологическая карта СССР масштаба 1:200000. Серия Западно-Камчатская. Лист O-57-XII. Москва, 1993.
3. Литвинов А.С., Марковский Б.А., Патока М.Г. Карта полезных ископаемых Камчатской области. – Камчатприродресурс. 1999.

ОСОБЕННОСТИ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ ГИДРАТИРОВАННОГО ЦЕПИНИТА-Na И ЦЕПИНИТА-K ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА И КР-СПЕКТРОСКОПИИ

Вайтиева Ю.А.[1], Волков С.Н.[1], Чуканов Н.В.[2], Вигасина М.Ф.[3], Расцветаева Р.К.[4], Аксенов С.М.[1]

[1]ФИЦ Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия, aks.crys@gmail.com
[2]ФИЦ Проблем физической химии и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия
[3]Московский государственный университет, Москва, Россия
[4]ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

Минералы группы лабунцовита (**МГЛ**) представляют собой микропористые титано- и ниобосиликаты, которые обладают рядом важных свойств (в первую очередь сорбционных и ионообменных) и рассматриваются в качестве перспективных материалов [Aksenov et al., 2018; Chukanov et al., 2004; Rastsvetaeva, Chukanov, 2022; Чуканов и др., 2003а]. Различные схемы изоморфных замещений в ключевых позициях, широкие вариации химического состава, а также различные особенности упорядочения катионов по структурным позициям являются одной из причин большого разнообразия минеральных видов в группе лабунцовита, которая в настоящее время включает 26 минералов [Rastsvetaeva, Chukanov, 2022].

Основу кристаллической структуры **МГЛ** составляет гетерополиэдрический каркас, образованный цепочками из вершиносвязанных MO_6-октаэдров, которые объединяются кремнекислородными четырехчленными (Si_4O_{12})-кольцами. Крупные полости и каналы структуры заполнены внекаркасными катионами, располагающимися в *A*-, *B*-, *C*-, и *D*-позициях, а также молекулами воды. В зависимости от степени искажения октаэдрических цепочек, минералы надгруппы лампрофиллита разделяются на ромбические (пр. гр. *Pbam*, *a* ~ 7.4, *b* ~ 14.2, *c* ~ 7.1 Å) и моноклинные (пр. гр. *C*2/*m*, *I*2/*m* или *Cm*, *a* ~ 14.3, *b* ~13.8, *c* ~ 7.75 или 15.7 Å, β ~ 117°). Общую формулу **МГЛ** можно записать в виде

$$|A_4B_4C_{(4-x)}[D(H_2O)_2]_x(H_2O)_8|\{M_8(O,OH)_8(Si_4O_{12})_4\},$$

где *A* = Na, Ca; B = K, Na, H_3O; *C* = K, Ca, Sr, H_3O, H_2O, OH; *D* = Fe^{2+}, Mn, Zn, Mg, Ca, Sr; *M* = Ti, Nb, Fe^{3+}; *x* = 0–2; фигурными скобками выделен состав гетерополиэдрического каркаса, а прямыми – состав внекаркасных позиций [Rastsvetaeva, Chukanov, 2022; Чуканов и др., 2003а]. Благодаря особенностям кристаллических структур природные микропористые цирконо-, титано- и ниобосиликаты характеризуются сильными ионообменными свойствами и могут претерпевать декатионирование и гидратацию в результате вторичных гидротермальных процессов [Aksenov et al., 2022; Chukanov et al., 2022; Kabanova et al., 2020]. При этом возникающий дефицит положительного заряда компенсируется за счет внедрения катионов оксония $(H_3O)^+$, а также других, более сложных, гидратных комплексов протона с общей формулой $(H_{2n+1}O_n)^+$.

В этой связи методами рентгеноструктурного анализа, ИК- и КР-спектроскопии нами были изучены образцы промежуточных членов твердого раствора цепинит-Na–цепинит-K, характеризующиеся высокой степенью гидратации и низким содержанием внекаркасных катионов. Образец 4230 отобран из гидротермальной ассоциации пегматита на горе Тахтарвумчорр (Хибины, Кольский п-ов), а образец 4645 – из гидротермальной ассоциации пегматита на гора Лепхе-Нельм (Ловозеро, Кольский п-ов). Изучение химического состава образцов проводилось методом рентгеноспектрального микроанализа с применением растрового электронного микроскопа Tescan Vega-II XMU (режим EDS, ускоряющее напряжение 20 кВ, ток 400 пА) и использованием системы регистрации рентгеновского излучения и расчёта состава образца INCA Energy 450. Диаметр электронного пучка составил 157–180 нм.

Составы очень неоднородные, что в целом характерно для минералов группы лабунцовита. Пределы формульных содержаний компонентов следующие (на Si_{16}):

– Образец 4230:

$$H^+_xNa_{2.2\text{-}3.0}K_{0.2\text{-}1.3}Sr_{0.2\text{-}0.8}Ca_{0.1\text{-}0.7}Ba_{0\text{-}1.7}Fe_{0\text{-}0.1}(Ti_{3.5\text{-}4.5}Nb_{3.5\text{-}4.5})(O,OH)_8(Si_4O_{12})_4\cdot nH_2O;$$

– Образец 4645:

$$H^+_xBa_{2.2\text{-}2.6}Na_{1.2\text{-}1.7}K_{1.2\text{-}1.8}Ca_{0.1\text{-}0.2}Sr_{0.2\text{-}0.6}Mn_{0.5\text{-}0.6}(Ti_{6.0\text{-}6.1}Nb_{1.8\text{-}2.0})(O,OH)_8(Si_4O_{12})_4\cdot nH_2O.$$

Установленные параметры моноклинной ячейки составили: *a* = 14.604(7), *b* = 14.274(8), *c* = 7.933(2) Å, β = 117.40(3)°, *V* = 1468.17 Å^3. Структура уточнена до итоговых значений *R* = 5.5% в рамках пр. гр. *Cm*. Новые рентгеноструктурные исследования двух образцов цепинита-Na выполнены с использованием монокристального дифрактометра Rigaku XtaLAB Synergy-S (Mo*K*α-излучение). Параметры

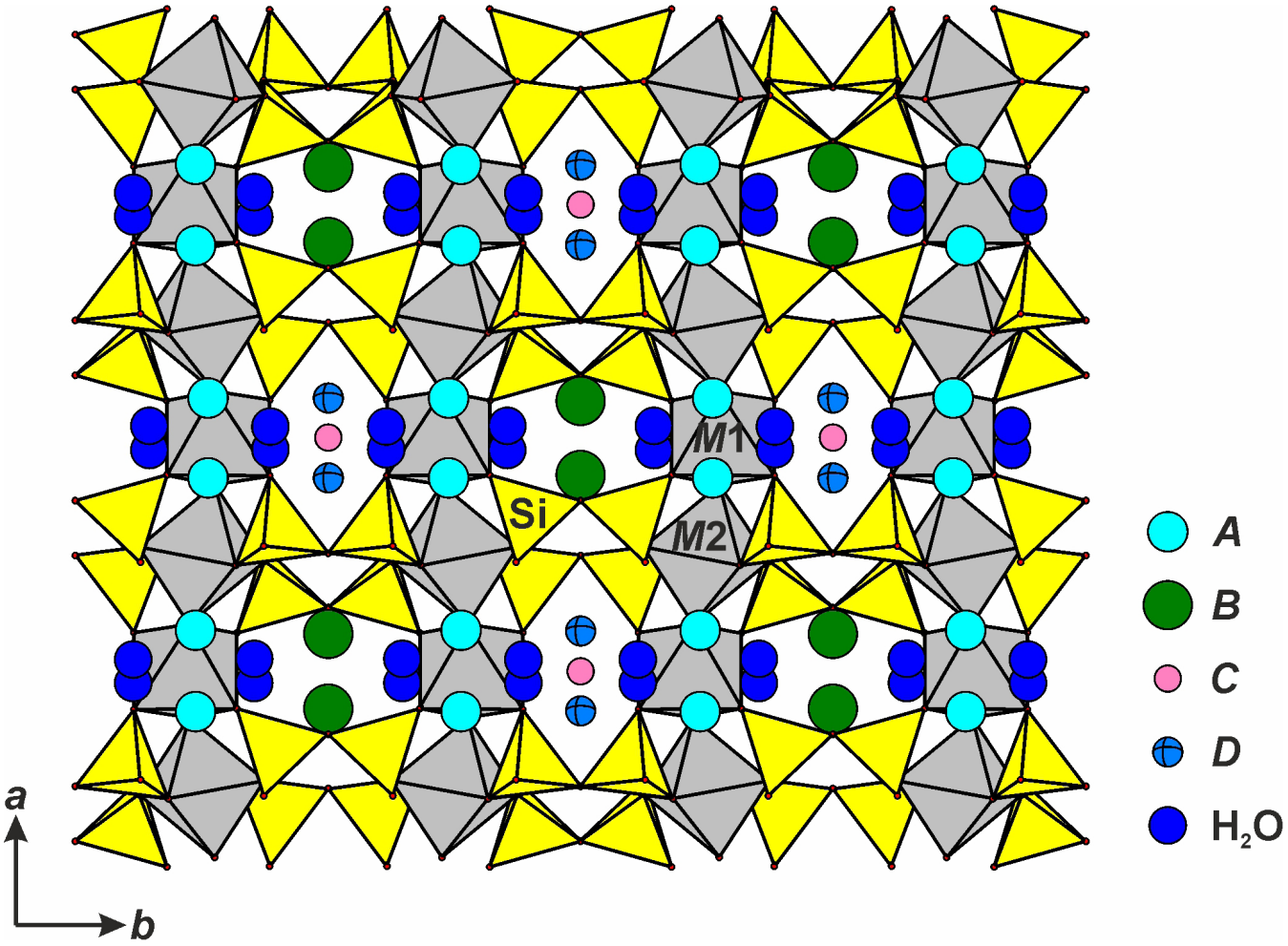


Рис. 1. Общий вид кристаллической структуры образцов **1** и **2**, относящихся к твердому раствору цепинит-Na–цепинит-K

моноклинных ячеек: a = 14.5086(6), b = 14.2174(6), c = 7.8712(3) Å, β = 117.119(4)°, V = 1444.09(11) Å^3 (образец **1**) и a = 14.2582(4), b = 13.7541(6), c = 7.7770(2) Å, β = 116.893(4)°, V = 1360.20(9) Å^3 (образец **2**). Поскольку ничего не указывало на наличие сложного двойникования, дальнейшее уточнение проводилось в рамках пр. гр. $C2/m$. Распределение катионов проводилось на основе кристаллохимических критериев с учетом рассеивающей способности каждой позиции. Кристаллические структуры уточнены до итоговых значений R_1 = 5.93 %, wR_2 = 7.04 % с использованием 3730 $I > 3\sigma(I)$ (образец **1**) и R_1 = 5.39 %, wR_2 = 5.86 % с использованием 6632 $I > 3\sigma(I)$ (образец **2**).

Кристаллические структуры изученных образцов **1** и **2** (рис. 1) в целом аналогичны ранее опубликованным для цепинита-Na [Шлюкова и др., 2001] и цепинита-K [Чуканов и др., 2003b], а уточненные кристаллохимические формулы имеют вид (Z = 2):

$|^{A}[Na_{1.4}(H_2O,H_3O)_2]^{B}K^{C}Ba_{0.25}{}^{D}[Ca_{0.35}Na_{0.15}Fe_{0.025}(H_2O)](H_2O)_2|\{^{M1}(Ti_{1.2}Nb_{0.8})^{M2}(Ti_{1.1}Nb_{0.9})(O,OH)_4(Si_4O_{12})\}$

для образца **1**

и $|^{A}[Na_{1.6}(H_2O,H_3O)_{0.4}]^{B}K_2{}^{C}Ba_{0.514}Sr_{0.2}{}^{D}[Mn_{0.3}Ca_{0.2}(H_2O)](H_2O)_4|\{^{M1}(Ti_{1.94}Nb_{0.06})^{M2}(Ti_{1.88}Nb_{0.12})(O,OH)_4(Si_4O_{12})\}$

для образца **2**.

В кристаллических структурах изученных образцов октаэдрические $M1$- и $M2$-позиции заняты атомами титана и ниобия. При этом в образце **1** соотношение Ti:Nb~1:1, а в образце **2** титан существенно преобладает в позициях, а ниобий является примесным компонентом. В голотипном цепините-Na [Шлюкова и др., 2001] ранее было установлено, что в $M1$-позиции преобладает титан, а в $M2$-позиции – ниобий. Основные отличия изученных образцов связаны с распределением внекаркасных катионов и молекул воды по A-, B-, C- и D-позициям. Так, в изученных образцах **1** и **2** натрий преобладает в A-позиции (1.4 и 1.6 атомов на формулу, соответственно), а его недостаток компенсируется оксонием и молекулами воды. B-позиции в обоих образцах полностью заселены атомами калия. Помимо состава $M1$- и $M2$-позиций, изученные образцы **1** и **2** также существенно отличаются друг от друга составом C- и D-позиций.

В частности, в кристаллической структуре образца **1** кальций (0.35 атома на формулу) преобладает над натрием (0.15 атома) и железом (0.025 атома) в октаэдрической *D*-позиции (апикальные вершины представляют собой молекулы воды, располагающиеся в *C*-позиции вместе с атомами бария (0.25 атома)). В кристаллической структуре образца 2 в октаэдрической *D*-позиции преобладает марганец (0.3 атома) и кальций (0.2 атома), а *C*-позицию заселяют молекулы воды, координирующие *D*-катионы, а также барий (0.514 атома) и стронций (0.2 атома).

Согласно современной номенклатуре **МГЛ** [Chukanov et al., 2002], для минералов подгруппы вуориярвита видообразование связано с преобладающим катионом во внекаркасных позициях при одновременном преобладании вакансии в *D*-позиции. С учетом данных рентгеноструктурного анализа и химического состава изученных образцов (и неоднородности кристаллов) изученные образцы можно считать промежуточными членами твердого раствора цепинит-Na–цепинит-K. Последний также характерен для гидротермалитов, связанных с щелочными пегматитами Хибино-Ловозерского комплекса [Чуканов и др., 2003b]

Как было отмечено ранее, отличительной особенностью минералов подгруппы вуориярвита можно считать высокую степень их гидратации, что выражается в присутствии катионов оксония, что подтверждается данными ИК- и КР-спектроскопии для изученных образцов **1** и **2**.

Таким образом, методом рентгеноструктурного анализа, ИК- и КР-спектроскопии были изучены кристаллические структуры двух образцов, принадлежащих твердому раствору цепинит-Na–цепинит-K. Установлена высокая степень их гидратации, что выражается в наличии гидратированных комплексов протона с общей формулой $(H_{2n+1}O_n)^+$.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 20-77-10065.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чуканов Н.В. и др. Минералы группы лабунцовита. М.: Наука. 2003a. 323 с.
2. Чуканов Н.В. и др. Новые минералы цепинит-K $(K,Ba,Na)_2(Ti,Nb)_2(Si_4O_{12})(OH,O)_2\cdot 3H_2O$ и парацепинит-Ba $(Ba,Na,K)_{2-x}(Ti,Nb)_2(Si_4O_{12})(OH,O)_2\cdot 4H_2O$ и их соотношения с другими представителями группы лабунцовита // Записки ВМО. 2003b. Т. 132. № 1. С. 38–51.
3. Шлюкова З.В. и др. Цепинит-Na $(Na,H_3O,K,Sr,Ba)_2(Ti,Nb)_2[Si_4O_{12}](OH,O)_2\cdot 3H_2O$ – новый минерал группы лабунцовита // Записки ВМО. 2001. Т. 130. № 3. С. 43–50.
4. Aksenov S.M. et al. Microporous crystal structure of labuntsovite-Fe and high-pressure behavior up to 23 GPa // Acta Crystallogr. B. 2018. V. 74. P. 1–11.
5. Aksenov S.M. et al. The role of local heteropolyhedral substitutions in the stoichiometry, topological characteristics and ion-migration paths in the eudialyte-related structures: a quantitative analysis // Acta Crystallogr. B. 2022. V. 78. P. 80–90.
6. Chukanov N.V. et al. Crystal chemistry, properties and synthesis of microporous silicates containing transition elements // Russ. Chem. Rev. 2004. V. 73. P. 205–223.
7. Chukanov N.V. et al. Recommended nomenclature for labuntsovite-group minerals // Eur. J. Mineral. 2002. V. 14. P. 165–173.
8. Chukanov N.V. et al. The evidence of hydrated proton in eudialyte-group minerals based on Raman spectroscopy data // J. Raman Spectrosc. 2022. V. 53. P. 1188–1203.
9. Kabanova N.A. et al. The $Na_{2-n}H_n[Zr(Si_2O_7)]\cdot mH_2O$ minerals and related Compounds (n = 0–0.5; m = 0.1): Structure refinement, framework topology, and possible Na^+-ion migration paths // Crystals. 2020. V. 10(11). P. 1016.
10. Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V. Crystal Chemistry of Labuntsovite-Group Minerals // Crystallogr. Reports. 2022. V. 67. P. 471–493.

МЕГАКРИСТОВАЯ АССОЦИАЦИЯ МИНЕРАЛОВ ВУЛКАНИТОВ РАЙОНА САПФИРОНОСНОЙ РОССЫПИ НАРЫН-ГОЛ (БАССЕЙН Р. ДЖИДА, ЗАПАДНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)

Вантеев В.В.[1], Кислов Е.В.[1, 2], Гончарук И.С.[2]

[1]Геологический институт им. Н.Л. Добрецова СО РАН, Улан-Удэ, Россия, vanteev997@mail.ru
[2]Бурятский государственный университет им. Д. Банзарова, Улан-Удэ, Россия

Введение

Россыпь Нарын-Гол расположена в западной части Джидинского рудного района, в Закаменском районе Республики Бурятия. В геологическом отношении район россыпи Нарын-Гол сложен отложениями верхнеордовикской джидинской свиты, «вершинными» вулканитами Правого Барун-Хобольского стратовулкана и «долинными» площадными базальтами неоген-четвертичного возраста (βN2-Q1), верхнеплейстоценовыми (QI-II) аллювиальными отложениями и голоценовыми аллювиальными, элювиально-делювиальными, делювиальными и элювиальными образованиями. Основной ценный минерал россыпи – сапфир, среди других минералов россыпи выделяются гранат, санидин, авгит, энстатит, оливин, шпинель, псевдоморфозы гетита по пириту [Kislov et al., 2022].

Широкий необычный набор минералов россыпи свидетельствует о нескольких источниках, преимущественно вулканогенных. Вулканиты Джидинского ареала привлекают внимание исследователей, поскольку представляют юго-западную ветвь Байкальского рифта. Но Хобольская группа вулканов, с которой предположительно связана россыпь, ранее детально не изучалась.

Петрографическая характеристика вулканических пород

«Долинные» вулканиты распространены в низовьях ручья Нарын-Гол и долине р. Дархинтуй, наблюдаются в виде валунного и галечного материала в аллювиальных и делювиальных отложениях. Они представлены темно-серыми массивными базальтами с включениями мегакристов сапфира, оливина, санидина, энстатита, авгита до 1–2 см в сечении, ксенолитов лерцолита. Характерна порфировая структура с вкрапленниками оливина, плагиоклаза и пироксена. Структура основной массы интерсертальная, сложена микролитами плагиоклаза и пироксена и небольшого количества вулканического стекла.

«Вершинные» вулканиты распространены в верхнем и среднем течении ручья Нарын-Гол, а также слагают Правый Барун-Хобольский стратовулкан и продукты его извержения. Представлены они преимущественно красными и серыми спекшимися туфами. В них наблюдаются мегакристы сапфира и санидина до 1–2 см в сечении, ксенолиты лерцолитов. У подножья вулкана в обрывах среднего и верхнего течения р. Нарын-Гол обнажаются лавовые потоки и покровы пирокластического материала. Характерна витрокластическая структура с большим количеством вкрапленников санидина и плагиоклаза изометричной формы [Kislov et al., 2022].

Минеральный состав вулканических пород

По морфологическим признакам и размерности были выделены минеральные ассоциации: мегакристовая, лерцолитовая (ксенолитовая) и собственно базальтовая. Зерна мегакристовой ассоциации имеют неправильные очертания, размерность зерен достигает 1–2 мм, наблюдается неоднородность состава от центральной части к периферии зерен, вызванная взаимодействием с базальтовым расплавом при транспортировке. Лерцолитовая (ксенолитовая) ассоциация представлена агрегатами изометричных зерен минералов. В центральной части ксенолитов зерна имеют исходный состав, по периферии наблюдаются обрастания минералами с повышенной железистостью, затекания расплава в межзерновое пространство, что приводит к разрушению лерцолитов. Собственно базальтовые минералы представлены мелкими, размером до 30 мкм, идиоморфными зернами, расположенными хаотично, их состав отличается от минералов ранее приведенных ассоциаций.

Крупные, до 1–2 мм, зерна оливина неправильной формы отнесены к мегакристовой ассоциации. По составу они относятся к форстериту с содержанием NiO около 0.6 мас. %. Для крупных мегакристов характерна коррозия базальтовым расплавом и обрастание каймой более железистого оливина, у более мелких зерен в результате взаимодействия изменился состав, в котором повысилось содержание FeO относительно MgO, кроме этого, появились CaO и MnO. Вероятнее всего, захват мегакристов оливина произошел в верхней мантии. При транспортировке к поверхности Земли базальтовым расплавом неравновесный с ним оливин подвергся коррозии и обрастанию.

Оливин лерцолитовой ассоциации по составу схож с мегакристовым оливином, образует округлые

изометричные зерна размером до 1 мм. Находится в ассоциации с авгитом. В оливине обнаружено большое количество включений хромита, титаномагнетита. Центральная часть ксенолитов лерцолита имеет исходный облик, по периферии, в результате взаимодействия с базальтовым расплавом, зерна дезинтегрируются и обрастают более железистым оливином.

Размер мелких идиоморфных зерен базальтового оливина в основной массе породы не превышает 30–50 мкм. Зерна имеют правильные кристаллографические очертания. Его состав отличается повышенной железистостью (до 35 мас. % FeO). Его кристаллизация произошла непосредственно из базальтового расплава по мере его остывания.

Мегакристовый пироксен не установлен, хотя в образцах наблюдались мегакристы авгита до 1 см. Пироксен в лерцолитах представлен авгитом, зерна изометричной формы, размеры достигают 0.5 мм. В результате взаимодействия с базальтовым расплавом происходит обрастание диопсидом. В основной массе вулканитов наблюдаются обильные микролиты диопсида. Морфологически эти зерна чаще всего имеют кристаллографически правильную удлиненную форму. Они кристаллизовались непосредственно из базальтового расплава.

Шпинель обычно наблюдается в виде изометричных зерен в ассоциации с оливином и пироксеном. По химическому составу выделяются 2 типа. В глиноземистой преобладает Al_2O_3 до 55 мас. %, FeO – до 30 мас. %, MgO – до 15 мас. %, меньше TiO_2 и Cr_2O_3. В составе ульвошпинели FeO до 62 мас. % и TiO_2 до 25 мас. %. Морфологически эти два типа сильно различаются. Зерна первого типа – изометрические мегакристы размером до 100 мкм. В результате взаимодействия с базальтовым расплавом некоторые зерна из них обрастают реакционной каймой магнетита. Ульвошпинель наблюдается в виде мелких зерен на контакте с магнетитом. Ее образование связано с распадом твердого раствора высокотемпературного титаномагнетита.

Магнетит по составу преимущественно титаномагнетит, образует небольшие, до 30 мкм, зерна неправильных очертаний. Кроме этого, магнетит образуется в виде реакционной каймы по границам агрегатов шпинели. В результате распада высокотемпературного титаномагнетита по его периферии образуется ульвошпинель.

Хромит обнаружен в виде округлых зерен размером до 400 мкм. Зерна приурочены в лерцолитовым включениям, где находятся в ассоциации с оливином и пироксеном, а также образуют включения в оливине лерцолитов. По составу выделяются алюмохромит с содержанием Al_2O_3 до 56 мас. % и феррихромит. В результате взаимодействия с базальтовым расплавом на границе таких зерен образуется оторочка, в которой повышается содержание TiO_2.

Мегакристовый ильменит образует изометричные зерна в лерцолитах в ассоциации с титаномагнетитом, слагающим периферию ильменит-магнетитовых агрегатов. Химический состав: TiO_2 от 48 до 54 мас. %, FeO от 38 до 44 мас. %, немного Fe_2O_3 и MnO. Обнаружено несколько зерен, где ильменит обрастает сфеном и рутилом.

Мегакристовый апатит представлен округлыми изометричными зернами размером до 30 мкм. В составе отмечаются Ce_2O_3 до 10 мас. %, La_2O_3 до 4 мас. %, Pr_2O_3 до 1.2 мас. %, Nd_2O_3 до 4 мас. %, ThO_2 до 1.2 мас %. Два мегакристовых зерна циркона неправильной формы достигают размеров 30 мкм.

Плагиоклаз образует основную массу микролитовых зерен базальтов, его кристаллизация происходила из базальтового расплава, по составу представлен андезитом.

Кальцит заполняет газовые пустоты, каверны, наблюдается в виде зерен неправильной формы. Кальцит не содержит примесей, за исключением двух анализов, где присутствует MgO до 1.2 мас. %.

Заключение

В «вершинных» и «долинных» вулканитах района россыпи Нарын-Гол выделены три ассоциации минералов. Мегакристы в результате взаимодействия с транспортирующей базальтовой магмой подверглись коррозии, затекам расплава по трещинам, обрастанием минералами другого состава. В ксенолитах лерцолитов помимо оливина и пироксена зафиксированы шпинель, хромшпинель различного состава, титаномагнетит, также подвергшиеся дезинтеграции, коррозии и обрастанию. Кристаллизация собственно базальтовых минералов происходила непосредственно из базальтового расплава по мере его охлаждения. На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что основная часть минералов россыпи – мегакристы, захваченные базальтовым расплавом в пределах верхней мантии и вынесенные на поверхность Земли.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kislov E.V., Aseeva A.V., Vanteev V.V., Sinyov A.Yu., Eliseeva O.A. Naryn-Gol Creek Sapphire Placer Deposit, Buryatia, Russia // Minerals. 2022. V. 12. P. 509.

ОКСАЛАТЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ЛИШАЙНИКАХ КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА И КАМЧАТКИ

Верещагин О.С., Зеленская М.С., Бритвин С.Н., Панькин Д.В., Кузьмина М.А., Власов Д.Ю., Франк-Каменецкая О.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия, o.vereshchagin@spbu.ru

Литобиотическое микробное сообщество (лишайники, микроскопические грибы, бактерии) играет важную роль в выветривании горных пород, что может приводить к образованию на поверхности оксалатов, в том числе – переходных металлов (Mn, Fe, Ni, Cu, Zn и др.) [Vlasov et al., 2020; Krajanová, 2023]. Значительный интерес научного сообщества к оксалатам переходных металлов связан как с фундаментальными вопросами кристаллохимии и минералогии [Frank-Kamenetskaya et al., 2022], так и с развитием биотехнологий извлечения металлов из обедненных руд, а также биоремедиации промышленных территорий [Gadd et al., 2014].

К настоящему моменту в лишайниках обнаружены следующие оксалаты переходных металлов: марганца (линдбергит $Mn^{2+}(C_2O_4)\cdot 2H_2O$ [Wilson and Jones, 1984]), цинка (катсаросит $Zn^{2+}(C_2O_4)\cdot 2H_2O$ [Sarrat et al., 1998]) и меди (мулуит $Cu^{2+}(C_2O_4)\cdot nH_2O$ [Purvis, 1984]). Природных оксалатов никеля не было известно, однако в обнаруженном в лишайнике оксалате магния (глушинскит $Mg^{2+}(C_2O_4)\cdot 2H_2O$) установлена примесь никеля [Wilson et al., 1980]. Что касается оксалата железа гумбольтина, то есть сведения о находке этого оксалата в ассоциации с лишайниками [Guastoni et al., 2015], но в таломе лишайника его не находили. Последующие поиски, в том числе и наши, проведенные в лишайниках на поверхности железных руд Кольского полуострова (Пирротиновое ущелье) и Карелии (Койкарское железорудное месторождение) к успеху не привели. Так же, как и другие исследователи [Purvis, 2008], мы нашли только гифы микобионта, инкрустированные микрогранулами гетита, что позволяет предположить, что происходящее в лишайниках микробное окисление с последующим осаждением оксидов трехвалентного железа препятствует образованию гумбольтина. Против этого предположения говорит то, что в лабораторных условиях под действием микроскопических грибов оксалаты переходных металлов ($M^{2+}(C_2O_4)\cdot 2H_2O$, M = Fe, Co, Ni, Mn, Zn) легко кристаллизуются [Frank-Kamenetskaya et al., 2022; Zelenskaya et al., 2021].

Целью настоящей работы был поиск оксалатов переходных металлов (Fe/Cu/Zn/Ni) в экстремальных условиях Камчатки и Кольского полуострова, а также анализ факторов и механизмов их образования.

Образцы пород основного состава (нориты, базальты), покрытые биопленками с преобладанием накипных лишайников, были собраны в ходе полевых работ 2019–2021 на месторождениях Нюд-II (Кольский полуостров) и древних фумаролах горы 1004 (Камчатка). Оба объекта обогащены минералами переходных металлов (Fe/Cu/Zn/Ni и др).

Изучение образцов было проведено с помощью оптической и электронной микроскопии, порошковой рентгеновской дифракции, рентгеноспектрального микроанализа, рамановской и инфракрасной спектроскопии. Идентификацию лишайников проводили по стандартной методике с использованием современной номенклатуры.

Результаты исследования показали, что нориты месторождения Нюд-II сложены плагиоклазом (анортит) и пироксеном (энстатит-ферросилит). Акцессорная Cu-Fe-Ni минерализация представлена пирротином ($Fe_{1-x}S$), халькопиритом ($CuFeS_2$) и пирротином $(Ni,Fe)_9S_8$. Базальты горы 1004 сложены плагиоклазом (лабрадорит), пироксеном (диопсид), оливином (форстерит) и калиевым полевым шпатом (санидин). Акцессорная Cu-Fe-Zn минерализация представлена теноритом (CuO), атакамитом ($Cu_2(OH)_3Cl$), линаритом ($PbCu(SO_4)(OH)_2$), обогащенным медью гематитом (Fe_2O_3, CuO 1–5 мас. %) и диопсидом (CuO ~ 1 мас. %, ZnO ~ 1 мас. %).

На Кольском полуострове оксалат никеля (первая находка в природе) был обнаружен в лишайнике *Lecanora polytropa*. Оксалат меди мулуит на Камчатке был найден совместно с оксалатами кальция в апотециях лишайников *Lecanora polytropa и Acarospora squamulosa.* Оксалат никеля характеризуется высоким содержанием меди (до 0.27 коэффициентов в формуле (к.ф.)) и незначительной примесью кобальта (до 0.02 к.ф.). Оба минерала формируют мелкие (менее 2 микрон) кристаллы уплощенного облика внутри плодового тела лишайника. На примере оксалата меди было показано, что лишайники не только извлекают из подстилающей породы тяжелые металлы, но и увеличивают их содержание в биопленке.

Проведённые работы показывают высокую распространенность оксалатной биоминерализации в экстремальных условиях арктических регионов и указывает на возможность образования под действием микроорганизмов оксалатов тяжелых металлов.

Работы проведены в ресурсных центрах СПбГУ «Геомодель», «Рентгендифракционные методы исследования», «Микроскопия и микроанализ» и «Оптические и лазерные технологии» при поддержке гранта РНФ № 19-17-00141.

ЛИТЕРАТУРА

1. Frank-Kamenetskaya O.V., Zelenskaya M.S., Izatulina A.R., Gurzhiy V.V., Rusakov A.V., Vlasov D.Y. Oxalate formation by *Aspergillus niger* on manganese ore minerals // Am. Mineral. 2022. V. 107. P. 100–109.
2. Frank-Kamenetskaya O.V., Zelenskaya M.S., Izatulina A.R., Vereshchagin O.S., Vlasov D.Y., Himelbrant D.E., Pankin D.V. Copper oxalate formation by lichens and fungi // Scientific Reports. 2021. V. 11(1). P. 24239.
3. Gadd G.M., Bahri-Esfahani J., Li Q., Rhee Y.J., Wei Z., Fomina M., Liang X. Oxalate production by fungi: Significance in geomycology, biodeterioration and bioremediation // Fungal Biol. Rev. 2014. V. 28. P. 36–55.
4. Guastoni A., Gentile P., Nestola F., Soldani V., Zorzi F. Humboldtina e whewellite due nuoviossalati per il Monte Cervandone, valle Devero (VB) // Riv. Mineral. Ital. 2015. V. 4. P. 250–254.
5. Krajanová V. Discoveries and identification methods of metal oxalates in lichens and their mineral associations: A review of past studies and analytical options for lichenologists // Fungal Biology Reviews. 2023. V. 43. P. 100287.
6. Purvis O.W. The occurrence of copper oxalate in lichens growing on copper sulphide-bearing rocks in Scandinavia // Lichenologist. 1984. V. 16(2). P. 197–204.
7. Sarret G., Manceau A., Cuny D., Van Haluwyn C., Deruelle S., Hazemann J., Soldo Y., Eybert-Berard L., Menthonnex J. Mechanisms of lichen resistance to metallic pollution // Environ. Sci. Technol. 1998. V. 32(21). P. 3325–3330.
8. Vlasov D.Yu., Frank-Kamenetskaya O.V., Zelenskaya M.S., Sazanova K.V., Rusakov A.V., Izatulina A.R.: The use of *Aspergillus niger* in modeling of modern mineral formation in lithobiotic systems // In: Baughan E. (ed.) Aspergillus Niger. Nova Science Publishers. 2020. P. 1–121.
9. Wilson M.J., Jones D. The occurrence and significance of manganese oxalate in Pertusaria corallina (Lichenes) // Pedobiologia. 1984. V. 26. 373–379.
10. Wilson M.J., Jones D., McHardy, W.J. The weathering of serpentinite by *Lecanora atra* // Lichenologist. 1981. V. 13(2). P. 167–176.
11. Zelenskaya M.S., Izatulina A.R., Frank-Kamenetskaya O.V., Vlasov D.Y. Iron Oxalate Humboldtine Crystallization by Fungus Aspergillus niger // Crystals. 2021. V. 11. P. 1591.

МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ИЗОКУБАНИТА

Воронин М.В., Сипавина Л.В., Осадчий Е.Г.

Институт экспериментальной минералогии им. акад. Д.С. Коржинского РАН, Черноголовка, Россия, voronin@iem.ac.ru

Изокубанит ($CuFe_2S_3$) – типичный минерал сульфидных руд современных океанических образований [Ненашева, Кравченко, 2014]. Кристаллизуется в кубической сингонии, структурный тип сфалерита, пространственная группа $F\bar{4}3m$ (216). Катионы железа и меди статистически занимают половину тетраэдрических позиций в структуре.

Имеющиеся литературные данные [Yund, Kullerud, 1966; Dutrtzac, 1976; Kaneda et al., 1978] по сечению $CuFeS_2$-FeS фазовой диаграммы Cu-Fe-S очень противоречивы, вплоть до того, что состав изокубанита не соответствует формуле $CuFe_2S_3$. Анализ природных составов [Ненашева, Кравченко, 2014] показал, что состав изокубанита меняется в пределах $Cu_{1.1}Fe_{1.9}S_3$–$Cu_{0.9}Fe_{2.1}S_3$.

Образцы изокубанита были получены методом синтеза в ампулах из кварцевого стекла из меди, железа и элементарной серы, взятых в соотношении 1:2:3, при температурах отжига 600, 350, 190 °C и разном времени экспозиции. Рентгенофазовый анализ показал, что основной фазой является соединение со структурой изокубанита с существенной примесью халькопирита.

Мёссбауэровские спектры сняты при комнатной температуре на спектрометре MS-1104Em (Южный федеральный университет (ЮФУ), Ростов-на-Дону) с источником ^{57}Co в матрице из родия. В качестве стандарта использовалось α-Fe. Разложение спектра выполнено по программе Univem MS (ЮФУ, Ростов-на-Дону). Для измерений были использованы порошковые пробы навеской 80–90 мг, запрессованные в таблетки диаметром 18 мм, в которых в качестве связующего использовался парафин.

Анализ спектров показал, что они содержат синглет, дублет и два секстета, которые принципиально не различаются по параметрам, за исключением уменьшения величины квадрупольного расщепления у дублета на 0.15 мм/с у отожжённого при 190 °C образца. При этом синглет отсутствует на спектре, полученном на образце, отожженном при 600 °C. Один из секстетов приписан халькопириту, и его вклад постоянен и составляет порядка 25%. Второй секстет не идентифицирован, и его вклад постепенно уменьшается с увеличением времени отжига. Секстет и дублет приписаны изокубаниту и, предположительно, соответствуют железу в разных структурных позициях. Полученные результаты подтверждают рентгеноструктурные данные из работы [Szymański, 1974], в которой утверждалось, что часть катионов (9.4%) занимает пустующие тетраэдрические позиции с соответствующим появлением вакансий в катионной подрешетке, характерной для упорядоченной структуры. При этом данные результаты не были воспроизведенны в последующих рентгеноструктурных работах [Mizota, Koto, 1983; Barbier et al., 2017; Anger et al., 2018]. На основании полученных результатов в сочетании с данными рентгеноструктурного анализа предложено увеличить время отжига при 190 °C для подтверждения полученных выводов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ненашева С.Н., Кравченко Т.А. Особенности состава изокубанита и полиморфные модификации соединения $CuFe_2S_3$ // Записки Российского минералогического общества. 2014. Т. 143. №. 5. С. 84-97.
2. Anger E., Maignan A., Barbier T., Pralong V. $CuFe_2S_3$ as electrode material for Li-ion batteries // RSC Advances. 2018. V. 8(47). P. 26691–26695.
3. Barbier T., Berthebaud D., Frésard R., Lebedev O.I., Guilmeau E., Eyert V., Maignan A. Structural and thermoelectric properties of n-type isocubanite $CuFe_2S_3$ // Inorganic Chemistry Frontiers. 2017. V. 4(3). P. 424–432.
4. Dutrtzac J.E. Reactions in cubanite and chalcopyrite // Canadian Mineralogist. 1976. V. 14. P. 172–181.
5. Kaneda H., Shoji T., Takenouchi S. Heating experiments of cubanite // Mining Geology. 1978. V. 28(148). P. 71–82.
6. Mizota T., Koto K. Disorder of metal atoms in the structure of quenched high-temperature cubanite, $CuFe_2S_3$, Z= 4/3 // Mineralogical Journal. 1983. V. 11(5). P. 213–221.
7. Szymański J.T. The crystal structure of high-temperature $CuFe_2S_3$ // Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials. 1974. V. 140(3–4). P. 240–248.
8. Yund R.A., Kullerud G. Thermal stability of assemblages in the Cu–Fe–S system // Journal of Petrology. 1966. V. 7(3). P. 454–488.

ВЕЩЕСТВЕННАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОРОД И ТАНТАЛ-НИОБИЕВЫХ РУД БОЛЬШЕТАГНИНСКОГО МАССИВА

Гавриленко В.В.[1, 2, 3], Сукнёва М.О.[2, 4], Радомская Т.А.[1, 2]

[1]Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Россия, verf61@yandex.ru
[2]Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, Россия, taniaojigova@mail.ru
[3]Институт земной коры СО РАН, Иркутск, Россия
[4]Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия, masha.sukneva@mail.ru

Одними из востребованных редких металлов являются ниобий и тантал – легирующие металлы, которые обладают устойчивостью к действию многих агрессивных сред, тугоплавкостью, коррозионной стойкостью, способностью образовывать жаропрочные, сверхпроводящие и другие сплавы. Потребность России в сплавах на основе тантала и ниобия удовлетворяется большей частью за счёт импорта. Целесообразность освоения тантал-ниобиевых руд Большетагнинского месторождения определяется территориальной доступностью, относительно простым минеральным составом руд и возможностью их добычи открытым способом. Подсчитанные запасы Nb_2O_5 составляют около 5% от российских запасов [Машковцев и др., 2008]. Большетагнинское месторождение приурочено к карбонатитовому комплексу одноименного массива ультраосновных щелочных пород и карбонатитов, располагающегося на территории Иркутской области в предгорьях Саян и входящего в Зиминскую группу интрузий рифейского возраста (680–640 млн лет – неопротерозойская эра, криогенный период). Месторождение локализовано на северо-западе массива, в его строении принимают участие микроклиновые и биотитовые местасоматиты, ийолиты, апатит-эгириновые породы и карбонатиты.

Целью работы является вещественная характеристика пород и тантал-ниобиевых руд Большетагнинского месторождения. Определение минеральных фаз по оптическим диагностическим свойствам и изучение их текстурно-структурных особенностей проведено с помощью поляризационного микроскопа Olympus BX-51 с функциями проходящего и отражённого света в ИГХ СО РАН (рис. 1). Шлифы прокрашены по специальной методике, позволяющей наиболее эффективно оценить процентное соотношение полевых шпатов и фельдшпатоидов, а также определить карбонаты кальция и железа.

Проведен рентгенофлуоресцентный анализ 122 проб пород и руд Большетагнинского массива. Рентгенофлуоресцентный анализ на содержание ниобия выполнялся спектрометром VRA-30 в ИГХ СО РАН.

Рудные сульфидно-апатит-слюдистые породы сложены биотитом – 20–60 об. %, сульфидами – 10–15 об. %, апатитом – 1–12 об. %, калиевым полевым шпатом <10 об. %, пирохлором – 1–6 об. %, магнетитом <5 об. %, карбонатом <5 об. %.

Магнетит-сульфидная руда состоит из сульфидов (пирита, халькопирита) – 60 об. %, магнетита и гематита <15 об. %, полевого шпата <10 об. %, кварца <8 об. %, апатита <5 об. %, пирохлора <2 об. %. Содержание Nb_2O_5 в данном образце достигает 1.2 мас. %.

Рудные кальцитовые карбонатиты – это среднезернистые и мелкозернистые породы розового, охристого или тёмно-коричневого цвета, состоящие из кальцита – 70–90 об. %, апатита – 1–10 об. %, пирохлора <2 об. %, кварца <5 об. %, пирита <1 об. %, гематита <1 об. %. Апатит-пирохлоровый парагенезис в кальцитовых карбонатитах образует гнезда и прожилки.

По методическим рекомендациям [Методические рекомендации…, 2007] рядовые руды этого месторождения содержат Nb_2O_5 от 0.3 до 1.3 мас. %. 12 из 122 проанализированных проб вошли в число рядовых руд, 8 проб отнесены к весьма богатым рудам – содержания Nb_2O_5 в них попадают в интервал значений от 1.3 до 6.1 мас. % (рис. 2). В вышеуказанной работе отмечено, что пирохлоровое оруденение в Большетагнинском месторождении развивается не в карбонатитах, а в микроклинитах – калишпатовых метасоматитах по ультраосновным щелочным породам и в апатит-пирохлоровых породах [Методические рекомендации…, 2007]. В работе [Пикалова, 2017] было показано, что тантал-ниобиевые руды также связаны с карбонатит-слюдистыми и слюдистыми породами. Нами установлено, что из двадцати рудных проб, одиннадцать связаны с сульфидно-апатит-слюдистыми породами, четыре – с кальцитовыми карбонатитами, также обнаружен рудные ийолит, микроклинит, слюдисто-карбонатная брекчия, магнетит-сульфидная порода и пирохлор-апатитовая порода.

На диаграмме отношения содержания суммы щелочей оксидов натрия и калия к диоксиду кремния

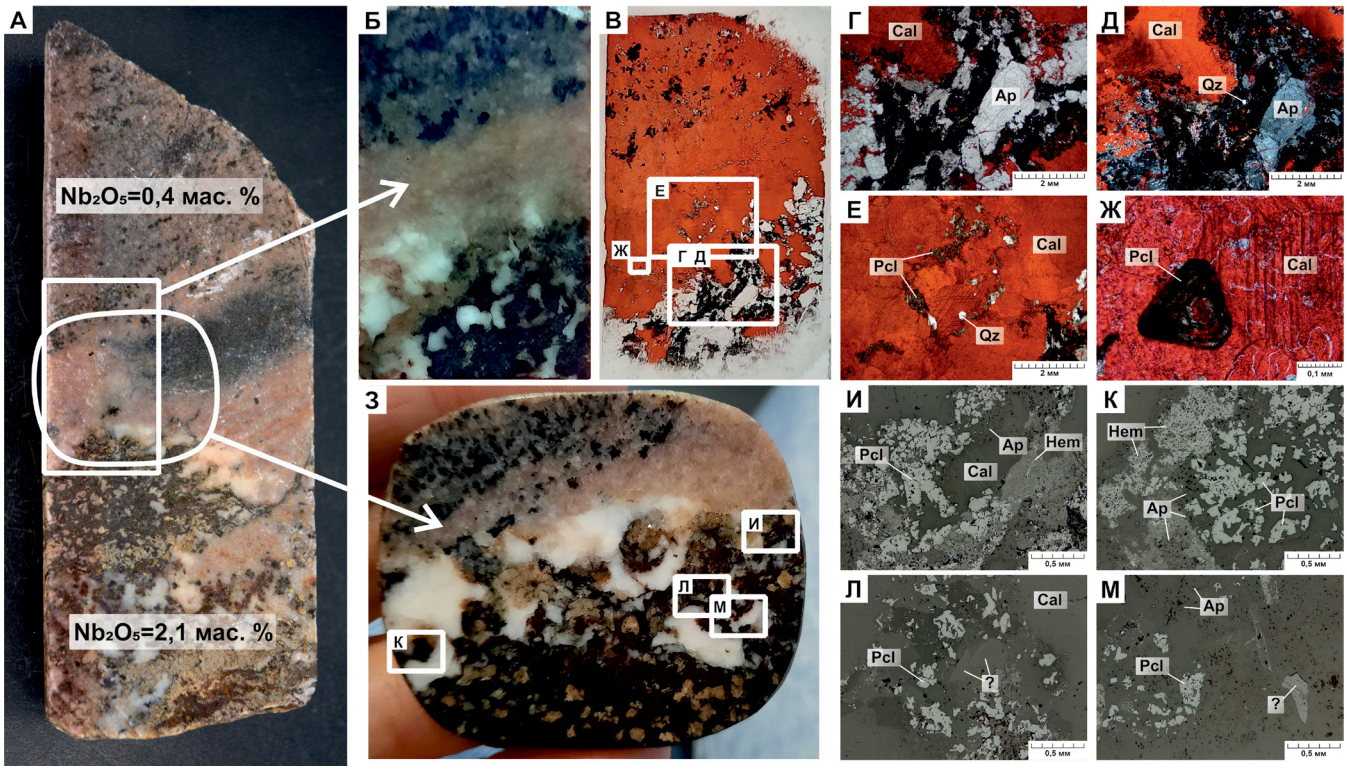


Рис. 1. Фотография образца (а), шлифа (б, в), аншлифа (з) и микрофотографии (г-ж, и-м) апатит-карбонатитовой породы с пирохлоровым оруденением.
г–ж – в проходящем поляризованном свете: г, е – при одном поляризаторе, д, ж – при скрещенных поляризаторах;
и–м – в отражённом свете. Ap – апатит, Cal – кальцит, Hem – гематит, Pcl – пирохлор, Qz – кварц,
? – недиагностированные фазы

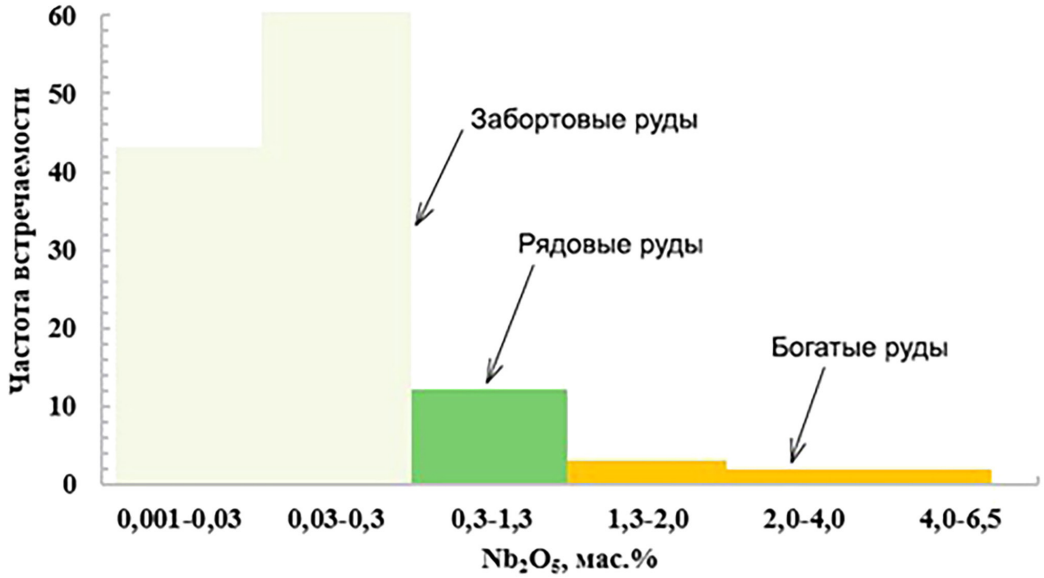


Рис. 2. Гистограмма встречаемости содержания Nb_2O_5 в породах Большетагнинского массива

в породах Большетагнинского массива отмечается положительная корреляция между данными элементами и единый тренд, свидетельствующие о процессе эволюции магматического расплава, из которого сформировался щелочно-крабонатитовый комплекс (рис. 3). На диаграмме TAS для химической классификации и диагностики плутонических пород фигуративные точки составов пород массива, вошедшие в границы значений, располагаются в области щелочных ультраосновных пород и фоидитов. Тантал-ниобиевые руды представлены преимущественно сульфидно-апатит-слюдистыми породами и попадают в область силикокарбонатитов. Пирохлор-апатитовые породы содержат минимальные значения Na_2O+K_2O и SiO_2.

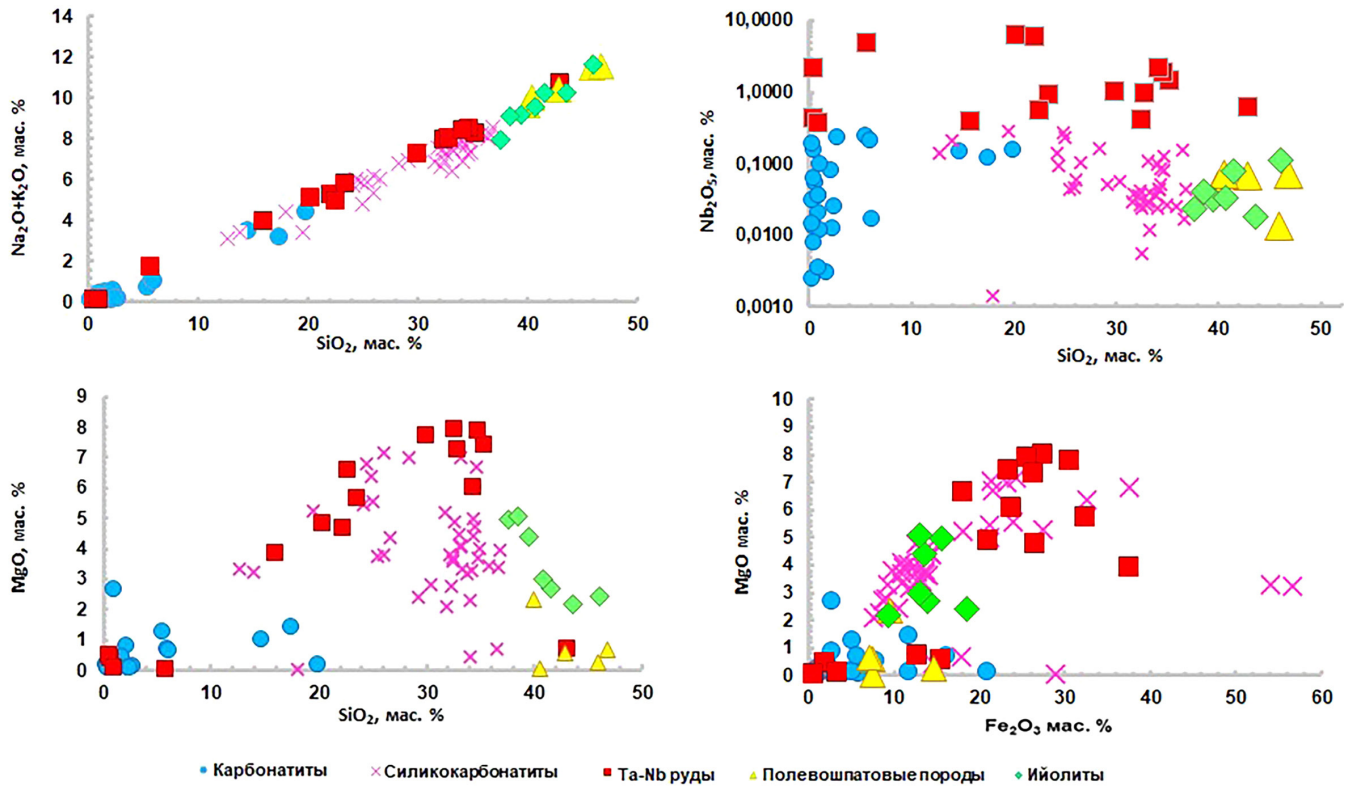


Рис. 3. Диаграммы отношений оксидов петрогенных и рудных элементов в породах и рудах Большетагнинского массива

На диаграмме отношения пентаоксидов ниобия и фосфора отмечается положительная корреляция между этими элементами в полевошпатовых породах, карбонатитах и рудах массива, что указывает на парагенезис тантал-ниобиевой минерализации и фосфатов.

В результате проведенного исследования сделан вывод, что пирохлоровое оруденение в Большетагнинском месторождении связано не только с пирохлор-апатитовыми, микроклинитовыми и слюдистыми породами, но также обнаружено в кальцитовых карбонатитах, магнетит-сульфидных, сульфидно-апатит-слюдистых породах и в йолите.

Авторы благодарят своих коллег д.г.-м.н. А.Г. Дорошкевич, к.г.-м.н. И.Р. Прокопьева, к.г.-м.н. И.А. Избродина и к.г.-м.н. Н.В. Алымову за помощь при проведении полевых работ. Авторы выражают свою признательность аналитикам ИГХ СО РАН: д.т.н. А.Л. Финкельштейну, к.х.н. Е.В. Чупариной, к.х.н. В.М. Чубарову, к.э.н. Т.С. Айсуевой. Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания по Проекту № 0284-2021-0008.

ЛИТЕРАТУРА

1. Машковцев Г.А., Коротков В.В., Печенкин И.Г., Покалов В.Т., Рогожин А.А. Минерально-сырьевой потенциал металлургии России // Разведка и охрана недр. 2008. Т. 9. С. 63–68.
2. Методические рекомендации по применению Классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых. Ниобиевые, танталовые руды и редкоземельные элементы. Утв. распоряж. МПР РФ № 37-р от 05.06.2007 г. М., ГКЗ. 2007. 43 с.
3. Пикалова В.С. Геолого-экономическая оценка нового потенциально-промышленного типа ниобиевых руд на примере Большетагнинского месторождения // Диссертация на соискание учёной степени к.г.-м.н. Москва. 2017. 136 с.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЦИРКОНА ИЗ БЕРИЛЛСОДЕРЖАЩИХ РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫХ ПЕГМАТИТОВ ШОНГУЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (КОЛЬСКИЙ РЕГИОН)

Галеева Е.В., Кудряшов Н.М., Зыкова Т.С.

Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, Россия, uthg@mail.ru

Литий-цезий-танталовые (LCT) пегматиты являются главным источником Li, Cs, Nb, Ta и других редких металлов. Редкометалльные пегматиты расположены на всех докембрийских щитах, сложенные архейскими и протерозойскими породами [Černý, 1991; London, 2018; Tkachev, 2011; McCauley, Bradley, 2014; Редкометалльные пегматиты..., 1997]. Месторождения редкометалльных пегматитов в Кольском регионе в основном локализованы в архейском зеленокаменном поясе Колмозеро-Воронья. В северо-западной части зеленокаменного пояса размещены месторождения Охмыльк, Васин-Мыльк и Полмос, а в юго-восточной части – Колмозерское месторождение сподуменовых пегматитов [Гинзбург, 1950; Соседко, 1961; Волошин, Пахомовский, 1988; Kudryashov et al., 2020]. Пегматитообразование связано со всеми глобальными эпохами в истории Земли. Пик формирования пегматитов в архее проходил на рубеже 2.6-2.7 млрд лет, в протерозое ~1.8 млрд лет и в фанерозое около 1 млрд лет назад. Более молодые этапы кристаллизации пегматитов отмечены в палеозое на рубеже ~ 300 млн лет назад [McCauley, Bradley, 2014]. В настоящее время известно, что редкометалльные пегматиты с пояса Колмозеро-Воронья образовывались в архее-протерозое [Морозова и др., 2017; Кудряшов и др., 2015].

Шонгуйское месторождение относится к зеленокаменному поясу Колмозеро-Воронья (в северо-западной части пояса) и представляет собой выходы бериллсодержащих редкометалльных пегматитов [Антонюк, 1962, 1968, 1976; Пономарева и др., 2015]. Месторождение расположено вблизи озера Большой Лапоть. В пределах месторождения выделены более 300 пегматитовых жил, пять из которых являются бериллсодержащими. Пегматитовые тела расположены, в основном, отдельными кустами среди сланцеватых плагиоклазовых амфиболитов, амфибол-биотитовых и меланократовых биотитовых и двуслюдяных гнейсов (рис. 1) [Антонюк, 1962, 1968, 1976].

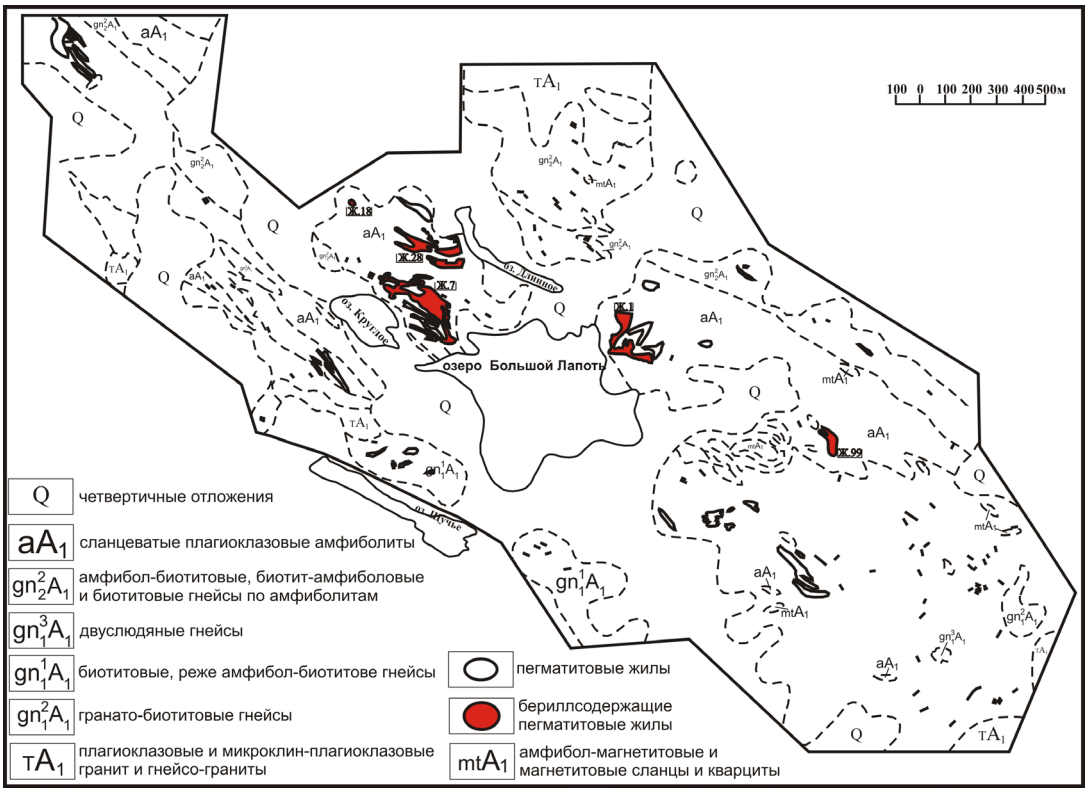


Рис. 1. Схема геологического строения пегматитов Шонгуйского бериллсодержащего месторождения [Антонюк, 1970]. Красным отмечены жилы, содержащие берилл

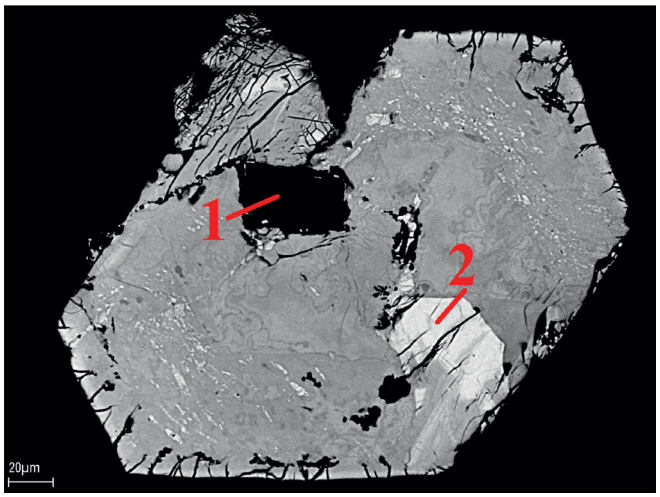


Рис. 2. Изображение циркона в отраженных электронах (BSE): 1 – включения альбита, 2 – фаза, обогащенная Hf

В районе пегматитового поля бериллсодержащими пегматитовыми жилами являются только 5. Самые крупные и хорошо обнаженные на поверхности жилы №1 и №7. Для изучения цирконов из редкометалльных пегматитов были отобраны образцы с жилы №7, представленной длиной 45–47 метров, мощностью 6 метров, которая занимает субширотное положение. Главные породообразующие минералы пегматитового тела представлены кварцем, калиевым полевым шпатом (микроклин) и альбитом; второстепенные минералы: турмалин (шерл), мусковит, гранат (спессартин), группа апатита и берилл. Жила №7 имеет зональное строение, в котором выделяются 4 зоны. Центральная зона сложена гигантозернистым блоковым пегматитом, которая сменяется на узкую полосу среднезернистого кварц-альбитового пегматита с обогащением турмалином и бериллом, далее узкая полоса сменяется мелкозернистым аплитовым пегматитом с гранатом. Краевая зона представлена среднезернистым кварц-альбитовым пегматитом с минералами группы апатита, турмалином, мусковитом и бериллом.

Образцы с цирконом были отобраны из узкой зоны мелкозернистого аплитового пегматита с минералами группы граната (спессартин) и краевой части, сложенной среднезернистым кварц-альбитовым агрегатом с минералами группы апатита, турмалином, мусковитом и бериллом. Циркон из пробы ШМ-8 представлен изометричными дипирамидально-призматическими, идиоморфными прозрачными коричневыми зернами, а также ксеноморными кристаллами серо-коричневого цвета. Размер циркона ~ 0.2–0.3 мм. Для циркона характерна зональность, которая выделяется чередованием светлых и темных полос. В цирконе присутствуют включения альбита и фазы, обогащенные Hf микронного размера. Наблюдается внешняя кайма перекристаллизации циркона, которая проявлена в виде светлых полос разной мощности и не на всех кристаллах. В некоторых индивидах края зерен разбиты трещинами (рис. 2).

В цирконе из образца ШМ-9 отмечены включения оксида урана (возможно уранинит), альбита, минералов группы апатита и группы колумбит-танатлита микронного размера. Перекристаллизованные внешние каймы четко выделены белыми зонами разной мощности, по которым развиваются трещины (рис. 3).

Циркон с Шонгуйского месторождения бериллсодержащих пегматитов, вероятно, формировался на одной из самых ранних стадий кристаллизации пегматитового расплава. В зернах присутствуют многочисленные включения альбита, апатита, оксида урана и включения зон с повышенным содержанием Hf. На последующих стадиях циркон подвергся из-

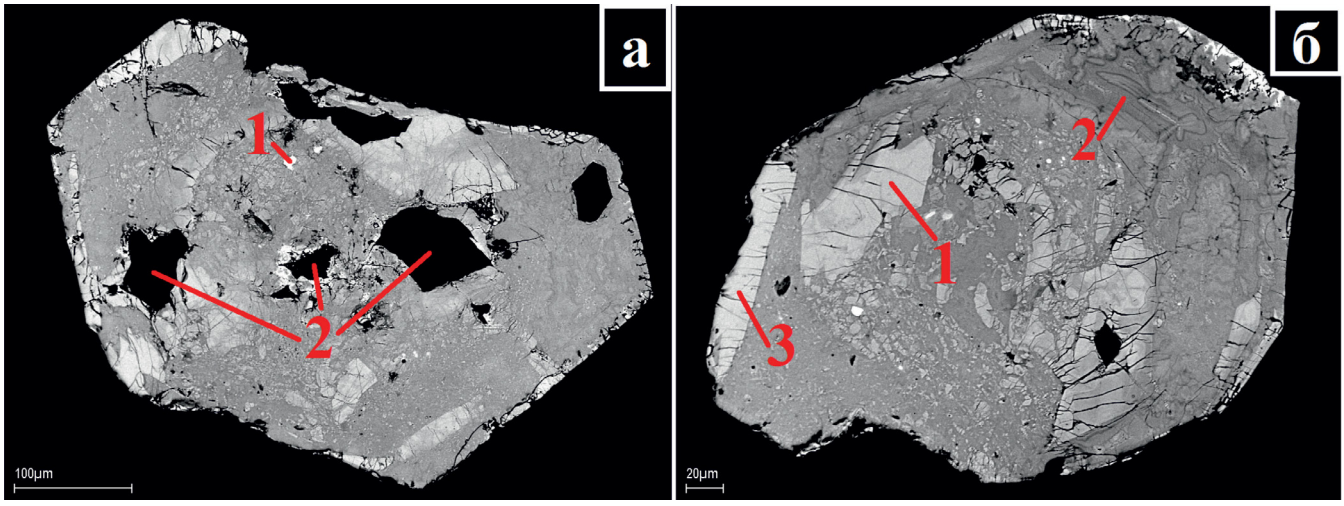


Рис. 3. Изображение циркона в отраженных электронах (BSE): а) 1 – оксиды урана, 2 – альбит; б) 1 – светлая, наименее измененная зона, 2 – темная, сильно измененная зона, 3 – перекристаллизованная кайма

менениям под действием флюидов. На последней стадии произошло образование внешних кайм за счет полной перекристаллизации циркона.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-27-00589.

ЛИТЕРАТУРА

1. Антонюк Е.С. Структурно-минеральные комплексы гранитных пегматитовых жил // Материалы по минералогии Кольского полуострова. Изд-во Кольск. фил. АН СССР, Апатиты. Вып. 3. 1962. С. 134–142.
2. Антонюк Е.С. Некоторые особенности пространственного распределения типов пегматитовых жил в одном из пегматитовых полей С-З части Кольского полуострова // Материалы по минералогии Кольского полуострова. Изд-во Кольск. фил. АН СССР, Апатиты. Вып. 6. 1968. С. 153–161.
3. Антонюк Е.С. Геология и геохимия гранитных пегматитов района озера Большой Лапоть. Л.: Недра, 1976. 237 с.
4. Волошин А.В., Пахомовский Я.А. Минералогия тантала и ниобия в редкометалльных пегматитах. Л.: Наука, 1988. 240 с.
5. Гинзбург И.В. Предварительный отчет: «Месторождения лепидолито-сподуменовых пегматитов г. Охмыльк-тундра» район Воронинского погоста / АН СССР. Кольский филиал им. С.М. Кирова ГИ, 1950. 58 с.
6. Кудряшов Н.М., Лялина Л.М., Апанасевич Е.А. Возраст редкометальных пегматитов месторождения Васин-Мыльк (Кольский регион): результаты геохронологического U-Pb исследования микролита // Докл. АН. 2015. Т. 461(4). С. 437–441.
7. Морозова Л.Н., Баянова Т.Б., Базай А.В., Лялина Л.М., Серов П.А., Борисенко Е.С., Кунаккузин Е.Л. Редкометалльные пегматиты Колмозерского литиевого месторождения Арктического региона Балтийского щита: новые геохронологические данные // Вестн. КНЦ РАН. 2017. Т. 1. С. 43–52.
8. Пономарева Н.И., Гордиенко В.В., Шурекова Н.С. Физико-химические условия формирования берилла в месторождении «Большой Лапоть» (Кольский полуостров). Изд-во: Вестник Санкт-Петербургского университета. Сер. 7. Вып. 3, 2015. С. 4–20.
9. Редкометалльные пегматиты. Гранитные пегматиты. Под ред. Б.М. Шмакина. Т. 2. Новосибирск: Наука, 1997. 286 с.
10. Соседко А.Ф. Материалы по геологии и геохимии гранитных пегматитов. М.: Госгеолтехиздат, 1961. 152 с.
11. Černý P. Rare-element granite pegmatites. Part I: anatomy and internal evolution of pegmatite deposits // Geosci. Can. 1991. V. 18. P. 49–67.
12. Kudryashov N.M., Udoratina O.V., Coble M., Steshenko E.N. Geochronological and geochemical study of zircon from tourmaline-muscovite granites of the Archaean Kolmozero–Voronya Greenstone Belt: Insights into sources of the rare-metal pegmatites // Minerals. 2020. V. 10(9). P. 760. doi: 10.3390/min1009076.
13. London D. Ore-forming processes within granitic pegmatites // Ore Geol. Rev. 2018. V. 101. P. 349–383.
14. McCauley A., Bradley D.C. The global age distribution of granitic pegmatites // Can. Mineral. 2014. V. 52. P. 183–190.
15. Tkachev A.V. Evolution of metallogeny of granitic pegmatites associated with orogens throughout geological time. Geological Society, London, Special Publications. 2011. V. 350. P. 7–23.

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ ГИДРОКСИЛАПАТИТ-ГИАЛУРОНОВАЯ КИСЛОТА

Герк С.А., Никитина А.И., Голованова О.А.

Омский государственный университет имени Ф.М. Достоевского, Омск, Россия, gerksa_11@mail.ru

Создание биоподобных материалов, максимально соответствующих по своей структуре природной костной ткани организма, является важнейшей задачей биотехнологии и современной медицины (травматологии, ортопедии, стоматологии, костной онкологии, косметологии и т. д.) [Крылов и др., 2012]. Перспективными материалами являются композиты на основе гидроксилапатита (ГА) и органических полимеров (коллагена, желатина, хитозана, гиалуроновой кислоты, полилактидов и др.) [Кубарев и др., 2006; Cui et al., 2021]. Такие имплантаты имеют ряд преимуществ: неорганическая компонента обеспечивает необходимый уровень биоактивности и биосовместмости, а полимерная матрица – определенную степень формируемости и прочности ГА [Jensen et al., 2020]. В качестве органической матрицы может использоваться структурообразующий гликозаминогликан биологических жидкостей – гиалуроновая кислота. За счет создания сетчатой микроструктуры в растворе полисахарид концентрирует вокруг себя воду, компоненты межклеточного вещества, клетки [Dovedytis et al., 2020; Khabarov et al., 2015; Cui et al., 2021]. В связи с этим биоматериалы на основе гиалуроновой кислоты могут обеспечивать желаемую адгезию и сцепление имплантата с окружающими тканями.

Цель работы: исследования химического состава, термической устойчивости композитов на основе гидроксилапатита и высокомолекулярной гиалуроновой кислоты.

Объекты и методы исследования:

Синтез КГА осуществлен из раствора, соответствующего по ионно-электролитному составу, pH и ионной силе синовиальной жидкости здорового взрослого среднестатистического человека [Голованова и др., 2013]. В качестве источника высокомолекулярной гиалуроновой кислоты (ВГК) применяли гиалуронат натрия (квалификация «ч.», $M \geq 2 \cdot 10^6$, Германия). Концентрация соли полисахарида в модельных растворах составляла от 0.5 до 2.5 г/л. Кислотность модельной системы составила 7.40±0.05, время кристаллизации осадков – 7 суток. Термический анализ проводился на синхронном термическом анализаторе STA-449C NETZSCH. Пробы прокаливали в атмосфере воздуха от 25 до 1000 °C со скоростью 10 °C/мин. По полученным термогравиметрической (ТГ), дифференциально-гравиметрической (ДТГ) и дифференциально-термической (ДТА) кривым определялись массовые потери компонентов образцами при нагревании и наблюдаемые термические эффекты (программный пакет Proteus 7.10).

Результаты и их обсуждение.

Исследованы особенности термопревращения композитов, представленных карбонат-гидроксилапатитом (КГА) и ВГК в температурном интервале 25–1000 °C. В соответствии с анализом кривых ДТА (рис. 1а) образцов были выделены четыре этапа.

На первом этапе (*I, 25-280 / 25-240 °C)*[1], *эндотермический эффект*) происходит удаление химически не связанной, адсорбированной воды, разложение легколетучих примесей (например, адсорбированного CO_2). Схематично процессы удаления воды можно представить в виде:

$$[КГА \times nH_2O] \times mH_2O_{(тв.)} \rightarrow КГА \times nH_2O_{(тв.)} + mH_2O_{(г.)} + Q \quad (1)$$

Второй этап (*II, 280-470 / 240-380(435) °C экзотермический эффект*) сопровождается дегидратацией хемосорбированной и структурно-связанной (кристаллизационной) воды по схеме:

$$КГА \times nH_2O_{(тв.)} \rightarrow КГА_{(тв.)} + mH_2O_{(г.)} + Q \quad (2)$$

На третьем этапе (*III, 470-750 / 380(435) - 655(760) °C, экзотермический эффект*) происходит дальнейшая десорбция кристаллизационной воды. Но основной вклад на термических кривых композитов КГА-ВГК вносит горение молекул гиалуроновой кислоты. Продуктами термического разложения биополимера могут быть олигосахариды, низкомолекулярные гиалуронаты, которые образуются при разрыве 1-3- и 1-4 гликозидных связей в молекуле полисахарида [Khabarov at al., 2015]. Показано, что данный температурный интервал можно разбить на два подэтапа (до 552 °C - *III.1* и после 552 °C - *III.2*, рис. 1а), которые зависят от содержания ВГК в модельном растворе и, очевидно, от силы сцепления органических молекул с поверхностью твердой фазы.

При более высоких температурах на четвертом этапе (*IV,* 750-1000 / 665 (760) – 1000 °C) отмечается

[1] Указаны температуры разложения образца, полученного без ВГК/композитов КГА-ВГК

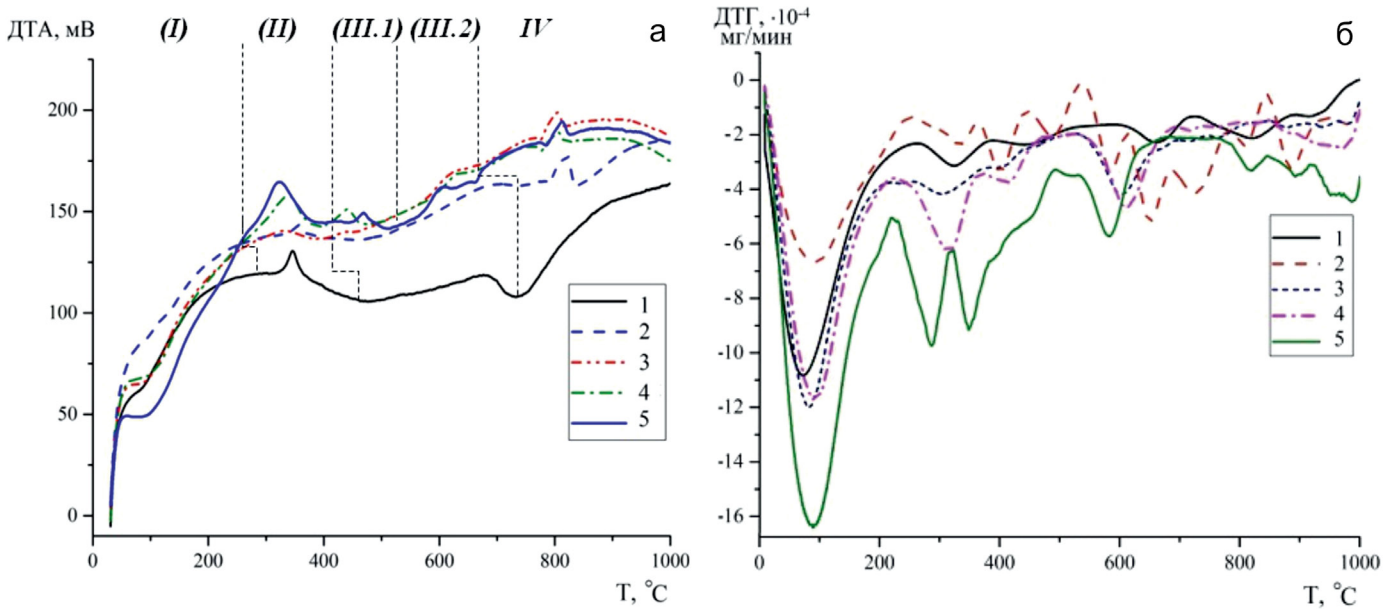


Рис. 1. Температурные интервалы преобразования разных составляющих на кривых ДТА (а) и кривые ДТГ (б) образцов, синтезированных при содержании ВГК в модельном растворе, г/л: 0 (1); 0.5 (2); 1.0 (3); 1.5 (4); 2.0 (5)

экзотермический пик при 884 °С на кривых ДТА образца, в составе которых отсутствует полисахарид и более выраженный экстремум при ≈ 800 °С для композитов КГА-ВГК. В данном температурном интервале происходит непосредственно преобразование КГА, а именно, удаление карбонат-ионов из его структуры в виде CO_2 при переходе нестехиометричного КГА в стехиометричную фазу ГА или β-$Ca_3(PO_4)_2$:

$$Ca_{10}(PO_4,CO_3)_6(OH)_2 \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 6CO_2\uparrow - Q \quad (3)$$

$$Ca_9(PO_4)_{6-x-y}(HPO_4)_y(CO_3)_x(OH)_{2-y(тв.)} \xrightarrow{800°C} \xrightarrow{800°C} 3\beta\text{-}Ca_3(PO_4)_{2(тв.)} + xCO_{2(г.)} + 2H_2O_{(г.)} - Q \quad (4)$$

Показано, что вид кривых ДТА образцов (рис. 1а) с ВКГ близок к чистому КГА. На энергетических кривых композитов, в отличие от фазы, не содержащей полимер, значения экстремумов остаются без изменений, либо смещаются в области более низких температур (ΔТ ~ от 20 до 95 °С). Однако, несмотря на частичный сдвиг температурных интервалов, при разложении композитов выше 280/240 °С (этапы *II-IV*) выделяется наибольшее количество энергии, что может характеризовать содержание составляющих, прочность их связи с твердой фазой, а также особенности структурной организации молекул ВГК в составе образца. Отличие можно отметить на начальном этапе термического разложения биополимера (этап *III.1*). Выявлено, что при минимальной концентрации полимера в растворе (0.5 г/л), молекулы полисахарида менее прочно связаны с КГА. Пики этапов *II* и *III* (рис. 1б) не дают тепловых эффектов (рис. 1а). При больших содержаниях ВКГ в образце на кривых ДТА появляется экстремум, характеризующий энергетику данных процессов. Причем при максимальной концентрации полисахарида в растворе (≥ 2 г/л) температура разложения на этапе *III.1* (максимума кривой ДТА) возрастает от 437 °С до 457 °С, что указывает на более прочную связь молекул ВКГ с КГА. Известно, что для молекул ГК характерно наличие большого количества водородных связей. С увеличением вязкости раствора при высоких концентрациях (1–4 мас. %, особенно ВГК) полисахарид образует псевдогели. В таком растворе молекулы ВГК имеют вид трехмерной молекулярной сетки «сито», которая задерживает в своей структуре молекулы воды, ионы электролитов, белки, другие полисахариды, компоненты межклеточного матрикса, клетки, образуя единую систему. В связи с чем, при содержании полисахарида в растворе более 2 г/л (≈ 0.2 мас. %) происходит формирование более структурированного карбонат-гидроксилапатита, содержащего наибольшее количество кристаллизационной воды и карбонат-ионов, прочно связанного с органической матрицей.

Таким образом, показано, что при концентрациях в растворе ВГК более 2 г/л, полисахарид выступает структурообразующим биополимером (скаффолдом), в результате чего происходит формирование термически устойчивых карбонат-содержащих апатитов, закрепленных на трехмерных матрицах, в том числе, пригодных для изготовления керамических материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 23-23-00668.

ЛИТЕРАТУРА

1. Голованова О.А., Лемешева (Герк) С.А., Измайлов Р.Р. Способ моделирования костной минерализации коксартроза in vitro. Пат. 2496150. Российская Федерация. МПК G09B 23/28 (2006.01) / 2012115045/14, заяв. 16.04.2012, опубл. 20.10.2013.
2. Крылов С.Е., Крылова Е.А., Епинетов М.А. Биорезорбируемый материал на основе аморфного гидроксиапатита и способ его получения Пат. 2510740. Российская Федерация. МПК 25/32 (2006.01) / 2012150149/05, заяв. 26.11.2012, опубл. 10.04.2014.
3. Кубарев О.Л., Комлев В.С., Баринов С.М., Сергеева Н.С., Свиридова И.К., Кирсанова В.А., Ахмедова С.А., Солнцев К.А. Биокерамические гранулы с контролируемой кинетикой резорбции, предназначенные для терапии костных тканей // ДАН. 2006. Т. 409(1). С. 73–76.
4. Cui X., Huang C., Chen Z., Zhang M., Liu C., Su K., Wang J., Li L., Wang R., Li B., Chen D., Ruan C., Wang D., Lu W.W., Pan H. Hyaluronic acid facilitates bone repair effects of calcium phosphate cement by accelerating osteogenic expression // Bioactive Materials. 2021. V.6(11). P. 3801–3811.
5. Dovedytis M., Liu Z.J, Bartlett S. Hyaluronic acid and its biomedical applications: a review // Eng. Reg. 2020. V. 1. P. 102–113.
6. Jensen G., Holloway J.L., Stabenfeldt S.E. Hyaluronic acid biomaterials for central nervous system regenerative medicine // Cells. 2020. V. 9(9). P. 1–17.
7. Khabarov V.N., Selyanin M.A., Boykov P.Ya. Hyaluronic acid: preparation, properties, application in biology and medicine. United Kingdom: John Wiley & Sons limited, 2015. 205 p.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА ПРИРОДНЫХ ФОРМОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ И СОЗДАНИЕ 3D МОДЕЛЕЙ ЛОКАЛИЗАЦИИ ПРОДУКТИВНЫХ ЗАЛЕЖЕЙ

Гипский А.Н., Труфанов А.В.

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия, gipskiy@mail.ru, avtrufanov@sfedu.ru

В настоящее время значительное количество промышленных предприятий машиностроения и металлургии испытывают определенные трудности, связанные с низким качеством природных формовочных материалов (ПФМ) при литейном производстве. Речь идет об образовании пригара, каверн и различных неровностей на поверхности готовых отливок, возникающих вследствие вскрытия газово-жидких включений, законсервированных в зернах минералов, входящих в состав ПФМ, при их контакте с расплавленным материалом [Труфанов и др., 2007].

Для экспрессной оценки технологических свойств ПФМ мы предлагаем использовать методы термобарогеохимии, в частности вакуумную декриптометрию. В качестве основного технологического показателя выделен коэффициент флюидоактивности F, регистрируемый с помощью оригинальных приборов – вакуумных декриптографов ВД-5, разработанных сотрудниками Южного федерального университета [Труфанов и др., 2007].

Не секрет, что в Ростовской области весьма широко распространены кварцевые пески. Но их недостаток в плане использования в качестве ПФМ состоит в том, что в минералах, образующих данные пески, находятся низкотемпературные газово-жидкие включения, которые при контакте с расплавленным металлом вскрываются, а «вырвавшееся» из них содержимое образует каверны и неровности на поверхности металлической заготовки. Результаты проведенных вакуумно-декриптометрических анализов песков Аксайского месторождения наглядно демонстрируют наличие подобных эффектов газовыделения (рис. 1).

Для устранения подобных эффектов нами предложено прокаливание таких кварцевых песков до относительно невысоких температур с целью избавления от низкотемпературных включений [Майский и др., 1980]. В тоже время, вместо процедуры предварительного прокаливания песков (требующей определенных энергетических затрат) можно предложить ряд природных материалов, уже готовых к непосредственному использованию в качестве ПФМ. Речь идет о гранатовых и оливиновых концентратах, которые в значительном количестве сконцентрированы на предприятиях горно-перерабатывающей промышленности. В них, как правило, отсутствуют низкотемпературные включения, а, значит, коэффициент флюидоактивности будет значительно ниже, и при литье на заготовках будет куда меньше дефектов [Гамов, 1993]. В качестве примера нами были изучены гранатовые пески отвальных пород Тырныаузского

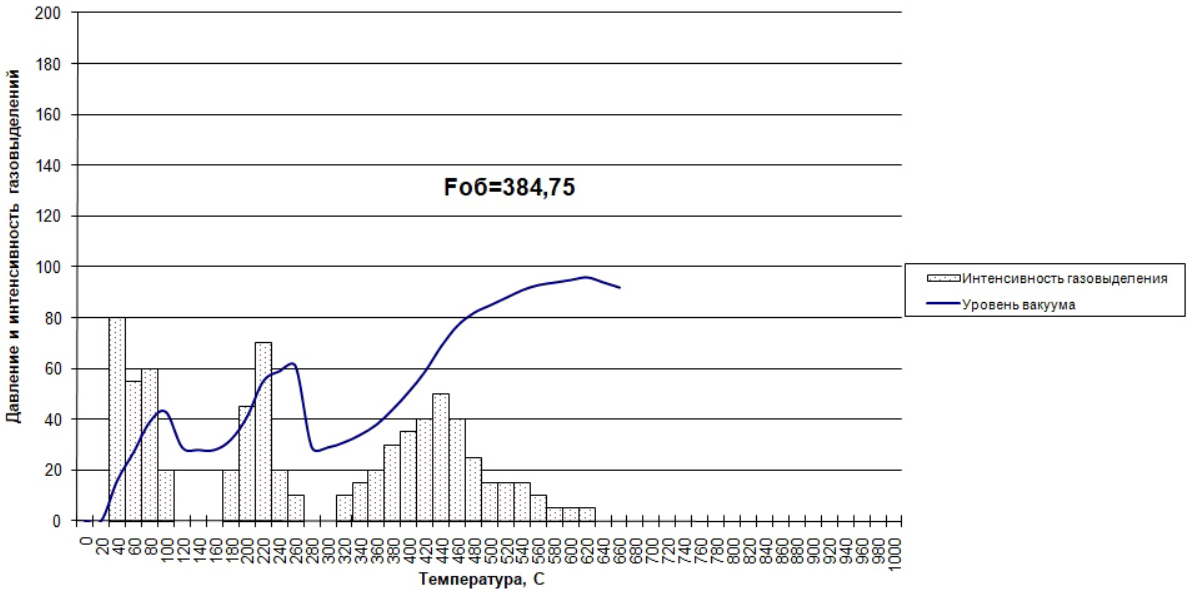


Рис. 1. Типовая вакуумная декриптограмма кварцевых песков Аксайского месторождения

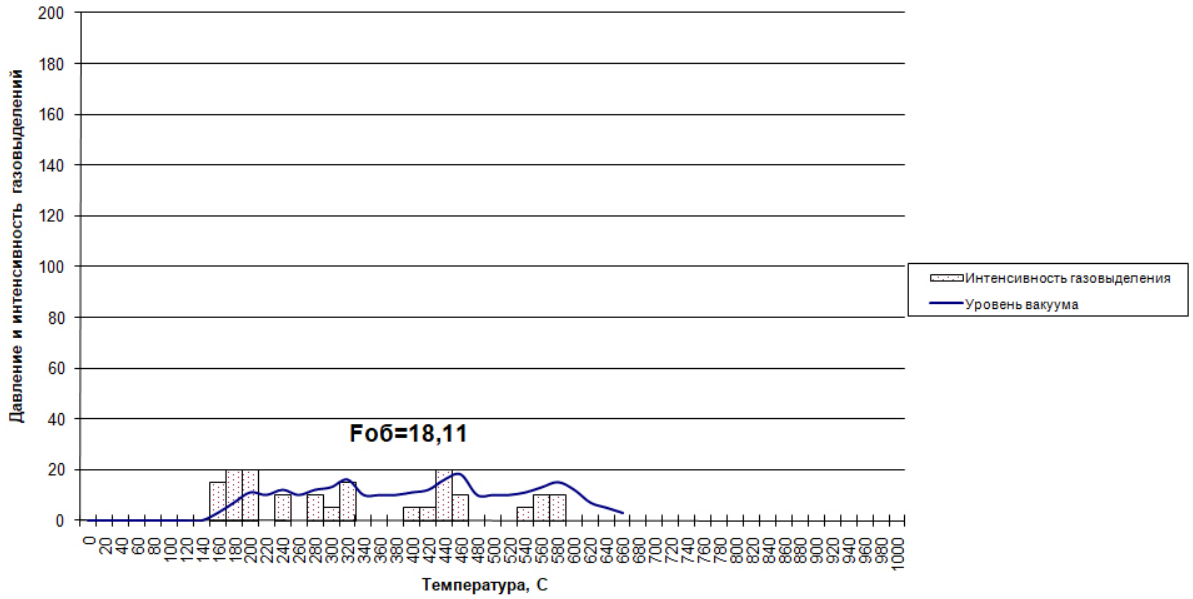


Рис. 2. Типовая вакуумная декриптограмма гранатовых песков Тырныаузского месторождения

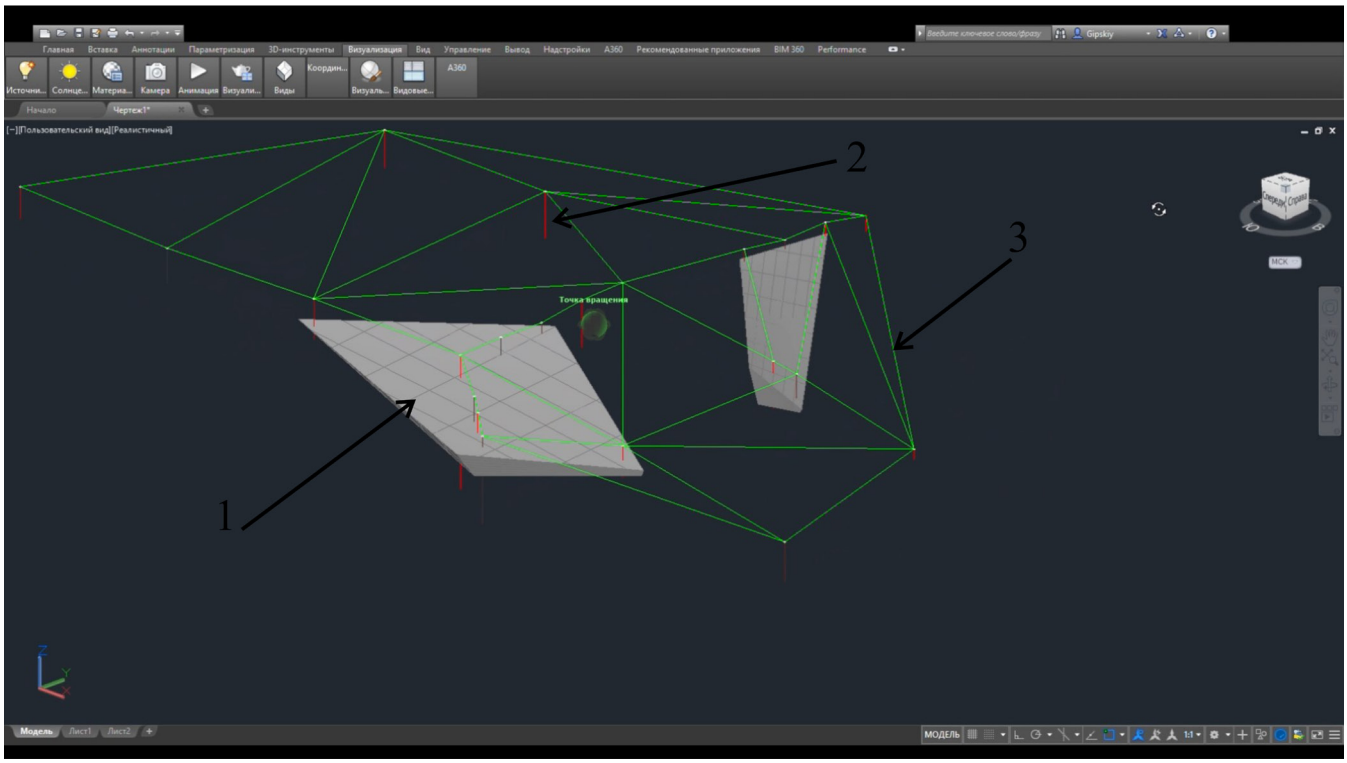


Рис. 3. 3D модель Нижнескарнового месторождения с выделенными продуктивными толщами гранатового материала (по результатам буровых работ и аналитических исследований): 1 – продуктивный пласт гранатового материала; 2 – скважина; 3 – поверхность рельефа

месторождения. Как видно из представленной на рисунке 2 вакуумной декриптограммы, низкий коэффициент общей флюидоактивности, а также наличие весьма незначительных эффектов газовыделения в пределах практически всего температурного ряда позволяет выдержать основные параметры технологического процесса и получить на выходе качественную фабричную заготовку.

В результате проведенных исследований было установлено, что использование метода вакуумной декриптометрии позволяет провести качественный анализ изучаемых пород, а также выделить в пределах конкретного геологического объекта продуктивные зоны и горизонты, благоприятные для использования в качестве ПФМ, с разработкой последующих рекомендаций по их селективной выемке.

В рамках дальнейшей работы нами была предпринята попытка проиллюстрировать возможности предлагаемой методики применительно к Нижнескарновому месторождению гранатов Тырныаузского рудного поля. При оконтуривании продуктивных горизонтов мы опирались на данные о процентном содержании гранатов в песках, полученные из пробуренных скважин [Белуженко и др., 2013], а также на результаты вакуумно-декриптометрических анализов образцов керна, прежде всего на F – показатель флюидоактивности. В итоге, в программе AUTOCAD нами была создана 3D модель месторождения, позволяющая визуализировать участки селективной выемки гранатового материала для формовочных смесей с выделением продуктивных пластов (рис. 3).

Таким образом, нами предложена принципиально новая методика определения качества природных материалов, предлагаемых к использованию в качестве формовочных смесей, а также разработана схема составления 3D моделей локализации перспективных природных залежей на основе применения коэффициента флюидоактивности F и динамики процессов газовыделения, фиксируемых с помощью метода вакуумной декриптометрии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белуженко Е.В., Барановский А.Ф., Хайдаров Р.А., Хасанова Ф.Х. Нижнескарновое месторождение гранатов (абразивное сырье) Тырныаузского рудного поля // Разведка и охрана недр. 2013. № 7. С. 20–25.
2. Гамов М.И. Генетическая типизация руд Гитчетырныаузского месторождения и оценка перспектив их комплексного использования. Дисс. канд. г.-м. наук. Ростов-на-Дону, 1993. 154 с.
3. Майский Ю.Г., Труфанов В.Н., Мейлихов Д.С. и др. А. с. 738746 (СССР). Способ термической обработки песка для изготовления литейных форм и смесей // Б. И. 1980. № 5. 4 с.
4. Труфанов В.Н., Гамов М.И., Дудкевич Л.К., Майский Ю.Г., Труфанов А.В. Основы прикладной термобарогеохимии. Ростов-на-Дону: Изд-во ЮФУ, 2007. 451 с.

АНАЛИЗ ОКАТАННОСТИ КВАРЦА В ПОВЕРХНОСТНО ДЕПОНИРОВАННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ УРБАНИЗИРОВАННОЙ СРЕДЫ (НА ПРИМЕРЕ г. МУРМАНСК)

Глухов В.С.[1, 2], Панкрушина Е.А.[1, 3], Рянская А.Д.[3], Селезнев А.А.[1, 2], Малиновский Г.П.[2], Ярмошенко И.В.[2]

[1]Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия, glukhov.v.s.work@gmail.com
[2]Институт промышленной экологии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
[3]Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Аннотация. В работе представлены результаты анализа окатанности частиц кварца, отобранных из гранулометрической фракции 250–1000 мкм проб современных поверхностно депонированных отложений (СПДО), г. Мурманск. Для анализа окатанности была разработана методика, включающая в себя анализ шлихов, идентификацию минералов методом рамановской спектроскопии, определение параметров формы зерен методом оптической микроскопии и расчет их процента (О) и класса окатанности (Ω). Полученные параметры окатанности О и Ω были сверены с таблицей И.С. Ухова, которая содержит следующие классы: резко угловатые зерна (О в диапазоне 0–4.6 % соответствует Ω=1 класс), угловатые зерна (4.6–9.9 %, Ω = 2 класс), полуугловатые зерна (9.9–21.4 %, Ω = 3 класс), полуокруглые зерна (21.4–45.9 %, Ω = 4 класс), округлые зерна (45.9 % и более, Ω = 5 класс). Выполнена оценка окатанности 403 кварцевых частиц, отобранных из фракций 250–1000 мкм 10 проб осадка СПДО г. Мурманска. По результатам анализа 300 частиц (74%) относится к 4 классу окатанности, 100 (25%) частиц относится к 5 классу окатанности и 3 частицы (1%) относятся к 3 классу окатанности. В пробах песчаной фракции при увеличении доли зерен 5-го класса окатанности в пылевой фракции наблюдается увеличение доли типоморфных металлов и техногенных микроэлементов (Pb, Cu, Zn).

***Ключевые слова*:** окатанность, шлиховой анализ, кварц, загрязнение, поллютант, поверхностно депонированные отложения, городская среда.

Введение. Изучение морфологии минеральных частиц городских современных поверхностно депонированных отложений (СПДО) имеет значение в понимании процессов седиментогенеза городских территорий. Одним из морфологических свойств частиц является окатанность – стремление частицы приблизиться к гладкой шаровидной или эллипсоидальной форме. Окатанность служит индикатором условий, силы транспортирующей среды и расстояния переноса частиц между различными средами и ландшафтными зонами. Изменение геометрии частицы неизбежно ведет к появлению частиц более мелкой фракции, что сопутствует появлению пыли, которая оказывает негативное воздействие на здоровье граждан. Пыль как продукт поверхности более крупных частиц транспортирует тяжелые металлы и металлоиды [Алексеев, 2001; Касимов и др., 2016; Yarmoshenko et al., 2020].

Цель исследования: разработать метод оценки окатанности частиц кварца современных депонированных поверхностных отложений для решения геоэкологических задач по оценке влияния класса окатанности частиц на концентрации пыли и ТММ в рассматриваемых седиментах.

***Задачи*:** получить навески 4–6 г из 10 проб СПДО г. Мурманска гранулометрической фракции 250–1000 мкм; отобрать из полученных навесок частицы кварца; создать базу данных параметров отобранных частиц; определить процент и классы окатанности отобранных частиц; сравнить полученные показатели с данными элементного и минерального состава.

Материалы и методы. Для работы с навесками СПДО была разработана методика, включающая в себя квартование, шлиховой анализ, оптическую микроскопию, математический метод определения формы зерен породы [Ухов, 2013], рамановскую спектроскопию. Районом исследования был выбран г. Мурманск. Рассматриваемые образцы СПДО урбанизированной среды были отобраны в теплое время года в селитебных районах территории города [Seleznev et al., 2020]. Пробы прошли пробоподготовку, деление на гранулометрические фракции, минеральный и элементный анализ фракций. Геологическое строение и минеральный состав материнских горных пород территории обуславливают полученный минеральный состав проб (среднее арифметическое по 5 гранулометрическим навескам): плагиоклаз 38%, кварц 28%, гидрослюда 6%, калиевый полевой шпат 9%, биотит 8%, амфибол 6%, хлорит 2%, пирит 1%, доломит 1%, кальцит 1% [ВСЕГЕИ, 2007, лист R-36].

Результаты и выводы. Методом квартования из 10 проб поверхностного осадка СПДО, отобран-

Таблица 1. Результаты исследования 403 частиц кварца, отобранных из гранулометрической фракции 250–1000 мкм 10-ти навесок СПДО в г. Мурманск, по разработанной методике анализа серых шлихов по окатанности частиц кварца

№ пробы	Характеристика	Класс окатанности (Ω)					
		3		4		5	
	Тип покрытия	Кол-во частиц	Доля (%)	Кол-во частиц	Доля (%)	Кол-во частиц	Доля (%)
MUR_1_626-0	осадок	1	3	23	66	31	77
MUR_5_624-0	осадок	0	0	27	61	39	75
MUR_10_609-0	осадок	0	0	35	85	15	71
MUR_11_620-0	осадок	0	0	26	70	30	72
MUR_14_603-0	осадок	1	3	31	78	20	78
MUR_17_633-0	осадок	0	0	34	83	17	73
MUR_19_610	осадок	0	0	28	72	28	79
MUR_23_630-0	осадок	0	0	37	84	16	60
MUR_24_614-0	осадок	1	3	28	76	22	78
MUR_25_634-0	осадок	0	0	31	69	31	77
Итого		3	1	300	74	100	25

ного в г. Мурманск, со средней массой 85.83 грамм, отобрано 10 навесок со средней массой 4.82 грамм. Методом шлихового анализа из навесок было отобрано 403 частицы (40 линий со средней длиной 0.97 мм, 7–12 частиц в линии). С использованием рамановской спектроскопии все они идентифицированы как кварцевые. Результаты оценки окатанности 403 частиц кварца из фракции 250–1000 мкм в 10 пробах СПДО, отобранных в городе Мурманск, представлены в таблице 1.

Как видно из таблицы, из 403 частиц к 3 классу окатанности относится всего 1 % частиц (3 частицы). Большинство частиц – 74 % (300 частиц) принадлежит к 4 классу окатанности, данный класс окатанности преобладает во всех пробах. Частицы 5-го (максимального) класса окатанности составляют 25 %, при этом доля частиц 5-го класса в пробах варьируется от 15 до 39 %.

Предварительный анализ связи окатанности частиц с различными геохимическими характеристиками СПДО показал следующее. Доля частиц разного класса окатанности в пробах связана с ландшафтными условиями образования осадка (рис. 1). В двух группах выражена пропорциональная зависимость доли кварца в пылевой части пробы (2–100 мкм) от доли частиц 5 класса окатанности в пробе. Группа 1 включает пробы, отобранные на участках с большой долей нарушенных поверхности (более 50 % площади); группа 2 – пробы, отобранные на участках с низкой долей нарушенных поверхности (менее 40 %).

В пробах песчаной фракции при увеличении доли зерен 5-го класса окатанности в пылевой фракции наблюдается увеличение доли типоморфных металлов (рис. 2б) и техногенных микроэлементов (Pb, Cu, Zn) (рис. 2а).

Также в ходе интерпретации полученных данных показано, что природные и техногенные процессы в городской среде приводят к увеличению окатанности частиц кварца городских СПДО. Вследствие влияния окружающей среды на процесс окатывания доля частиц кварца более высокого класса (3–5 Ω) окатанности увеличивается со временем, так как часть обломков кварца переходит в пылевую гранулометрическую фракцию. Таким образом, со временем увеличивается доля кварца, приходящаяся на пылевую фракцию. Из этого следует, что доля частиц высокого класса окатанности и доля кварца в пылевой фракции могут рассматриваться как косвенные характеристики возраста

Рис. 1. Зависимость доли кварца в пылевой фракции (Q) от доли частиц 5 класса окатанности в пробах

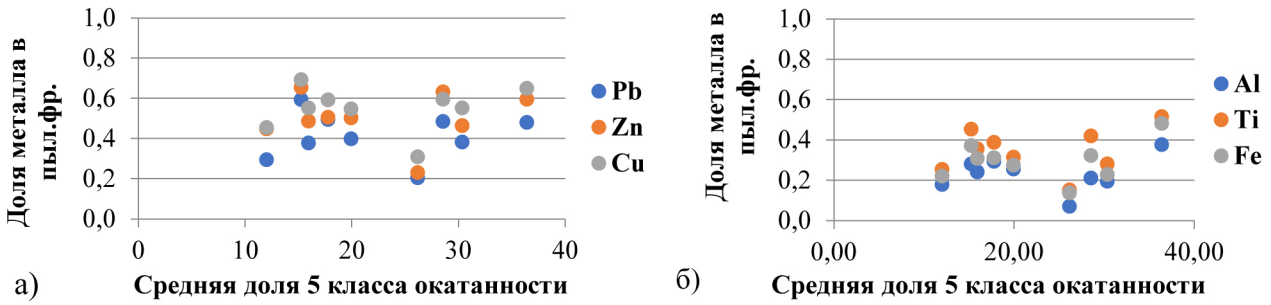


Рис. 2. Зависимость доли концентрации металлов в пылевой фракции от доли частиц 5 класса окатанности в пробах: а) для концентраций техногенных микроэлементов (Pb, Cu, Zn); б) для концентраций типоморфных металлов

образцов отложений или интегрального воздействия факторов среды на образец.

Благодарности. *Работа выполняется при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 18-77-10024-П. Исследования методом комбинационного рассеяния выполнены в ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН. Дооснащение ЦКП проведено при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (соглашение № 075-15-2021-680).*

ЛИТЕРАТУРА

1. Алексеев В.П. Литология: Учебное пособие. Екатеринбург: Изд. УГГГУ, 2001. 249 с.
2. ВСЕГЕИ. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1000000 (третье поколение). Серия Северо-Карско-Баренцевоморская. Лист R-(35), 36 – Мурманск. Объяснительная записка. СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2007, 281 с. + вкл. (МПР России, ФГУП «МАГЭ», ФГУП «ВНИИОкеангеология», ФГУП «ВСЕГЕИ»).
3. Касимов Н.С., Власов Д.В., Кошелева Н.Е., Никифорова Е.М. Геохимия ландшафтов Восточной Москвы. М.: АПР, 2016. 276 с.
4. Ухов И.С. Новая методика определения окатанности песчаных кварцевых зерен // Ярославский педагогический вестник. 2013. Т. III (Естественные науки). № 4. С. 284–289.
5. Seleznev A.A., Yarmoshenko I.V., Malinovsky G.P. Urban geochemical changes and pollution with potentially harmful elements in seven Russian cities // Sci Rep. 2020. V. 10. 1668.
6. Yarmoshenko I., Malinovsky G., Baglaeva E., Seleznev A.A. Landscape Study of Sediment Formation and Transport in the Urban Environment // Atmosphere. 2020. V. 11. 1320.

ДИАГНОСТИКА 3D МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ПРИЗНАКОВ МАГНИТНЫХ МИКРОСФЕРУЛ

Глухов М.С.

Казанский федеральный университет, Институт геологии и нефтегазовых технологий, Казань, Россия, gluhov.mixail2015@yandex.ru

Более 150 лет исследований, посвященных магнитным микросферулам (ММ), размером менее 1 мм, космогенной, магматической и техногенной природы, позволили перенять опыт оригинальных подходов к изучению их строения, состава и идентификации генезиса. Изучение данных объектов позволяет получить дополнительные сведения о процессах минералообразования в различных природных средах [Глухов, 2022а]. Особый интерес исследователей привлекает изучение ММ из осадочных пород [Kadyrov et al., 2020; Глухов, 2022а], что объясняется перспективностью их использования как дополнительного инструмента для корреляции разнофациальных осадочных толщ [Сунгатуллин и др., 2015; Глухов, 2022а] и поиска древних метеоритных кратеров [Сунгатуллин и др., 2016; Глухов, 2022а]. Определение генезиса ММ – частый предмет научных дискуссий. Для идентификации ММ необходимо использовать комплекс диагностических признаков [Глухов, 2022а].

Целью данной работы является дополнение диагностических характеристик магнитных микросферул различной природы 3D морфологическими признаками. В задачи исследования входила морфометрия ММ с помощью рентгеновской компьютерной микротомографии и программы для пост-обработки томографических изображений.

Объекты исследования представлены набором из 25 ММ, где 11 сферул из осадочных пород, 2 из антарктического снега, 3 из импактитов; 5 из золуноса ТЭС, 4 из металлургических шлаков. Строение и состав всех приведенных ММ ранее были хорошо изучены [Глухов, 2022а,б]. ММ из природных объектов имеют характерные дендритовый, скелетный и мозаичный типы микроструктуры, однородную текстуру и магнетитовый состав. Техногенные ММ имеют пористую текстуру, бугристую поверхность. Микроструктура представлена микропорфировым, скелетным и мозаичным типами. Минеральный состав представлен магнетитом, ферришпинелидами и стеклом [Глухов, 2022а,б].

Съемка ММ проводились на рентгеновском микротомографе Phoenix V|tome|X S 240 (КФУ, оператор Е.О. Стаценко), для пост-обработки томографических данных использовалась программа Avizo.

Таблица 1. 3D морфологические признаки из [Kadyrov et al., 2020]

Объем 3D (мкм^3)	Объем объекта
Длина 3D (мкм)	Максимальный из диаметров Фере (диаметр Фере: расстояние между двумя параллельными плоскостями, которое ограничивает объект перпендикулярно этому направлению).
Ширина 3D (мкм)	Минимальный из диаметров Фере.
Высота 3D (мкм)	Наибольшее расстояние между двумя параллельными линиями, которые касаются элемента, но не пересекают его и расположены в плоскости, ортогональной наибольшему диаметру 3D-объекта.
Толщина 3D (мкм)	Наибольший сегмент, соприкасающийся с объектом своими концами и расположенный в плоскости, перпендикулярной как максимальному диаметру Фере, так и ширине 3D-диаметра.
Эквивалентный диаметр (мкм)	Диаметр сферы, имеющей тот же объем, равен эквивалентному диаметру.
Площадь 3D (мкм^2)	Площадь граничной поверхности объекта.
Форм-фактор 3D	Коэффициент формы описывает значение, на которое влияет форма объекта, но не зависит от его размера. Определяется как $\left(\frac{(\text{Площадь } 3D)\text{^}3}{36 * \pi * (\text{Объем } 3D)\text{^}2}\right)$. Оно равно 1 для идеальной сферы, тогда как большие значения указывают на менее компактные объекты. Значения меньше 1 могут быть получены для объектов, состоящих всего из нескольких вокселей. Такие маленькие объекты не следует рассматривать для анализа формы.
Анизотропия	1 минус отношение наименьшего к наибольшему собственному значению ковариационной матрицы. Измеряет отклонение области от сферической формы.

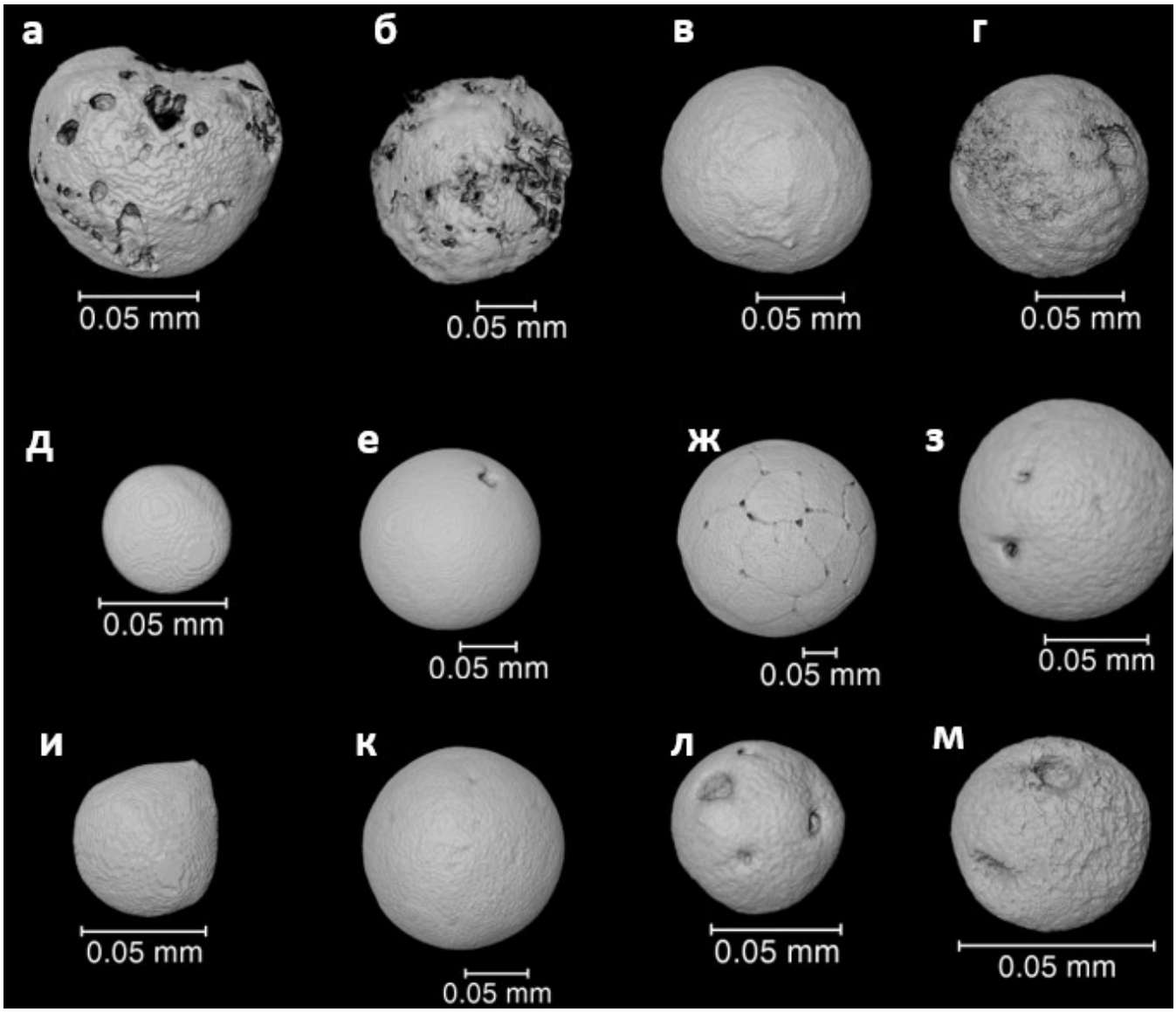


Рис. 1. Томографические 3D снимки магнитных микросферул:
а, б – из зол-уноса ТЭС; в, г – из металлургических шлаков; д–з – из осадочных пород; и, к – из импактитов кратеров Рис (и) и Попигай (к); л, м – из антарктического снега

Основные искомые параметры представлены в таблице 1. Определение и терминология параметров заимствованы из [Kadyrov et al., 2020].

Основными результатами исследований являются трехмерные изображения ММ (рис. 1), на которых визуально различимы неровности форм ММ. Главными признаками, описывающими поверхность изученных сферул, являются форм-фактор 3D и анизотропия. Наибольшими показателями форм-фактора отличились техногенные ММ из зол-уноса (табл. 2) 62.63-373.83. ММ из природных объектов и металлургических шлаков имеют близкие показатели.

Аналогичным образом отличились ММ из зол-уноса ТЭС и по коэффициенту анизотропии, их значения превышают 0.25, тогда как анизотропия ММ из природных объектов не превышает 0.21. При этом большинство из них не превышает 0.1. Важно отметить, что образцы ММ из природных объектов, имеющие значения анизотропии близкие к 0.2 и выше, имеют каплевидную, несколько вытянутую форму. Например, такой формой обладает сферула из кратера Попигай (рис. 1 к). Исследователями предполагается, что такая форма характерна для абляционных ММ [Krinov, 1964; Iwahashi, 1991; Глухов, 2022а]. Значения анизотропии ММ из металлургических шлаков близки к ММ из природных объектов, кроме образца № 23 (табл. 2).

Ранее в наших исследованиях для оценки степени сферичности был использован термин «коэффициент сферичности» (отношению максимального диаметра ММ к минимальному). Расчет этого коэффициента был применен к 2D изображениям. Доказано, что

Таблица 2. Морфометрия магнитных микросферул

№ п/п	Объем 3D (мкм^3)	Длина 3D (мкм)	Ширина 3D (мкм)	Толщина 3D (мкм)	Размах 3D (мкм)	Эквивалентный диаметр (мкм)	Площадь 3D (мкм ^{2})	Форма 3D	Анизотропия
1.	$1010.8 \cdot 10^4$	298.1	293.21	295.28	295.764	268.26	$38.54 \cdot 10^4$	4.95	0.03
2.	$7.86 \cdot 10^4$	55.90	53.00	53.42	54.70	53.14	$0.92 \cdot 10^4$	1.13	0.09
3.	$2.74 \cdot 10^4$	40.04	39.63	39.50	39.61	37.39	$0.70 \cdot 10^4$	4.07	0.05
4.	$197.62 \cdot 10^4$	161.70	160.06	159.87	160.71	155.70	$10.67 \cdot 10^4$	2.75	0.02
5.	$8.46 \cdot 10^4$	61.55	53.80	56.37	58.88	54.47	$1.19 \cdot 10^4$	2.10	0.19
6.	$5.7 \cdot 10^4$	50.39	48.78	48.89	49.59	47.75	$0.92 \cdot 10^4$	2.12	0.04
7.	$5.95 \cdot 10^4$	51.14	48.66	49.09	49.48	48.42	$0.74 \cdot 10^4$	1.02	0.04
8.	$3.83 \cdot 10^4$	44.27	40.86	42.53	43.69	41.80	$0.62 \cdot 10^4$	1.46	0.13
9.	$11.03 \cdot 10^4$	62.74	60.41	60.75	61.53	59.50	$1.26 \cdot 10^4$	1.44	0.05
10.	$2762.3 \cdot 10^4$	467.57	430.98	438.40	445.84	375.05	$102.77 \cdot 10^4$	12.58	0.12
11.	$60.68 \cdot 10^4$	108.80	106.73	107.60	107.90	105.04	$4.07 \cdot 10^4$	1.62	0.06
12.	$12.39 \cdot 10^4$	65.95	61.73	62.99	63.68	61.86	$1.29 \cdot 10^4$	1.22	0.07
13.	$6.05 \cdot 10^4$	51.76	48.21	49.81	50.85	48.71	$0.87 \cdot 10^4$	1.59	0.14
14.	$2069 \cdot 10^4$	359.48	332.73	332.80	356.95	340.65	$52 \cdot 10^4$	2.90	0.17
15.	$161.18 \cdot 10^4$	161.39	159.03	158.29	160.44	145.47	$11.32 \cdot 10^4$	4.94	0.08
16.	$10.69 \cdot 10^4$	69.44	58.73	59.94	62.44	58.89	$1.46 \cdot 10^4$	2.40	0.21
17.	$42.95 \cdot 10^4$	174.77	147.39	151.52	163.96	93.61	$15.92 \cdot 10^4$	193.39	0.28
18.	$17.25 \cdot 10^4$	101.45	90.21	86.81	96.30	69.07	$5.95 \cdot 10^4$	62.63	0.25
19.	$30.69 \cdot 10^4$	132.83	111.28	117.96	119.87	83.69	$11.36 \cdot 10^4$	137.57	0.33
20.	$106.61 \cdot 10^4$	205.63	167.50	173.06	182.46	126.75	$36.36 \cdot 10^4$	373.83	0.27
21.	$16.7 \cdot 10^4$	111.55	93.38	98.12	100.58	68.32	$6.69 \cdot 10^4$	94.92	0.33
22.	$89.52 \cdot 10^4$	126.80	119.69	119.75	122.63	119.57	$6.51 \cdot 10^4$	3.05	0.11
23.	$104.7 \cdot 10^4$	160.43	124.92	122.90	131.10	125.99	$7.07 \cdot 10^4$	2.85	0.40
24.	$62.83 \cdot 10^4$	111.30	106.53	106.31	110.02	106.26	$4.7 \cdot 10^4$	2.32	0.08
25.	$99.59 \cdot 10^4$	125.95	124.62	124.63	125.23	123.90	$5.44 \cdot 10^4$	1.43	0.02

Примечание. 1–11 – ММ из осадочных пород; 12, 13 – ММ из антарктического снега; 14–16 – ММ из импактитов; 17–21 – ММ из зол-уноса ТЭС; 22–25 – ММ из металлургических шлаков.

ММ из природных объектов более сферичны [Глухов, 2022а]. Приведенные выше результаты также подтверждают, что форма ММ из природных объектов более сферичная. Напротив, некоторые ММ техногенной природы также могут обладать высокой степенью сферичности. Это еще раз доказывает факт необходимости использования комплекса методов при идентификации происхождения ММ [Глухов, 2022а].

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать следующие выводы.

1. Использование современных недеструктивных методов, таких как рентгеновская компьютерная томография, позволяет выявлять дополнительные диагностические характеристики ММ;

2. Результаты использования приведенного метода еще раз доказывают большую степень сферичности ММ из природных объектов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Глухов М.С. Магнитные микросферулы: морфология, состав, принципы классификации: дис.… канд. геол.-минерал. наук: 25.00.05. Казань: Казанский (Приволжский) федеральный университет, 2022а. 202 с.
2. Глухов М.С. Компьютерная обработка томографических снимков магнитных микросферул // Металлогения древних и современных океанов – 2022. От вещественного состава к моделям и прогнозированию месторождений. 2022б. С. 212–215.
3. 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. Т. 2. С. 16–19.

4. Сунгатуллин Р.Х., Цельмович В.А., Вафин Р.А., Сунгатуллина Г.М. Геоморфологические и геолого-минералогические признаки импактного происхождения озерной котловины Рабига Куль, Республика Татарстан // Геоморфология. 2016. Т. 1. С. 64–72.
5. Iwahashi J. Shape and Surface Structure of the Magnetic Micro-Spherules from Permian and Triassic Bedded Chert // Journal of Geosciences. 1991. V. 34(2). P. 55–73.
6. Kadyrov R., Glukhov M., Statsenko E., Galiullin B. Enigma of Ferruginous Inclusions in Evaporites // Arabian Journal of Geosciences. 2020. V. 13(20). P. 1058.
7. Krinov E.L. Scattered meteoritic matter in the area of fall of the Sikhote-Alin iron meteorite // Annals of the New York Academy of Sciences. 1964. V. 119(1). P. 224–234.

ПРОДУКТЫ ДЕКАТИОНИЗАЦИИ ПРИРОДНОГО МУРМАНИТА $Na_2Ti_2(Si_2O_7)O_2 \cdot 2H_2O$ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

Гойчук О.Ф.[1], Калашникова Г.О.[1], Грязнова Д.В.[1], Паникоровский Т.Л.[1], Яковенчук В.Н.[1, 2]

[1]Центр наноматериаловедения ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, Россия,
o.goychuk@ksc.ru, g.kalashnikova@ksc.ru, d.gryaznova@ksc.ru, t.panikorovskii@ksc.ru
[2]Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, Россия, v.yakovenchuk@ksc.ru

Многие минералы, открытые в щелочных массивах Кольского полуострова, являются прототипами функциональных материалов, которые нашли свое применение в промышленных целях [Chukanov, Pekov, 2005]. Особый интерес представляет изучение минералов, претерпевших постмагматическое преобразование, которое выражено в виде декатионизации, гидратации, дегидратации, ионного обмена и пр., а также определение механизмов и условий их образования. Ярким примером могут выступать минералы надгруппы сейдозерита, где образование минералов обусловлено процессами ионного обмена: эпистолит → звягинит [Pekov et al., 2014], мурманит → вигришинит [Pekov et al., 2013], мурманит → кальциомурманит [Lykova et al., 2016].

Мурманит $Na_2Ti_2(Si_2O_7)O_2 \cdot 2H_2O$ является характерным акцессорным и второстепенным минералом в породах Ловозерского щелочного массива. Наибольшее распространение имеет в ультраагпаитовых пегматито-гидротермальных жилах (включая контактные зоны), в лейкократовых породах – фойяитах и уртитах. Реже встречается в меланократовых – в малиньитах. Кроме того, мурманит широко распространен в мурманитовых порфировидных луявритах (малиньитах), которые, в свою очередь, образуют жилоподобные и пластообразные тела. В некоторых

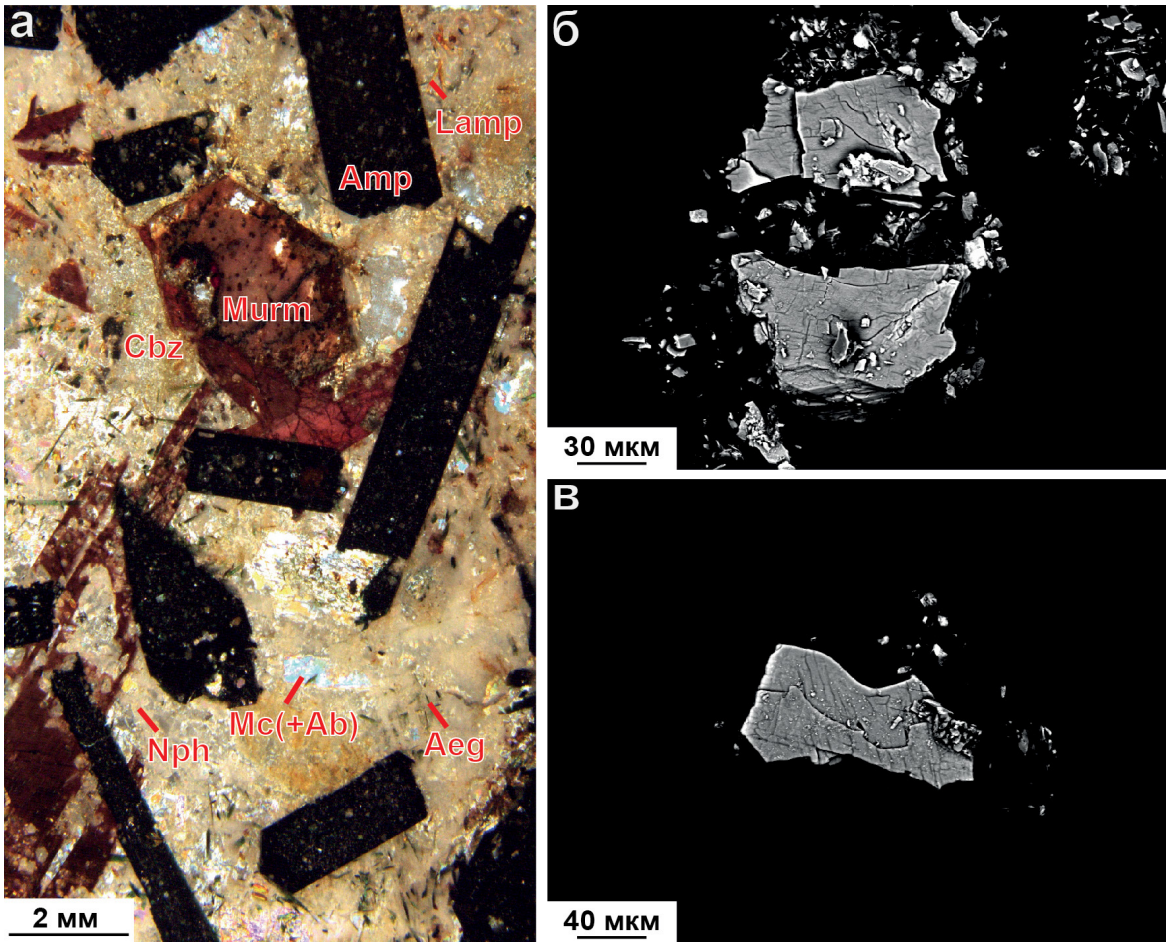


Рис. 1. а – фото комбинированного шлифа ЛВ-138/3-2 в отраженном свете: идиоморфные метакристаллы природного декатионизированного мурманита; б, в – BSE-изображения кристаллов мурманита обработанных в 0.001 М растворе HCl при температуре 60 °С и 85 °С, соответственно

Таблица 1. Химический состав образцов декатионизированного мурманита

Образец	Murm-1	Murm-2	Murm-3	Murm-4	Murm-5
$T_{обработки}$,°C	35	60	85	110	135
Na_2O	10.94	1.62	0.14	9.24	12.6
CaO	2.93	1.34	0.63	2.16	1.80
K_2O	0.20	–	–	0.09	0.09
FeO	1.57	1.82	3.55	1.57	1.66
MnO	2.37	2.30	2.36	2.53	2.35
MgO	0.46	0.57	–	0.71	0.55
TiO_2	32.62	40.98	53.99	32.72	32.92
Nb_2O_5	3.04	4.84	5.70	4.20	4.75
ZrO_2	–	3.39	4.75	2.95	–
SiO_2	30.93	29.29	8.63	30.77	29.50
Al_2O_3	0.10	0.13	0.20	0.11	–
P_2O_5	1.80	0.73	1.81	0.41	0.65
Сумма	86.95	87.01	81.76	87.45	86.87
Коэффициенты в формуле Fe^{2+}+ Mn+Mg+Ti+Nb+Zr+Si+Al+P=4					
Na	1.36	0.18	0.02	1.12	1.60
Ca	0.20	0.08	0.04	0.15	0.13
K	0.02	–	–	0.01	0.01
Fe^{2+}	0.08	0.09	0.20	0.08	0.09
Mn	0.13	0.11	0.13	0.13	0.13
Mg	0.04	0.05	–	0.07	0.05
Ti	1.57	1.79	2.67	1.55	1.62
Nb	0.09	0.13	0.17	0.12	0.14
Zr	–	0.10	0.15	0.09	–
Si	1.98	1.70	0.57	1.93	1.93
Al	0.01	0.01	0.02	0.01	–
P	0.10	0.04	0.10	0.02	0.04
Сумма	5.58	4.27	4.06	5.28	5.73

Примечание. «–» – значение ниже предела обнаружения.

пегматитах мурманит слагает мономинеральные скопления более 10 см в поперечнике [Буссен и Сахаров, 1967, 1972; Власов, 1959]. В работе [Гойчук и др., 2022] описаны две разновидности природного декатионизированного мурманита, которые различаются по содержанию Na_2O. Разновидность декатионизированного мурманита, которая практически не содержит Na_2O, образовалась в результате посткристаллизационного преобразования исходного мурманита по схеме $2Na^+ + 2O^{2-} \leftrightarrow 2\square + 2(OH)^-$ (рис. 1а). В данной работе представлены результаты моделирования процесса декатионизации природного мурманита в лабораторных условиях (рис. 1б, в).

Исходным материалом для проведения эксперимента по декатионизации послужили образцы мурманита из пегматито-гидротермальной жилы, расположенной на г. Куамдеспахк Ловозерского щелочного массива (Кольский полуостров). Мурманит образует кристаллы с прямоугольным сечением до 10 см в поперечнике. В ассоциации с мурманитом отмечены содалит, натролит, микроклин-(пертит), эгирин и минералы группы эвдиалита. Декатионизация проводилась при температурах 35 °C, 60 °C, 85 °C, 110 °C, 135 °C в 0.001 М растворах HCl с использованием тефлоновых автоклавов объемом 20 мл и временем выдержки 24 часа в сушильном шкафу BINDER FD53. Химический состав полученных образцов декатионизированного мурманита был определен с помощью электронно-зондового микроанализа с применением сканирующего электронного микроскопа ZEISS EVO 25 UltimMax 170 (табл. 1).

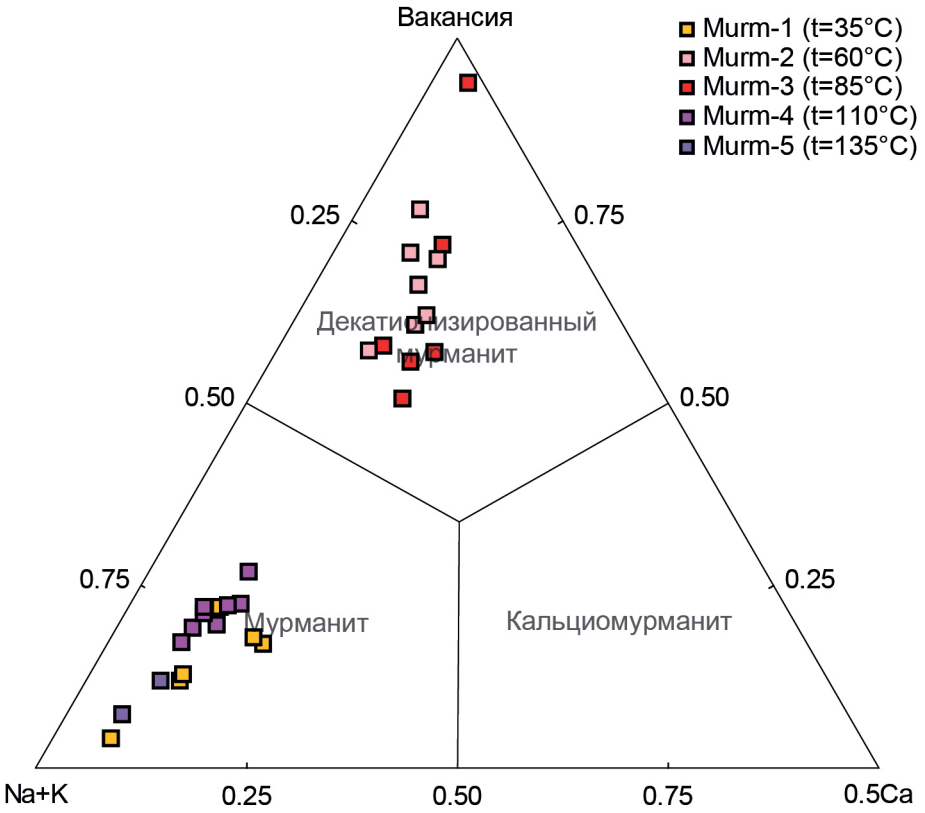


Рис. 2. Тройная диаграмма химического состава декатионизированных форм мурманита в лабораторных условиях

Декатионизированные образцы мурманита отличаются от исходного минерала и кальциомурманита более низким содержанием натрия, калия и кальция, что определяет доминирующую роль вакансий в позициях A^P и $M(2)^O$ в их структуре (рис. 2). Установлено, что в полученных образцах минимальное содержание Na_2O составляет 0.14 мас.% при содержании Na_2O в исходном мурманите 11 мас.%. Наблюдается интересная особенность, что при повышении температуры выше 85 °C степень декатионизации снижается.

Работа выполнена в рамках темы НИР FMEZ-2022-0022 и при поддержке проекта РНФ 21-77-10103 «Создание новых функциональных материалов на основе минерального сырья в Арктической зоне РФ: кристаллохимия, тополого-геометрический анализ, ионный обмен, синтез, технологии производства» на оборудовании ЦКП ФИЦ КНЦ РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Буссен И.В., Сахаров А.С. Геология Ловозерских тундр. Л.: Наука, 1967. 125 с.
2. Буссен И.В., Сахаров А.С. Петрология Ловозерского щелочного массива. Л.: Наука, 1972. 296 с.
3. Власов К.А., Кузьменко М.В., Еськова Е.М. Ловозерский щелочной массив. М.: Изд. АН СССР, 1959. 624 с.
4. Гойчук О.Ф., Паникоровский Т.Л., Базай А.В., Яковенчук В.Н. Продукты природной декатионизации мурманита, $Na_2Ti_2(Si_2O_7)O_2{\cdot}2H_2O$ // Труды XXXIII молодежной научной конференции, посвященной памяти члена-корреспондента АН СССР К.О. Кратца и академика РАН Ф.П. Митрофанова. 2022. С. 43–45.
5. Chukanov N.V., Pekov I.V. Heterosilicates with tetrahedral-octahedral frameworks: mineralogical and crystal-chemical aspects // Rev. Mineral Geochem. 2005. V. 57. P. 105–143.
6. Lykova I.S. et al. Calciomurmanite, $(Na,\square)_2Ca(Ti,Mg,Nb)_4[Si_2O_7]_2O_2(OH,O)_2(H_2O)_4$, a new mineral from the Lovozero and Khibiny alkaline complexes, Kola Peninsula, Russia //European Journal of Mineralogy. 2016. V. 28(4). P. 835–845.
7. Pekov I.V. et al. Vigrishinite, $Zn_2Ti_{4-x}Si_4O_{14}(OH,H_2O,\square)_8$, a new mineral from the Lovozero alkaline complex, Kola Peninsula, Russia // Geology of Ore Deposits. 2013. V. 55(7). P. 575–586.
8. Pekov I.V. et al. Zvyaginite, $NaZnNb_2Ti[Si_2O_7]_2O(OH,F)_3(H_2O)_{4+x}$ (x< 1), a new mineral of the epistolite group from the Lovozero Alkaline Pluton, Kola Peninsula, Russia // Geology of Ore Deposits. 2014. V. 56(8). P. 644–656.

СОДЕРЖАНИЕ ВОДЫ В НЕФЕЛИНЕ ИЗ ПОРОД ХИБИНСКОГО ЩЕЛОЧНОГО МАССИВА (КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ, РОССИЯ)

Гойчук О.Ф.[1], Лепеха С.В.[2], Коноплёва Н.Г.[1, 3], Пахомовский Я.А.[1, 3], Паникоровский Т.Л.[1], Лялина Л.М.[3]

[1]Центр наноматериаловедения ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, Россия, o.goychuk@ksc.ru, t.panikorovskii@ksc.ru
[2]Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург, Россия, lepekha@igg.uran.ru
[3]Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, Россия, n.konopleva@ksc.ru

Хибинский щелочной массив расположен в западной части Кольского полуострова на контакте протерозойских и архейских пород (рис. 1а). Бóльшая часть массива сложена нефелиновыми сиенитами – фойяитами, разделенными на две приблизительно равные по площади части конически-кольцевым разломом, заполненным фоидолитами (мельтейгитами-ийолитами-уртитами). Фоидолиты окаймлены оторочкой обогащенных калием нефелиновых сиенитов (рисчорритов) и/или неравнозернистых нефелиновых сиенитов («лявочорритов»), переходных по составу и структуре между фойяитами и рисчорритами. Нефелин является одним из главных породообразующих минералов практически всех пород Хибинского щелочного массива – фойяитов (рис. 1б), мельтейгит-уртитов (рис. 1в), рисчорритов, «лявочорритов» и апатит-нефелиновых пород [Иванюк и др., 2009; Яковенчук и др., 2010].

Нефелин $Na_3K(Al_4Si_4O_{16})$ является номинально безводным минералом, однако многими исследователями отмечалось, что в структуре нефелина присутствует вода [Самсонова, 1973; Костылева-Лабунцова и др., 1978; Beran, 1974; Beran et al., 1989; Симакин и др., 2008; Гойчук и др., 2022; Mikhailova et al., 2022]. Форма нахождения воды в структуре нефелина остается дискуссионной, но в работах [Beran, 1974; Beran et al., 1989] установлено, что в структуре нефелина присутствует вода в виде молекул H_2O, которые имеют неоднородное распределение и три кристаллографические ориентации. Вода, вероятно, входит в позицию калия [Beran et al., 1989]. Абсолютная концентрация воды колеблется от 0.05 до 0.5 мас. % и контролируется количеством вакансий в структуре нефелина [Beran et al., 1989; Balassone et al., 1995].

В данной работе представлены результаты изучения методами ИК-спектроскопии нефелина из разных

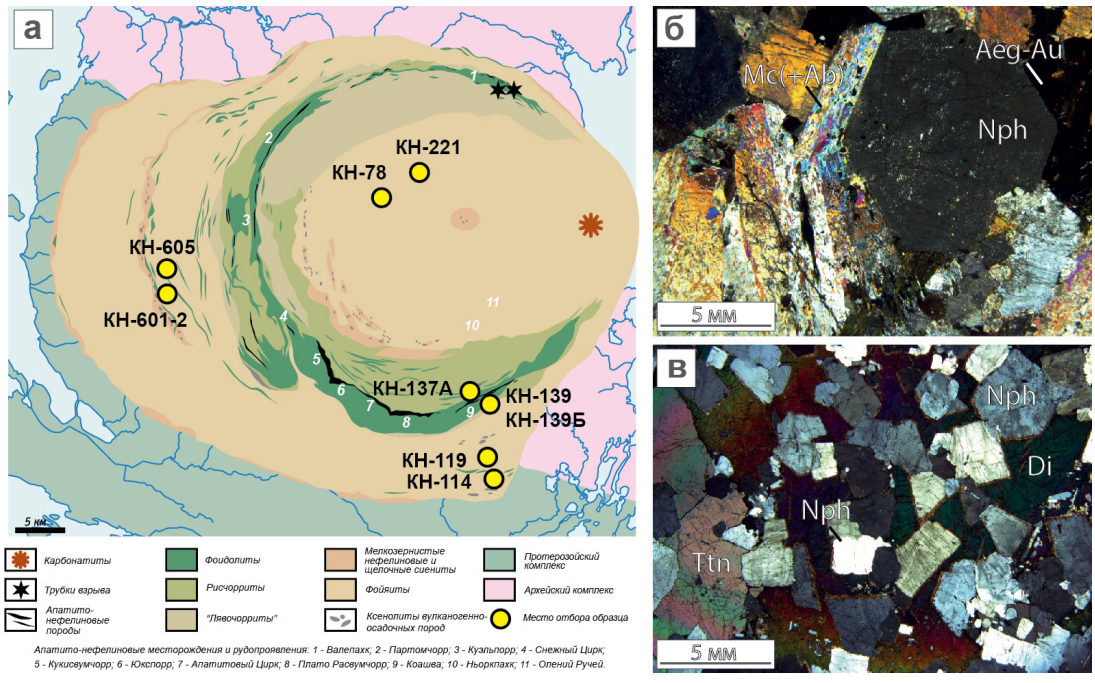


Рис. 1. а – геологическая карта Хибинского щелочного массива [Иванюк и др., 2009] с отмеченными местами отбора образцов; фото комбинированных шлифов в проходящем свете: б – фойяит (образец КН-119), в – уртит (образец КН-136). Ab – альбит, Aeg-Au – эгирин-авгит, Di – диопсид, Mc – микроклин, Nph – нефелин, Ttn – титанит

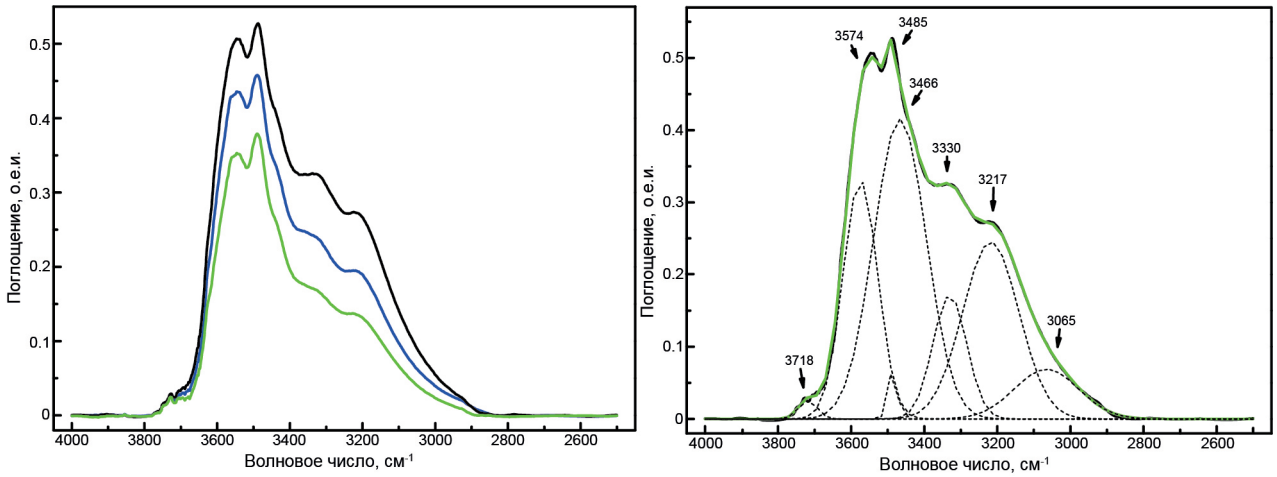


Рис. 2. а – серия ИК спектров поглощения в «водной» области для разных точек одной пластинки (образец КН-601/2); б – экспериментальный инфракрасный спектр поглощения воды в нефелине (черная линия) и моделируемый из Гауссовых компонент (зеленая линия)

пород массива (рис. 1) на предмет установления воды в его структуре и оценки её содержания. Образцы для исследования были предоставлены сотрудниками лаборатории № 48 Геологического института КНЦ РАН.

Для изучения были приготовлены стандартные препараты (по 10–15 зерен нефелина из каждого исследуемого образца были зафиксированы в эпоксидной смоле в произвольном положении относительно кристаллографических осей и отполированы с двух сторон до получения плоскопараллельных пластин толщиной около 300 мкм). Инфракрасные спектры поглощения записаны с пластинок нефелина на ИК Фурье микроскопе Multiscope, совмещенном со спектрометром Spectrume One фирмы Perkin Elmer. Регистрация ИК спектров проводилась в неполяризованном ИК излучении с локальным разрешением 50 мкм в диапазоне валентных колебаний ОН-связи 2500–4000 см$^{-1}$. Содержание воды оценено с помощью методического подхода статистического количественного определения содержания воды в номинально безводных минералах [Kovacs et al., 2008] и приведено в табл. 1.

Инфракрасные спектры всех пластинок нефелина проявляют полосы поглощения в области валентных колебаний О-Н связи. Наблюдается неоднородность поглощения по общей интенсивности в спектрах с разных точек в пределах одной пластинки (рис. 2а), что встречается в природных кристаллах нефелина [Balassone and Beran, 1995; Симакин и др., 2008], при этом соотношение интенсивностей отдельных линий в пластинке сохраняется. В спектрах отчетливо проявляются дополнительные полосы в сторону понижения частоты (рис. 2б). Пики около 3330 см$^{-1}$ и 3217 см$^{-1}$ имеют значимую интенсивность и вероятно представляют собой дополнительную структурную позицию воды в нефелине.

Таким образом, установлено, что в структуре нефелина присутствует вода, содержание которой

Таблица 1. Содержание воды в нефелине из разных типов пород Хибинского массива

Образец	Тип породы	Положение в массиве	Содержание воды (мас.%)	Толщина пластинки (мкм)
КН-114	Фойяит	Внешняя часть	1.29	280
КН-119	Фойяит	Внешняя часть	1.30	240
КН-78	Фойяит	Центральная часть	1.65	310
КН-221	Фойяит	Центральная часть	1.13	270
КН-605	Уртит	Малая дуга	0.75	280
КН-601-2	Уртит	Малая дуга	1.05	300
КН-139	Уртит	Главное кольцо	0.18	290
КН-139Б	Рисчоррит	Главное кольцо	–	270
КН-137А	Апатит-нефелиновая порода	Главное кольцо	0.14	310

Примечание. «–» – ниже предела обнаружения.

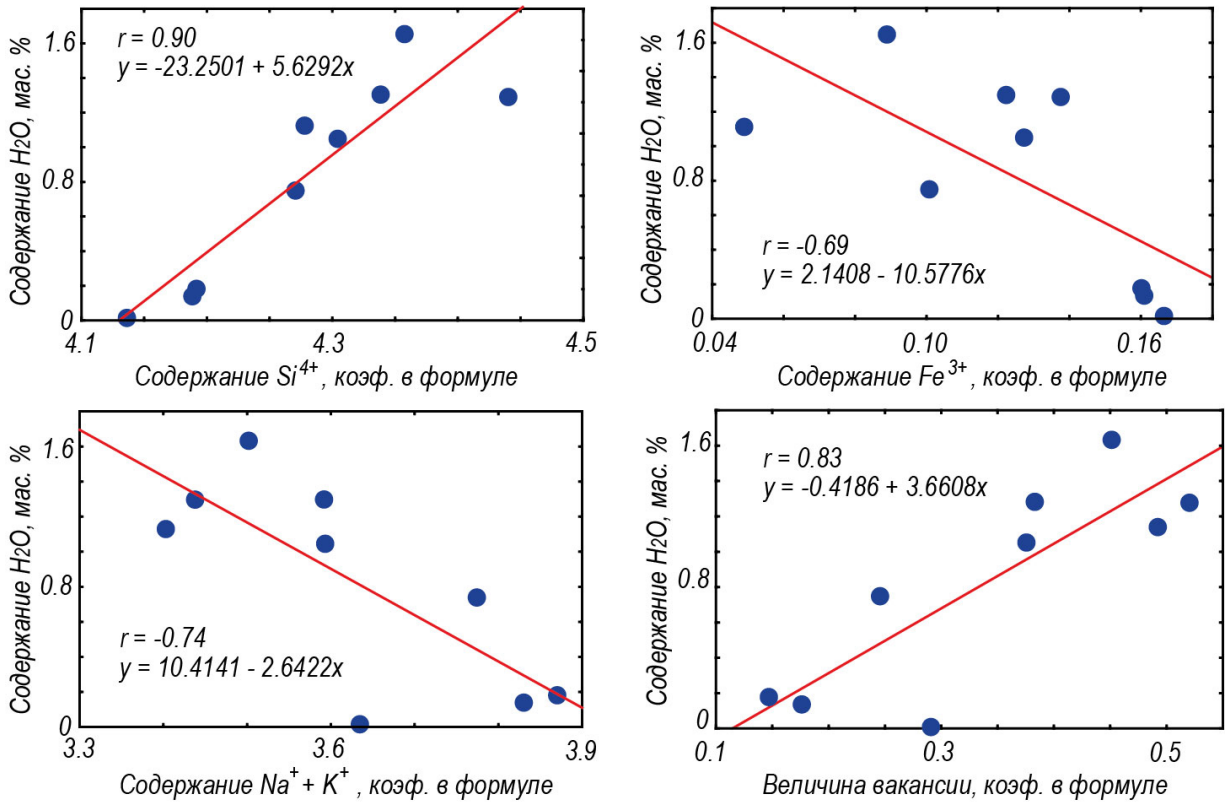


Рис. 3. Зависимость содержания воды в нефелине от его состава

колеблется от 0.14 до 1.65 мас. %. Выявлена закономерность ее распределения по породным комплексам Хибинского массива, которая заключается в том, что наибольшее содержание воды в нефелине присутствует в ранних образованиях, а именно в фойяитах, в то время как наименьшие содержания воды отмечены в поздних породах, которые претерпели различные постмагматические преобразования – в апатит-нефелиновых породах и рисчорритах. Кроме того, содержание воды в нефелине зависит от его состава. На рис. 3 приведены значимые корреляционные зависимости при $p < 0.05$.

Работа выполнена в рамках тем НИР FMEZ-2022-0019 и АААА-А19-119100290149-1. ИК спектры поглощения записаны и обработаны в ЦКП УрО РАН «Геоаналитик» в рамках темы № 123011800012-9 государственного задания ИГГ УрО РАН. Дооснащение и комплексное развитие ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН осуществляется при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования РФ, соглашение № 075-15-2021-680.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гойчук О.Ф., Коноплёва Н.Г., Паникоровский Т.Л. Нефелин-типоморфный минерал пород Хибинского щелочного массива: обзор литературных данных и перспективы изучения // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2022. Т. 19. С. 47–52.
2. Иванюк Г.Ю., Горяинов П.М., Пахомовский Я.А., Коноплёва Н.Г., Яковенчук В.Н., Базай А.В., Калашников А.О. Самоорганизация рудных комплексов. Синергетические принципы прогнозирования и поисков месторождений полезных ископаемых. М.: ГЕОКАРТ-ГЕОС, 2009. 392 с.
3. Костылева-Лабунцова Е.Е., Боруцкий Б.Е., Соколова М.Н., Шлюкова З.В., Дорфман М.Д., Дудкин О.Б., Козырева Л.В., Икорский С.В. Минералогия Хибинского массива. Том 2. М.: Наука, 1978. 227 с.
4. Самсонова Н.С. Минералы группы нефелина. М.: Наука, 1973. 151 с.
5. Симакин А.Г., Салова Т.П., Завельский В.О. Вхождение воды в структуру нефелина по данным ЯМР и ИК-спектроскопии // Геохимия. 2008. Т. 6. С. 674–678.
6. Яковенчук В.Н., Иванюк Г.Ю., Коноплева Н.Г., Михайлова Ю.А., Пахомовский Я.А. Нефелин Хибинского щелочного массива (Кольский полуостров) // ЗРМО. 2010. Т. 2. С. 80–91.
7. Balassone G., Beran A., Lueger-Ring K. Variable water content of nepheline from Somma-Vesuvio, Italy // Mineralogy and Petrology. 1995. V. 52. P. 75–83.
8. Beran A. UR-spektroskopischer Nachweis von H_2O

in Nephelin // Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen. 1974. V. 21. P. 299–304.
9. Beran A., Rossman G.R. The Water-Content of Nepheline // Mineralogy and Petrology. 1989. V. 40(3). P. 235–240.
10. Kovács I. et al. Quantitative absorbance spectroscopy with unpolarized light: Part II. Experimental evaluation and development of a protocol for quantitative analysis of mineral IR spectra // American Mineralogist. 2008. V. 93(5-6). P. 765–778.
11. Mikhailova J.A., Aksenov S.M., Pakhomovsky Ya.A., Moine B.M., Dusseaux C., Vaitieva Yu.A., Voronin M. Iron in Nepheline: Crystal Chemical Features and Petrological Applications // Minerals. 2022(12). P. 1257.

НЕФРИТ ВОЙМАКАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ, СРЕДНЕ-ВИТИМСКАЯ ГОРНАЯ СТРАНА: ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА И ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Гончарук И.С.[1], Кислов Е.В.[1, 2], Вантеев В.В.[2]

[1]Бурятский государственный университет им. Д. Банзарова, Улан-Удэ, Россия, goncarukirina993@gmail.com
[2]Геологический институт им. Н.Л. Добрецова СО РАН, Улан-Удэ, Россия

Воймаканское месторождение находится в Средне-Витимской горной стране на территории Баунтовского эвенкийского района Бурятии. Выявлено в 1981 г. геологами экспедиции «Байкалкварцсамоцветы» под руководством А.П. Секерина. При проведении рекогносцировочных маршрутов в среднем течении р. Ципа среди элювиально-делювиальных глыб гранитов и мраморов были обнаружены кальцит-тремолитовые скарны. На месторождении проводилась несанкционированная добыча. В 2012 г. ЗАО «МС Холдинг» получило лицензию на геологическое изучение, разведку и добычу нефрита. Научные исследования не проводились, публикаций нет [Сутурин и др., 2015]. Цель работы – изучение минерального состава и особенностей формирования нефрита.

На площади месторождения развиты метаморфические породы суванихинской свиты (талалинской толщи) раннего протерозоя, граниты палеозойского витимканского комплекса, мезозойские тела габбро и диоритов, четвертичные отложения. Метасоматические изменения с образованием нефритоносных зон развиты вблизи контактов мраморизованных доломитов и амфиболитов. В амфиболитах метасоматические изменения выражаются в существенном увеличении содержаний эпидота, клиноцоизита, появлении тремолита и хлорита до формирования тремолит-эпидотовых скарнов. Метасоматические изменения в карбонатных породах проявлены сильнее, с образованием кальцит-тремолитовых скарнов с нефритом. Кальцит-тремолитовые скарны – белые массивные и сланцеватые мелкокристаллические породы. Распределение и содержание нефрита крайне неравномерное. Наиболее характерна прожилковая, линзовидная, гнездовидная и желвакообразная форма нефритовых обособлений, мощностью от миллиметров до нескольких десятков сантиметров, с постепенными переходами к кальцит-тремолитовым скарнам.

На Воймаканском месторождении нефрит имеет преимущественно бледно-зеленую (светло-салатную), зеленую (салатную) и серовато-зеленую окраску. Просвечиваемость по краю штуфа от 1 до 5 см. Твердость 6–6.5 по шкале Мооса. Удельный вес: 2.94–2.95 г/см^3. Блеск матовый, излом раковистый или занозистый. Содержание сортового нефрита по пробам 5–50 %, среднее содержание по залежам – 3.1–5.2%. Полировку принимает совершенную с зеркальным блеском. Дефекты: трещиноватость, включения кальцита и визуально различимого призматического тремолита, пленки кальцита, гидроксидов железа и марганца.

Нефрит (10 образцов), контактовые и вмещающие породы (5 образцов) были изучены в шлифах под петрографическим микроскопом «ПОЛАМ Л-213» и в аншлифах на растровом электронном микроскопе LEO-1430VP с системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 350, аналитик Е.В. Ходырева. Силикатный анализ 17 образцов выполнен на спектрофотометре UNICO 1201; атомно-абсорбционном спектрофотометре SOLAAR-6M, использовались атомно-абсорбционный, пламенно-фотометрический, гравиметрический и титриметрический методы. Анализы выполнены в ЦКП «Геоспектр» ГИН СО РАН, Улан-Удэ.

Тремолит-эпидотовые скарны сложены крупными удлиненно-призматическими кристаллами тремолита, интерстиции между которыми заполнены серпентином, в подчиненном количестве крупные кристаллы эпидота, в том числе церий-содержащего, иногда с включениями циркона, зерна титанита, в том числе фтор-глиноземистого, гидроциркона и циркона с включениями бадделеита, кальцита, диопсида, фторапатита, хлорита. *Доломит* гранобластовой структуры состоит из тонкозернистого доломита с удлиненными агрегатами кальцита, редкими изометричными агрегатами хлорита и зернами фторапатита. Отмечены сросток барита с баритоцелестином, сросток галенита с халькопиритом, англезит, бадделеит, рутил. *Кальцит-тремолитовые скарны* состоят из тонколучистого кальцита и скрытокристаллического спутанно-волокнистого тремолита.

Нефрит Воймаканского месторождения характеризуется массивной, реже сланцеватой текстурой и скрытокристаллической, спутанно-волокнистой (фибробластовой) структурой. Среди минералов преобладает тремолит двух генераций: гипидиоморфные изометричные призматические зерна более крупных размеров и скрытокристаллические спутанно-волокнистые агрегаты, замещающие тремолит первой генерации. Лейсты и игольчатые

кристаллы тремолита первой генерации наиболее характерны для приконтактовых частей тел нефрита.

Реликтовые минералы доломита или амфиболита – алланит, доломит, магнетит, уранинит, титаносиликат РЗЭ, Mg и Ca (?), фторапатит, циркон.

Минералы донефритовой метасоматической стадии – корродированные призматические зерна диопсида, реже его тонкозернистые агрегаты, кварц, форстерит.

Минералы нефритовой метасоматической стадии – тремолит, кальцит.

Минералы регрессивной стадии – замещающий тремолит тальк, кальцит-тальковые прожилки, пятнообразные агрегаты и жилки хлорита, серпентин, самородные серебро и медь, бронза, ванадинит, вульфенит, Mn минерал с Ba и Pb в трещине – голландит (?), уранофан.

Интересны своеобразные диопсидиты с прожилками нефрита. Диопсид светло-бежевый неравномернозернистый – иногда зерна достигают 2 см в сечении. Диопсидит содержит кальцит, кварц, иногда выполняющий интерстиции, фторапатит, тальк. Диопсид корродируется тремолитом, замещающимся хлоритом. Порода обладает декоративностью – диопсидит цвета слоновой кости содержит линзочки, затейливые прослои нефрита серого, салатного, светло-бурого цвета, принимает зеркальную полировку, может использоваться для резьбы многоцветных изделий или инкрустаций.

Тремолит в амфиболите более железистый, содержит больше Al, часто Na, а в нефрите – маложелезистый, иногда содержит Cl, чаще и в больших количествах F. Диопсид маложелезистый, примеси Al, Mn, Na редки и невелики, в амфиболите их больше. Апатит во всех породах высокофтористый – 4.3–6. % F, в двух образцах нефрита из скважины 16 As_2O_5 0.84–6.49 % по результатам 6 анализов. Реже встречается примесь Ce, S, еще реже гидроксилапатит с небольшим содержанием Cl. Кальцит в доломите без примесей, в амфиболите содержит Mg, в нефрите – Mg, реже Mn. Хлорит в доломите более магнезиальный, чем в амфиболите и нефрите, небольшие примеси Fe и Ca. Серпентин и титанит в амфиболите с небольшой примесью Al и Fe, серпентин в нефрите с небольшой примесью Al и Ca. Тальк только в нефрите, маложелезистый, примеси Ca, реже – Al. Циркон в амфиболите с Hf, в нефрите – без него. Эпидот только в амфиболите (4 анализа), алланит в амфиболите и нефрите (по 2 анализа). Уранинит в нефрите со значительной примесью Th, небольшой – Pb. В бронзе 7.30–53.65 % Sn, примесей нет.

Традиционно считается, что окраска нефрита определяется содержанием железа и отношением двух- и трехвалентного железа. По мере увеличения содержания суммарного железа в валовых пробах нефрита окраска изменяется от бурой до салатной: бурый – 0.28 мас. % $Fe_2O_{3общ.}$, белый с желтоватым оттенком – 0.34, белый с салатным оттенком – 0.41, светло-салатный – 0.66, салатный – 0.54, 1.36. То есть степень зеленого оттенка усиливается. Этот эффект связан с содержанием именно двухвалентного железа: белый с желтоватым оттенком < 0.10 мас. % FeO; бурый – 0.24; белый с салатным оттенком 0.28; светло-салатный – 0.44; салатный – 0.44, 0.92 Увеличение содержания трехвалентного железа в целом вызывает более темную окраску: белый с салатным оттенком – 0.10 мас. % Fe_2O_3; салатный – < 0.1, 0.34; светло-салатный – 0.17; белый с желтоватым оттенком – 0.24. Но при этом в буром < 0.10 мас. % Fe_2O_3, хотя именно бурую окраску традиционно связывают с переходом железа из двухвалентного в трехвалентное состояние.

Состав тремолита подтверждает вышеописанную закономерность. В белых, серых, бурых нефритах (7 образцов, включая прожилки в диопсидите) содержание FeO в основном ниже пределов обнаружения, редко и не во всех образцах до 0.53 %. В салатных нефритах (5 образцов) содержание выше, до 0.85 %, в одном образце до 16.48 %.

Элементы группы железа также могут влиять на окраску нефрита. Повышение содержания кобальта коррелирует с изменением окраски нефрита от салатной до бурой: салатный – 10, 18 г/т Co; светло-салатный 11; белый с салатным оттенком 11; белый с желтоватым оттенком – 13; бурый – 41. Содержание кобальта в тремолите ниже предела обнаружения СЭМ-ЭДС анализа. При этом бурую окраску нефрита традиционно связывают с гипергенными изменениями. Для определения роли кобальта в окраске нефрита необходимо изучить возможность вхождения кобальта в структуру тремолита.

Формирование нефрита, судя по взаимоотношениям минералов, проходит в несколько стадий. Первоначально доломит на прогрессивной стадии с участием содержащих кремнезем из амфиболитов флюидов замещается диопсидом:

$$CaMg(CO_3)_2 + 2Si^{4+} + 2O_2 \rightarrow CaMgSi_2O_6 + 2CO_2$$

На регрессивном этапе уже диопсид при участии магния и кремнезема из амфиболитов замещается агрегатом тремолита:

$$2CaMgSi_2O_6 + 3Mg^{2+} + 4Si^{4+} + H_2O + 5.5O_2 \rightarrow \rightarrow Ca_2Mg_5(Si_4O_{11})_2(OH)_2$$

В другом варианте диопсид замещается кальцит-тремолитовым скарном - углекислота из первой реакции, кислород из вмещающих пород:

$$5CaMgSi_2O_6 + H_2O + 3CO_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow Ca_2Mg_5(Si_4O_{11})_2(OH)_2 + 3CaCO_3 + 2SiO_2$$

При этом кальцит скарна также может замещаться тремолитом с образованием нефрита:

$$2CaCO_3 + 5Mg^{2+} + 8Si^{4+} + H_2O + 10.5O_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow Ca_2Mg_5(Si_4O_{11})_2(OH)_2 + 2CO_2$$

В некоторых образцах диопсид не установлен – он весь заместился либо тремолит образуется непосредственно по доломиту:

$$2CaMg(CO_3)_2 + 8Si^{4+} + 3Mg^{2+} + {}^{H}{}_2O + 9.5O_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow Ca_2Mg_5(Si_4O_{11})_2(OH)_2 + 4CO_2$$

При продолжении регрессивного процесса тремолит замещается хлоритом и кальцитом с привносом глинозема из амфиболита:

$$Ca_2Mg_5[Si_4O_{11}]_2(OH)_2 + Al^{3+} + 3H_2O + 2CO_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow Mg_5Al[Si_3AlO_{10}](OH)_8 + 2CaCO_3 + SiO_2 + 2.5O_2$$

Или тальком и кальцитом с привносом кремнезема из амфиболита:

$$3Ca_2Mg_5[Si_4O_{11}]_2(OH)_2 + 12Si^{4+} + 6CO_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow 5Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 + 6CaCO_3 + 15O_2.$$

Замещение хлоритом, тем более тальком, вплоть до полного замещения, значительно ухудшает качество нефрита.

Выводы. Нефрит Воймаканского месторождения отвечает требованиям к камнесамоцветному сырью. Нефрит в телах кальцит-тремолитовых скарнов залегает на контакте доломитов и амфиболитов. Определены 22 минерала реликтового, метасоматических донефритового и нефритового, регрессивного парагенезисов. Предложено использование диопсидита с прожилками нефрита. Показано, что усиление зеленого оттенка нефрита связано с повышенным содержанием Fe^{2+}. Модель формирования и преобразования нефрита: образование по доломиту диопсида, его замещение тремолитом или кальцит-тремолитовым агрегатом, замещением раннего призматического тремолита спутанно-волокнистым скрытокристаллическим, дальнейшее замещение нефрита хлоритом или тальком в ассоциации с кальцитом.

Информация и образцы предоставлены ЗАО «МС Холдинг» и ООО «ВВС». Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-27-20003, https://rscf.ru/project/22-27-20003.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сутурин А.Н., Замалетдинов Р.С., Секерина Н.В. Месторождения нефритов. Иркутск: Изд-во ИГУ, 2015. 377 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АТМОСФЕРЫ И ТЕМПЕРАТУРЫ ОБЖИГА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КЕРАМИК

Гордеева М.[1], Рянская А.Д.[2], Алаева И.П.[3], Киселева Д.В.[2]

[1]Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия
[2]Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург, Россия
[3]Южно-Уральский государственный гуманитарно-педагогический университет, Челябинск, Россия

Одними из наиболее распространенных археологических находок являются керамические изделия или их фрагменты. Чаще всего их изготавливают из глиняного сырья с различными добавками, которое затвердевает при воздействии высоких температур. При обжиге глинистые минералы проходят через ряд сложных термических преобразований (дегидроксиляция, разложение), которые определяют конечные свойства керамических изделий. Появление той или иной стабильной/метастабильной новообразованной фазы в процессе обжига зависит от целого ряда факторов, таких как минералогический состав используемого сырья, его гранулометрический состав, максимальная температура обжига и его длительность. Точное определение температуры обжига керамики является непростой задачей. Для этой цели используются различные методы исследования. Одним из них является исследовании минералогического состава керамик методом рентгенофазового анализа.

Цель работы: рентгенофазовый анализ образцов керамики с дальнейшим использованием результатов анализа для определения температуры и атмосферы обжига керамики.

Материалы и методы. Исследованы 7 образцов из коллекций поселений бронзового века Южного Зауралья (поселения Чебаркуль III и Большая Березовая-2).

Дифрактограммы получены с использованием рентгеновского дифрактометра SHIMADZU XRD-7000. Условия проведения – фильтрованное медное излучение в диапазоне брэгговских углов 2Θ 3–70°, скорость съемки 1°/мин, масса навески – около 2 г. Предварительный качественный рентгенофазовый анализ проведен по основным рефлексам с использованием базы данных ICDD Powder Diffraction File-4 по методике [МИ №88-16360-119-01.00076-2011]. Количественный полнопрофильный рентгенофазовый анализ проведен с помощью программного комплекса SiroQuant (Sietronics, Австралия) в соответствии с работой [Рянская и др., 2015]. В качестве примера на рис. 1 приведена дифрактограмма образца 1.

Обсуждение результатов. Обнаруженные в составе образцов кварц, калий-полевой шпат (ортоклаз), кристобалит и плагиоклазы (альбит) являются стабильными даже при высоких температурах (до 1100 °C), следовательно, они не могут дать информацию для оценки температуры обжига [Epossi Ntah et al., 2017]. Шпинель может образовываться при нагревании мусковита, глауконита, монтмориллонита, бентонита и хлорита выше 1000 °C.

При температуре 850 °C и выше начинают образовываться новые высокотемпературные минералы, такие как Al, Fe-пироксены, анортит (в пределах температур от 1000 до 1050 °C).

Кальцит начинает разлагаться между 650 и 750 °C и заканчивает между 830 и 870 °C [Boynton, 1980] или даже при 900 °C [Cultrone et al., 2001; Rathossi et al., 2004]. При этом кальцит в керамике может иметь как первичное (из глинистого сырья или из рецептурной добавки), так и вторичное происхождение (образование в ходе процессов захоронения) [Oancea et al., 2017]. Таким образом, наличие высокотемпературных силикатов может свидетельствовать о вторичном происхождении кальцита в исследованных образцах.

Считается, что ОВ атмосфера при обжиге придает определенный цвет керамике, что, в свою очередь, обусловлено наличием соединений железа с различными степенями окисления: красноватый оттенок обычно появляется при окислительном обжиге при окислении железа до Fe^{3+}; в восстановительной атмосфере железо восстанавливается до Fe^{2+} и придает серый или черный цвет керамике [Bong et al., 2008]. В исследуемых образцах методом рентгенофлуоресцентного анализа было зафиксировано присутствие железа, вероятно оно входит в небольших количествах в состав шпинели и пироксена. В этих минералах железо имеет степень окисления Fe^{2+}, при этом сами образцы черного цвета. Это дает основание предположить наличие восстановительной атмосферы при обжиге данных керамик.

Заключение. Рентгенофазовый анализ керамики из материалов поселений бронзового века Южного Зауралья показал, что в образцах содержится ряд высокотемпературных минералов, а также отсутствуют низкотемпературные. Таким образом, можно сделать вывод, что температура обжига керамических изде-

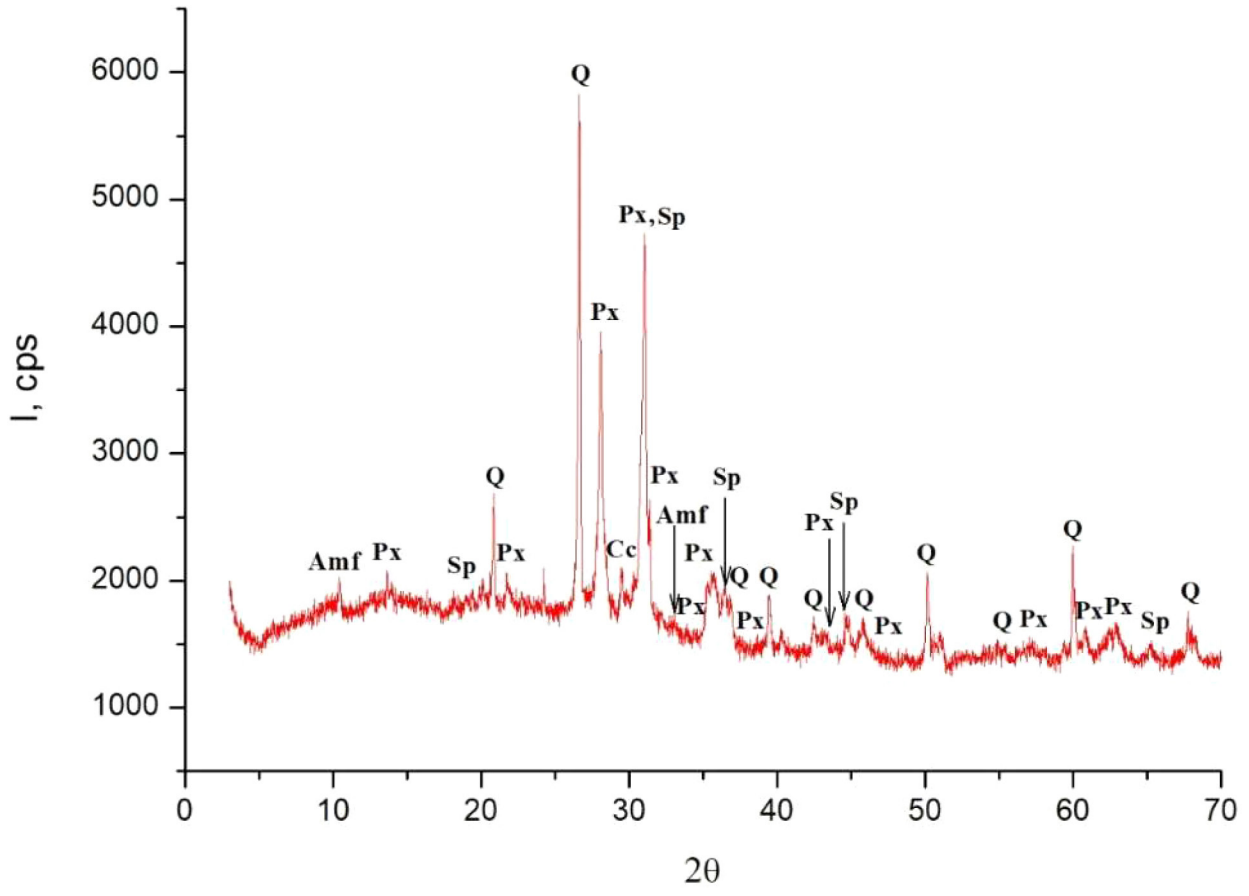


Рис. 1. Дифрактограмма образца 1, где Q – кварц, Px – пироксен, Sp – шпинель, Amf – амфибол, Cc – кальцит

лий составляла 1000–1100 °C. По наличию железа со степенью окисления Fe^{2+}, а также по цвету образцов установлено, что атмосфера в процессе отжига была восстановительная.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-18-00593.

ЛИТЕРАТУРА

1. МИ № 88-16360-119-01.00076-2011. Горные породы и минералы. Идентификация фазового состава с использованием дифрактометра XRD-7000 фирмы «Shimadzu». Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2011.
2. Рянская А.Д., Щапова Ю.В., Гуляева Т.Я., Галахова О.Л., Петрищева В.Г., Горбунова Н.П., Татаринова Л.А. Полнопрофильный рентгенодифракционный анализ фазово-минерального состава пород-коллекторов нефти и газа с использованием программы SiroQuant (на примере искусственных смесей) // ЕЖЕГОДНИК-2014, Тр. ИГГ УрО РАН. 2015. №162. С. 267–275.
3. Bong W., Matsmura K., Nakai I. Firing technologies and raw materials of typical early and middle Bronze Age pottery from Kaman-Kalehoyük: A Statistical and Chemical Analysis // Anatolian Archaeological Studies. 2008. V. 17. P. 295–312.
4. Boynton R.S. Chemistry and Technology of Lime and Limestone. 2nd ed. New York: Wiley, 1980. 592 p.
5. Cultrone G., Rodríguez-Navarro C., Sebastián E., Cazalla O., de la Torre M.J. Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing // Eur. J. Mineral. 2001. V. 13. P. 621–634.
6. Epossi Ntah Z. et al. Characterization of some archaeological ceramics and clay samples from Zamala – Far-northern part of Cameroon (West Central Africa) // Cerâmica. 2017. V. 63. P. 413–422.
7. Oancea V. et al. Multi-analytical characterization of Cucuteni pottery // Journal of the European Ceramic Society. 2017. V. 37(15). P. 5079–5098.
8. Rathossi C., Tsolis-Katagas P., Katagas C. Technology and composition of Roman pottery in northwestern Peloponnese Greece // Applied Clay Science. 2004. V. 24. P. 313–326.

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ПОВЕДЕНИИ БЕРИЛЛОФОСФАТНЫХ АНАЛОГОВ ПОЛЕВОГО ШПАТА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Горелова Л.А.[1], Даль Бо Ф.[2], Хатерт Ф.[3], Дубровинский Л.С.[4]

[1]Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург, Россия, l.gorelova@spbu.ru
[2]Университет Осло, Осло, Норвегия
[3]Университет г. Льеж, Льеж, Бельгия
[4]Байройтский Университет, Байройт, Германия

Полевые шпаты являются самыми распространенными минералами земной коры и слагают более половины ее объема. В связи с этим их исследованию при различных условиях, в том числе при высоких давлениях, посвящено большое количество экспериментальных и теоретических работ. Большая часть исследований выполнена для алюмосиликатных членов группы, таких как альбит, анортит, микроклин и санидин, тогда как информация о поведении более редких минералов до недавнего времени практически отсутствовала. Согласно недавнему обзору [Кривовичев, 2020], к группе полевого шпата относится 29 минералов, три из которых являются бериллофосфатами: херлбатит $CaBe_2P_2O_8$, стронциохерлбатит $SrBe_2P_2O_8$, миньцзянит $BaBe_2P_2O_8$. При этом, херлбатит и стронциохерлбатит являются каркасными (с топологией парацельзиана), тогда как их бариевый аналог, миньцзянит, – слоистый (с топологией дмиштейнбергита).

В настоящей работе проводится сопоставление барических деформаций кристаллических структур трех бериллофосфатных соединений с топологией парацельзиана природного $CaBe_2P_2O_8$ и синтетических $MBe_2P_2O_8$ (M = Sr, Pb), полученных ранее [Dal Bo et al., 2014]. Кальциевый и свинцовый бериллофосфаты были исследованы методами монокристального рентгеноструктурного анализа и Рамановской спектроскопии *in situ* с использованием ячеек с алмазными наковальнями при давлениях до 100 ГПа, тогда как их стронциевый аналог был изучен лишь до давления 40 ГПа.

При обычных условиях кристаллическая структура соединений $MBe_2P_2O_8$ (M = Sr, Pb) является каркасной. Каркас образован из четырех- и восьмичленных колец BeO_4 и PO_4 тетраэдров, соединенных между собой по вершинам. Крупные внекаркасные катионы (Ca, Sr, Pb) расположены в полостях восьмичленных колец тетраэдров.

При давлениях выше 74 ГПа херлбатит $CaBe_2P_2O_8$ претерпевает три фазовых перехода, сопровождающихся постепенным увеличением координационного числа Be и P до 5 и 6 [Pakhomova et al., 2019]. Его свинцовый аналог сохраняет свою кристаллическую структуру без существенных изменений вплоть до 92 ГПа, после чего постепенно аморфизуется. $SrBe_2P_2O_8$ не претерпевает никаких структурных изменений в исследованном диапазоне давлений. Проведенные исследования показали, что все три соединения являются очень стабильными, что характерно для бериллофосфатных соединений с различными типами кристаллических структур [Gorelova et al., 2021; 2023].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант № 22-77-10033.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кривовичев С.В. Полиморфизм полевых шпатов: разнообразие, сложность, стабильность // Записки РМО. 2020. Т. 149. С. 16–66.
2. Dal Bo F., Hatert F., Baijot M. Crystal chemistry of synthetic $M^{2+}Be_2P_2O_8$ (M^{2+} = Ca, Sr, Pb, Ba) beryllophosphates // Can. Mineral. 2014. V. 52. P. 337–350.
3. Gorelova L.A., Pakhomova A.S., Krzhizhanovskaya M.G., Pankin D.V., Krivovichev S.V., Dubrovinsky L.S., Kasatkin A.V. Crystal structure evolution of slawsonite $SrAl_2Si_2O_8$ and paracelsian $BaAl_2Si_2O_8$ upon compression and decompression // J. Phys. Chem. C. 2021. V. 125. P. 13014–13023.
4. Gorelova L., Vereshchagin O., Aslandukov A., Aslandukova A., Spiridonova D., Krzhizhanovskaya M., Kasatkin A., Dubrovinsky L. Hydroxylherderite ($Ca_2Be_2P_2O_8(OH)_2$) stability under extreme conditions (up to 750 °C / 100 GPa) // J. Am. Ceram. Soc. 2023. V. 106. P. 2622–2634.
5. Pakhomova A., Aprilis G., Bykov M., Gorelova L., Krivovichev S., Belov M.P., Abrikosov I.A., Dubrovinsky L. Penta- and hexa-coordinated beryllium and phosphorous in high-pressure modifications of $CaBe_2P_2O_8$ // Nat. Comm. 2019. V. 10. P. 2800.

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ КАРБОНАТЫ ИЗ ДОКЕМБРИЙСКИХ ПОРОД ПРИПОЛЯРНОГО УРАЛА

Гракова О.В., Попвасев К.С.

Институт геологии им. академика Н.П. Юшкина ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

Пробы для исследования были отобраны авторами в ходе полевых работ из докембрийских пород маньхобеинской, пуйвинской и саблегорской свит в северной части Ляпинского антиклинория на Приполярном Урале. Химические составы и фотографии минерала были получены с помощью сканирующих электронных микроскопов JSM–6400 с энергетическим спектрометром Link и Tescan Vega 3 LMH с энергодисперсионной приставкой Instruments X-Max. Исследовательские работы проводились в ЦКП «Геонаука» ИГ Коми НЦ УрО РАН, аналитик А.С. Шуйский.

В изученных образцах установлены редкоземельные карбонаты (рис. 1). В частности, в полевошпат-гранат-слюдяно-кварцевых сланцах маньхобеинской свиты установлен анкилит-(Ce) и гидроксилбастнезит-(Ce), в ортосланцах пуйвинской свиты – гидроксилбастнезит-(La), в риолитах саблегорской свиты – бастнезит-(Ce).

Анкилит-(Ce) представлен зернами неправильной формы, заполняющими межзерновое пространство в полевошпат-гранат-слюдяно-кварцевых сланцах маньхобеинской свиты. Встречается в ассоциации с альбитом, хлоритом, цирконом и другими минералами (рис. 1a). В химическом составе анкилита отмечается повышенное содержание редкоземельных элементов (таблица). Отношение формульных коэффициентов La/Ce составляет 0.56–0.67. Гидроксилбастнезит-(Ce) из полевошпат-гранат-слюдяно-кварцевых сланцах маньхобеинской свиты присутствует в виде агрегатов с неясными краями (рис. 1b), выполняет трещины в минералах (рис. 1c), иногда отмечаются отдельные зерна (рис. 1d). Гидроксилбастнезит-(Ce) встречается вместе хлоритом, мусковитом, биотитом и другими минералами, а также присутствует в виде включений в алланите [Попвасев и др., 2022]. В составе гидроксилбастнезита-(Ce) обнаружены примеси FeO, Y_2O_3, ThO_2 (таблица). Отношение фор-

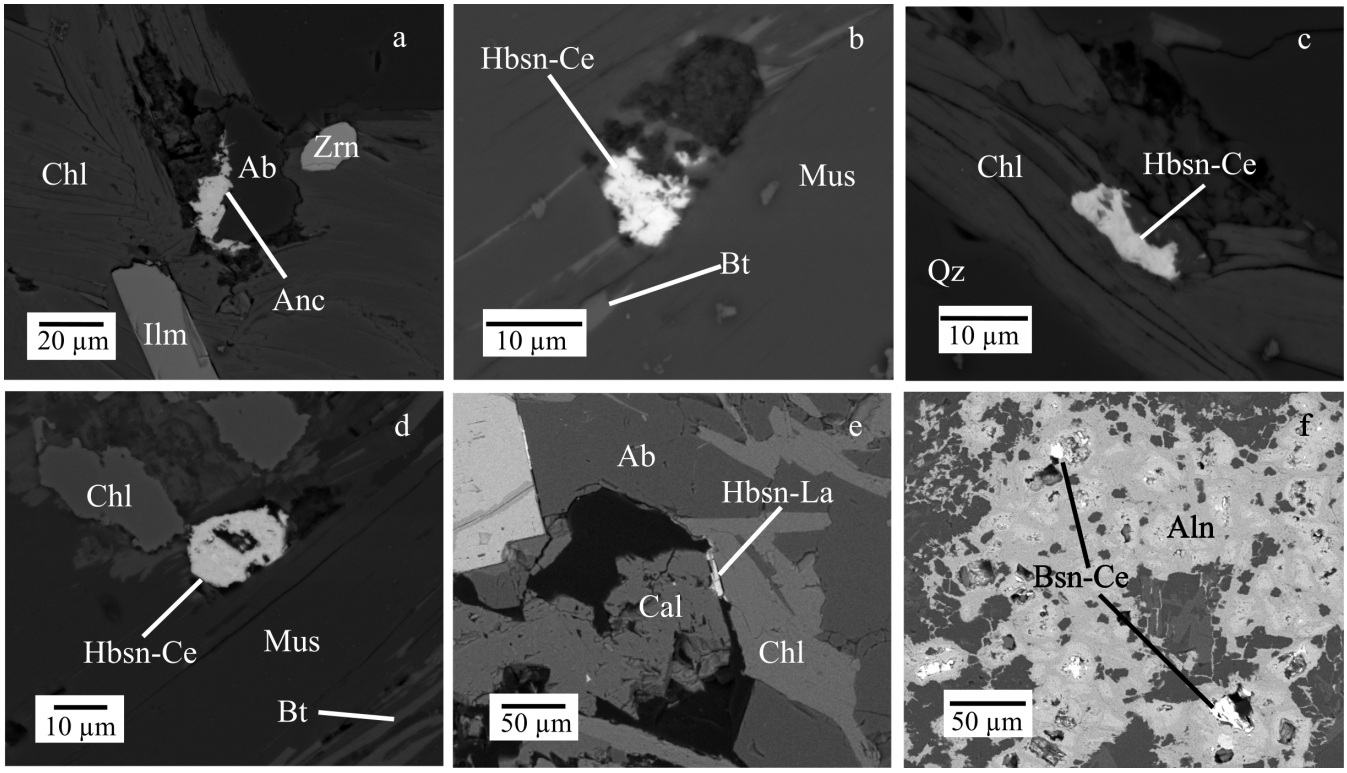


Рис. 1. Морфологические особенности редкоземельных карбонатов из докембрийских пород Приполярного Урала (пояснения в тексте). Обозначение минералов: Anc – анкилит-(Ce), Hbsn-Ce – гидроксилбастнезит-(Ce), Hbsn-La – гидроксилбастнезит-(La), Bsn-Ce – бастнезит-(Ce), Ab – альбит, Zrn – циркон, Ilm – ильменит, Aln–алланит, Ep–эпидот, Mu–мусковит, Bt–биотит, Cal – кальцит, Qz–кварц. др.

Таблица. Химический состав карбонатов редких земель (мас. %)

№ п/п	CaO	SrO	FeO	Y_2O_3	ThO_2	La_2O_3	Ce_2O_3	Pr_2O_3	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Gd_2O_3	F	CO_2^*	H_2O^*	Сумма
анкилит-(Ce)															
1	2.98	6.90	–	–	–	14.50	32.60	2.70	7.22	–	–	–	20.53	4.20	91.63
2	2.76	6.40	–	–	–	14.70	32.50	2.20	7.10	–	–	–	22.01	4.09	89.76
гидроксилбастнезит-(Ce)															
3	2.73	–	1.10	0.50	4.10	13.60	24.40	2.70	11.20	2.00	1.10	1.56	19.02	6.30	90.32
4	2.81	–	0.60	0.90	2.70	12.50	27.90	3.30	11.70	1.90	1.30	1.91	19.43	6.14	93.08
5	1.89	–	1.30	1.00	–	14.47	29.13	2.67	11.92	2.11	1.49	1.87	19.12	6.05	93.02
6	1.62	–	2.02	0.80	1.83	14.08	29.53	3.11	11.69	2.62	1.61	1.11	20.10	7.17	97.29
7	2.00	–	0.68	2.34	1.51	14.16	27.76	3.19	12.32	2.11	1.77	1.12	19.71	7.00	95.68
гидроксилбастнезит-(La)															
8	0.85	–	2.53	2.54	–	22.34	18.78	2.39	8.66	0.85	–	3.16	17.39	4.12	86.78
бастнезит – (Ce)															
9	–	–	–	–	–	17.21	29.62	3.30	14.30	2.78	2.4	4.53	18.5	–	92.64
10	0.31	–	0.46	–	–	18.64	30.16	3.56	15.19	2.89	2.18	4.8	19.79	–	97.80

Примечание. 1–7 – полевошпат-гранат-слюдяно-кварцевые сланцы маньхобеинской свиты, 8 – ортосланцы пуйвинской свиты, 9, 10 – риолиты саблегорской свиты. * – содержание H_2O и CO_2 – расчетные данные. Прочерк – ниже предела обнаружения. Формулы рассчитаны по [Булах и др., 2014].

Эмпирические формулы (расчет на фиксированную сумму катионов металлов):

1. $(Sr_{0.62}Ce_{0.58}La_{0.39}Ca_{0.19}Nd_{0.16}Pr_{0.06})_{\Sigma 2.00}(CO_3)_2(OH)\cdot H_2O$
2. $(Sr_{0.59}Ce_{0.55}La_{0.31}Ca_{0.26}Nd_{0.24}Pr_{0.06})_{\Sigma 2.01}(CO_3)_2(OH)\cdot H_2O$
3. $(Ce_{0.34}La_{0.19}Nd_{0.15}Ca_{0.11}Fe_{0.04}Pr_{0.04}Th_{0.03}Sm_{0.03}Gd_{0.01}Y_{0.01})_{\Sigma 0.85}(CO_3)F_{0.19}(OH)_{0.81}$
4. $(Ce_{0.39}La_{0.17}Nd_{0.16}Ca_{0.11}Pr_{0.05}Fe_{0.02}Y_{0.02}Th_{0.02}Sm_{0.02}Gd_{0.02})_{\Sigma 0.89}(CO_{3)}F_{0.23}(OH)_{0.77}$
5. $(Ce_{0.41}La_{0.20}Nd_{0.16}Ca_{0.08}Fe_{0.04}Pr_{0.04}Sm_{0.03}Y_{0.02}Gd_{0.02})_{\Sigma 0.91}(CO_3)F_{0.23}(OH)_{0.77}$
6. $(Ce_{0.39}La_{0.19}Nd_{0.15}Ca_{0.06}Fe_{0.06}Pr_{0.04}Sm_{0.03}Gd_{0.02}Y_{0.02}Th_{0.01})_{\Sigma 0.86}(CO_3)F_{0.13}(OH)_{0.87}$
7. $(Ce_{0.38}La_{0.19}Nd_{0.16}Ca_{0.08}Y_{0.05}Pr_{0.04}Sm_{0.03}Gd_{0.02}Fe_{0.02}Th_{0.01})_{\Sigma 0.90}(CO_3)F_{0.13}(OH)_{0.87}$
8. $(La_{0.35}Ce_{0.29}Nd_{0.13}Fe_{0.09}Y_{0.06}Pr_{0.04}Ca_{0.04}Sm_{0.01})_{\Sigma 0.90}(CO_3)F_{0.42}(OH)_{0.58}$
9. $(Ce_{0.43}La_{0.25}Nd_{0.20}Pr_{0.05}Sm_{0.04}Gd_{0.03})_{\Sigma 0.93}(CO_3)F$
10. $(Ce_{0.41}La_{0.25}Nd_{0.20}Pr_{0.05}Sm_{0.04}Gd_{0.03}Ca_{0.01}Fe_{0.01})_{\Sigma 0.92}(CO_3)F$

мульных коэффициентов La/Ce составляет 0.41–0.56. Гидроксилбастнезит-(La) из альбит-кварц-хлоритовых сланцев представлен зернами неправильной формы, между кальцитом и хлоритом. Также в породе присутствует кварц, альбит, титанит и сульфиды железа и другие минералы. В составе гидроксилбастнезита-(La) присутствуют примеси FeO и Y_2O_3 (таблица). Отношение формульных коэффициентов La/Ce составляет 1.21. Бастнезит-(Ce) обнаружен в риолитах саблегорской свиты в виде зерен неправильной формы, замещает алланит, ассоциирует с мусковитом, альбитом, калиевым полевым шпатом, титанитом. В химическом составе бастнезита-(Ce) отмечена примесь FeO. Отношение формульных коэффициентов La/Ce составляет 0.58–0.61.

Ранее на Приполярном Урале исследователями были установлены бастнезит в субщелочных гранитах и среднеордовикских альбитизированных кварц-серицитовых породах [Удоратина, Капитанова, 2016]. В кристаллических сланцах пуйвинской свиты обнаружен бастнезит-(Ce) [Ковальчук, 2015].

Образование редкоземельных карбонатов в ортосланцах, вероятно, связано с метаморфическими процессами. На позднем этапе метаморфизма в присутствии минералов, содержащих редкие земли (алланит, апатит и др.) и при участии растворов углекислого состава образовался анкилит-(Ce), гидроксилбастнезит-(Ce) и гидроксилбастнезит-(La) [Finger et al., 1998]. В риолитах бастнезит-(Ce), скорее всего, образовался на поздних стадиях в результате автометаморфизма и низкотемпературной гидротермальной переработки магматических пород [Кайгородова и др., 2021]. Исследуемый район является перспективным для дальнейшего изучения и обнаружения новых редкоземельных минералов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Булах А.Г., Золотарёв А.А., Кривовичев В.Г. Структура, изоморфизм, формулы, классификация минералов. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2014. 133 с.
2. Кайгородова Е.Н., Набелкин О.А., Карташов П.М., Лебедев В.А. Редкоземельная и ниобиевая минерализация в трахитах и риолитах хуламского вулкано-плутонического комплекса, Северный Кавказ // Минералогия. 2021. Т. 7. № 4. С. 31–45.
3. Ковальчук Н.С. Редкоземельная минерализация в метаморфических сланцах пуйвинской свиты (RF2), Приполярный Урал // Вестник Института геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН. 2015. № 10(250). С. 38–44.
4. Попвасев К.С., Шуйский А.С., Гракова О.В. Гидроксилбастнезит-(Ce) из пород Маньхобеинской свиты (Приполярный Урал) // Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента: Материалы 31-й научной конференции Института геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар. 2022. С. 100–104.
5. Удоратина О.В., Капитанова В.А. Геохронология пород субстрата и руд редкометалльно-редкоземельных месторождений и рудопроявлений на севере Урала и Тимане // Известия Коми научного центра УрО РАН. 2016. № 4(28). С. 85–100.
6. Finger F., Broska I., Roberts M.P., Schermaier A. Replacement of primary monazite by apatite-allanite-epidote coronas in an amphibolite facies granite gneiss from the eastern Alps // American Mineralogist. 1998. V. 83. P. 248–258.

СТРУКТУРНАЯ МОДЕЛЬ НЕЖИЛОВИТА, ОБОГАЩЕННОГО ТИТАНОМ И СУРЬМОЙ

Гридчина В.М.[1], Расцветаева Р.К.[1], Варламов Д.А.[2]

[1]Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия, rast@crys.ras.ru

[2]Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Россия

В рудах метасоматического генезиса, расположенных в пределах так называемой «Смешанной серии» («Mixed Series») Пелагонийского массива (Республика Северная Македония), были открыты 5 новых минералов [Chukanov et al., 2015], в том числе – нежиловит $PbZn_2(Mn^{4+},Ti^{4+})_2Fe^{3+}{}_8O_{19}$, найденный близ деревни Нежилово [Bermanec et al., 1996]. Он является цинковым представителем группы магнетоплюмбита – сложных оксидов с кристаллами черного цвета и общей формулой $AM_{12}O_{19}$, где A – крупные катионы (Pb, Ba, Sr или Ca), а M – мелкие катионы с координацией от 4 до 6 (Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mn^{4+}, Mn^{3+}, Mn^{2+}, Ti^{4+}, Cr^{3+}, Zn, Mg). Кристаллохимическая формула в общем виде: $A^{[XII]}(M1)^{[V]}(M_2)^{[IV]}(M3)_2{}^{[6]}(M4)^{[6]}(M5)_6{}^{[6]}O_{19}$ (Z = 2) [Чуканов и др., 2018]. По данным электронной микроскопии кристаллы этих минералов в виде очень тонких пластинок ~ 0.1 мм в длину часто образуют тесные эпитаксические и синтаксические сростки. В частности, наблюдается срастание нежиловита с хёгбомитом $Al_{18.0}(Fe, Zn)_{5.1}Mg_{3.9}Ti_{1.0}O_{38}(OH)_2$ [Hejny, Armbruster, 2002].

Нами изучена разновидность нежиловита, которая характеризуется содержанием сурьмы и увеличенным в два раза содержанием титана [Расцветаева и др., 2023]. Она обнаружена на другом участке Нежиловского метасоматического комплекса в долине реки Бабуны в 40 км к юго-западу от Велеса в эпитаксиальном срастании с хёгбомитом-2N3S с параметрами тригональной ячейки a = 5.722(1), c = 23.026(4) Å, пр. гр. P-3m1.

Состав разновидности нежиловита определялся методом рентгеноспектрального микроанализа с полированной поверхности полиминерального агрегата, в котором нежиловит присутствует в виде отдельных пластинок толщиной до 4-х микрон. Эмпирическая формула (даны пределы содержаний с учетом неоднородности зерен):
$Pb_{0.8\text{-}1.0}Ca_{0\text{-}0.2}\mathbf{Zn_{2.1\text{-}2.5}}Mg_{0.1}Mn_{1.8\text{-}2.0}\mathbf{Ti_{0.5\text{-}0.9}}\mathbf{Sb_{0.15\text{-}0.4}}Fe_{5.6\text{-}6.3}Al_{0.7\text{-}1.3}O_{19}$ (Z = 2).

Для рентгеноструктурного анализа были отобраны несколько образцов. Все они оказались сростками, и по итогам предварительных экспериментов был выбран кристалл наилучшего дифракционного качества в виде тонкой пластинки размером 0.19×0.05×0.02 мм. Параметры гексагональной ячейки: a=5.8855(2), c=23.092(1) Å; V=692.73(4) Å^3, пр. гр. $P6_3/mmc$. При распределении катионов по позициям структурной модели за исходные были приняты координаты структуры нежиловита [Bermanec et al., 1996]. Поскольку разделить вклады двух компонент не удалось, как и устранить вклад второй компоненты в перекрывающиеся рефлексы, уточнение структурной модели проводилась по ограниченному числу независимых рефлексов: 231 FI > 4σ(F) до R=0.08. Кристаллохимическая формула $PbZn_2(Ti_{0.9}Al_{0.1})(Al_{0.6}Sb^{5+}{}_{0.4})$ $Mn^{3+}{}_2Fe^{3+}{}_6O_{18.5}(O,OH)_{0.5}$ (Z=2) находится в хорошем соответствии с эмпирической, а распределение катионов подтверждается расчетом локального баланса валентностей.

Структуру нежиловита составляют 10 слоев, расположенных перпендикулярно c-параметру гексагональной ячейки (рис. 1) и чередующихся вдоль этого параметра.

Четыре из них состоят из реберно-связанных октаэдров, формирующих шпинелевый слой, в котором пересекаются две системы параллельных цепочек, идущих под углами 120 и 60° с образованием шестичленных колец. Позиции слоя заняты атомами железа с расстояниями Fe-O в пределах 1.94(2) – 2.13(1) Å.

Два полиэдрических слоя содержат объединенные вершинами октаэдры и тетраэдры в соотношении 2:2. В тетраэдрах находится цинк с расстояниями Zn-O=1.68(2)-2.05(2) Å, а октаэдры заняты Al (Al-O=1.90(2)×6 Å. Увеличенные расстояния в Al-октаэдре обусловлены вхождением в него более крупных атомов сурьмы, которые составляют 40% смешанного состава этой позиции. Октаэдрический и полиэдрический слои, соединяясь вершинами и ребрами полиэдров, образуют блоки, характерные для шпинели и структуры хёгбомита.

Еще четыре слоя – тоже полиэдрические, но они отличаются как от шпинелевых, так и от хёгбомитовых. Хотя в проекции на (001) (рис. 2а) эти полиэдрические слои нежиловита топологически выглядит одинаково с хёгбомитовыми [Hejny, Armbruster, 2002], в которых отношение тетраэдров к октаэдрам равно 1:2, устройство этого слоя в нежиловите иное: при наклоне оси 3 видно, что октаэдры объединяются

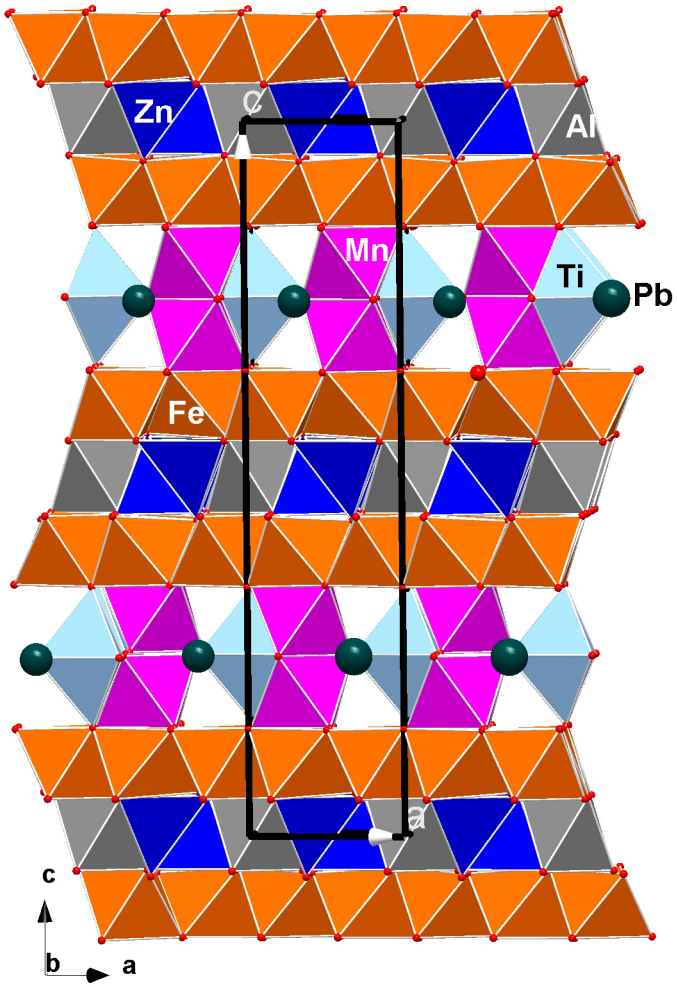


Рис. 1. Общий вид структуры нежиловита вдоль оси *c*

гранями в димеры, а вместо тетраэдров находятся пятивершинники (рис. 2б). Слияние двух полиэдрических слоев хёгбомитового типа и последующая его трансформация приводит к образованию крупной полости в структуре нежиловита. Эта полость занята атомами Pb в 12-вершиннике с расстояниями в пределах 2.88(1)-2.94(1) Å, что является главным отличием в составе обоих минералов.

Отличия в составе разновидности нежиловита от собственно нежиловита [Bermanec et al., 1996] касаются, главным образом, распределения катионов по позициям полиэдрического двойного слоя: в пятивершиннике исследованного нами минерала находится Ti (с небольшой примесью Al) с расстояниями Ti-O=1.84(1)–2.16(2) Å, а в октаэдре располагается Mn^{3+} (Mn^{3+}-O=1.94(1)-2.084(4)) Å. При наличии общей грани октаэдров расстояние между центрирующими их катионами Mn^{3+} – Mn^{3+} сокращено и составляет 2.78(1) Å. В собственно нежиловите [Bermanec et al., 1996] пятивершинник занят Fe^{3+} с небольшой примесью Mn^{4+}и расстояниями 1.84(2)–2.46(2) Å, а в октаэдр помещен Mn^{4+} и Ti, в то время как Mn^{3+} находится в октаэдрическом слое совместно с Fe^{3+}. И, как было показано выше, октаэдр в полиэдрическом слое шпинелевого блока в обоих минералах занят Al, но в нежиловите он занят целиком, а в исследованной нами разновидности Al и Sb присутствуют почти поровну вместе, дополняя друг друга.

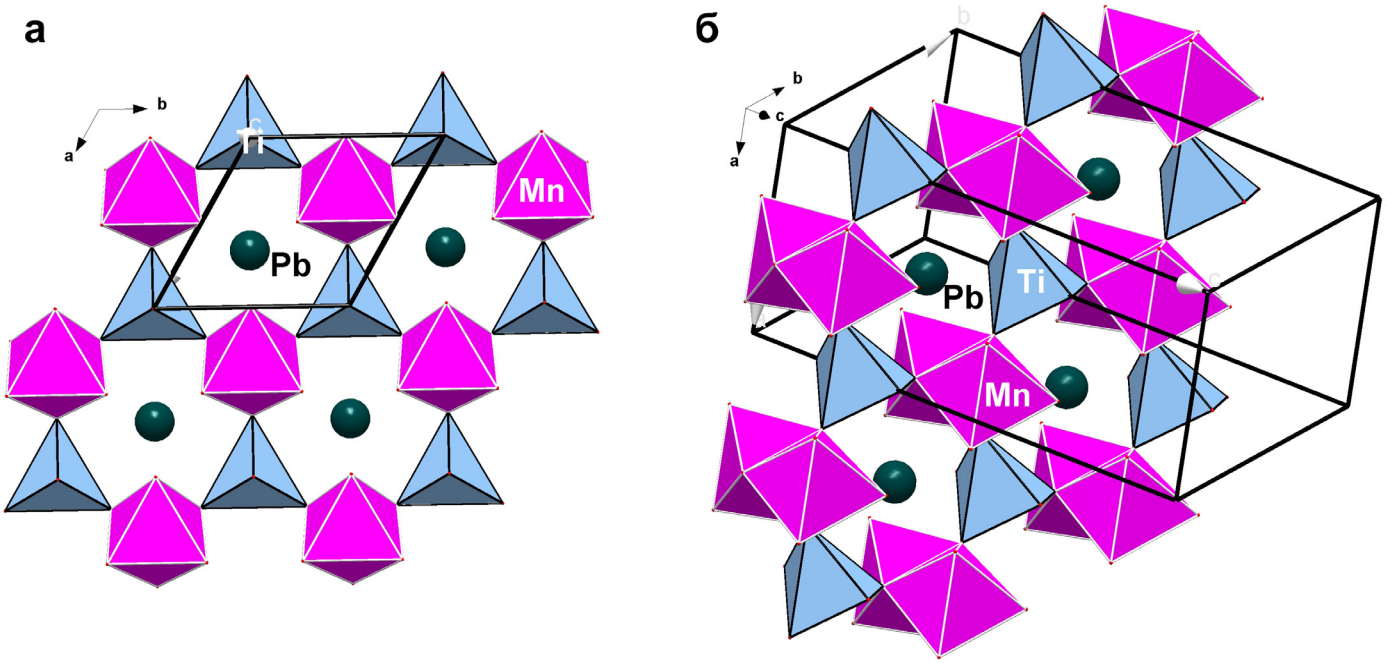


Рис. 2. Фрагмент структуры нежиловита – слой из пятивершиников и октаэдрических димеров в проекции на (001) (а) и в перспективном ракурсе (б)

Таким образом, результаты рентгеноструктурного исследования разновидности нежиловита в срастании с хёгбомитом-2*N*3*S* позволяют считать, что полученная модель соответствует химическому составу и в достаточной степени достоверна в распределении катионов по позициям структуры. Это дает основание для дальнейшего использования найденной модели при уточнении структуры по дифракционному эксперименту от монокристалла. В случае находки монокристальных образцов высокотитанового нежиловита или нежиловита с высоким содержанием сурьмы эта модель будет интересна при исследовании соответствующих потенциально новых минералов.

Поскольку минералы группы магнетоплюмбита обладают ферримагнитными свойствами, которые находят применение в технологии, присутствие сурьмы может влиять на эти свойства. Исследование разновидности нежиловита, содержащей Sb, и информация о позиции этого элемента в структуре минерала могут быть полезны при синтезе материалов с магнитными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Расцветаева Р.К., Гридчина В.М., Варламов Д.А., Янчев С. Кристаллохимические особенности обогащенного титаном и сурьмой нежиловита // Кристаллография. 2023 (в печати).
2. Чуканов Н.В., Воробей С.С., Ермолаева В.Н. и др. Новые данные о химическом составе и колебательных спектрах минералов группы магнетоплюмбита // Записки РМО. 2018. Т. 147. №3. С. 44–58.
3. Bermanec V., Holtstam D., Sturman D. et al. Nežilovite, a new member of the magnetoplumbite group, and the crystal chemistry of magnetoplumbite and hibonite // Can. Mineral. 1996. V. 34. P. 1287–1297.
4. Chukanov N.V., Jančev S., Pekov I.V. The association of oxygen-bearing minerals of chalcophile elements in the orogenetic zone related to the “Mixed Series” complex near Nežilovo, Republic of Macedonia // Macedonian J. Chem. Chem. Eng. 2015. V. 34(1). P. 115–124.
5. Hejny C., Armbruster Th. Polysomatism in hogbomite: The crystal structures of 10T, 12H, 14T, and 24R polysomes // American Mineralogist. 2002. V. 87. P. 277–292.

НАУЧНЫЕ ЧТЕНИЯ «МЕТЕОРИТ ЧЕЛЯБИНСК. 10 ЛЕТ НА ЗЕМЛЕ»

Гроховский В.И., Яковлев Г.А.

Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия, grokh47@mail.ru

Челябинское событие 15.02.2013 года – наиболее яркое и мощное событие на нашем веку с падением небольшого небесного тела на Землю. Богатый научный материал, полученный в результате наблюдений болида, анализ последствий энергетических воздействий и исследования фрагментов метеорита позволили по-новому взглянуть на некоторые процессы эволюции вещества метеорита Челябинск в космосе и на Земле.

Спустя 10 лет, 15 февраля 2023 г. в Уральском федеральном университете состоялись Научные Чтения «Метеорит Челябинск. 10 лет на Земле». В конференции приняли участие исследователи различных аспектов этого события. Смешанный очно-дистанционный формат мероприятия позволил заслушать доклады учёных из разных регионов России и мира.

В рамках приветственного слова от оргкомитета конференции В. Гроховский представил краткое описание обстоятельств падения, первых этапов поисковой кампании и исследования вещества в УрФУ. В первом докладе чтений «Феномен «снежных морковок», обнаруженных во время поиска метеорита Челябинск» М. Иванова (ГЕОХИ РАН) объяснила механизм формирования плотных колонок снега («снежных морковок»), оставшихся в слое снега после проникновения в него метеоритных фрагментов. Созданная совместно с немецкими учеными модель пробития снежного покрова убедительно доказывает, что метеоритные фрагменты падают негорячими. Постударное заполнение снежных воронок связано с изменением структуры снега за счет градиента температур в пробитых снежных слоях. Модель оказалась применимой для исследований широкого диапазона ударов по высокопористым мишеням, в том числе в ловушках звездной пыли, по кометам и снежным поверхностям планет.

Н. Артемьева (ИДГ РАН, Planetary Science Institute, Tuscon) посвятила своё выступление рассеиванию вещества метеорита Челябинск в атмосфере. Собрано менее одной десятитысячной части от начальной массы метеороида. Куда делось вещество? Моделирование позволило объяснить раздвоение атмосферного следа и образование плюма. Полятие «плюм» появилось в 1994 г., когда комета Шумейкера-Леви позволила увидеть места падения на невидимую сторону Юпитера. Остатки дымного следа от Челябинского события наблюдались с космического спутника Suomi в течение нескольких месяцев на высотах 30–40 км. Физические модели позволяют объяснить дефицит массы при пролете больших метеороидов – все больше материала остается в дымном следе. Образование плюма и (или) дымного следа зависит как от энергии события, так и от угла входа.

О. Попова (ИДГ РАН) в выступлении «Челябинское событие и оценка последствий импактов» рассказала о влиянии суперболида в 2013 на оценку последствий ударных событий. Огромное количество наблюдений позволило получить хорошую кривую блеска, которую разные группы исследователей используют для оценки энерговыделения. Используемая в ИДГ гибридная квазижидкостная модель позволяет описать основные характеристики кривой блеска. Выяснилось, что более ранние модели занижают оценку действия ударной волны воздушного взрыва, а для сравнительно малых тел не учитывался вклад теплового излучения. Падение метеорита Челябинск и наблюдение его кривой блеска и последствий позволило точнее откалибровать имеющиеся модели.

А. Карташова (ИНАСАН) в своём докладе «Челябинское событие. Динамические аспекты» сфокусировалась на определении траектории и орбиты тела, вещество которого и составило метеоритный дождь Челябинск. Огромное количество видеорегистраций и калибровочные астрометрические изображения в 14 точках позволили определить орбитальные параметры. Предполагается, что тело Челябинского метеороида из внутренней части пояса астероидов того же типа, что и астероид Itokawa – хондрит типа LL5 метеорита. Похожую орбиту имеет 2-км астероид 86039. Накопленный опыт был использован при расчете параметров метеороида Озерки в 2018 г.

После перерыва Е. Нархов (ФТИ УрФУ) в докладе «Магнитометрическое исследование места падения метеорита Челябинск в озеро Чебаркуль» рассказал о поиске магнитных аномалий в озере до и после подъёма основной массы. Полученные градиентометрические данные на площадках 100×100 м свидетельствуют об отсутствии на дне фрагментов, сопоставимых с поднятым в ходе экспедиции 2013 года. А. Овчаренко (ИГФ УрО РАН) описал комплекс выполненных геофизических исследований на протяжении десяти лет. Сопоставление данных

микромагнитной съёмки, дипольного индуктивного профилирования, электрического профилирования по методу срединного градиента и многочастотного электромагнитного зондирования выявило аномалию в озере диаметром 4 м на глубине 6–10 м. Предлагается разбурить ее малым механизированным бурильным станком со льда озера с поднятием керна.

В своём выступлении, озаглавленном «Событие, изменившее наши взгляды на проблему астероидно-кометной безопасности», Б. Шустов (ИНАСАН) указал на устаревшее представление об относительной безопасности космических тел декаметрового размера. Это событие подтвердило реальность проблемы АКО и изменило подход со стороны руководящих органов России. Предотвратить столкновения Земли с телами типа Челябинского практически невозможно. Основной упор нужно делать на уменьшение ущерба, например, средствами гражданской обороны, для этого их надо обнаруживать не позднее чем за 1–2 дня до столкновения. Тела, приходящие с дневного неба, невозможно своевременно обнаружить с помощью наземных средств, для этого необходимы инструменты, размещённые в космосе. Также в презентации сообщалось об утверждении концепции создания системы информационно-аналитического обеспечения безопасности космической деятельности в околоземном космическом пространстве и разработке Системы Обнаружения Дневных Астероидов (СОДА).

Р. Золотарёв (ИНАСАН) представил доклад об оценке распределения и частоты входа астероидов в околоземное космическое пространство. Согласно оценке, в околоземное космическое пространство (150 млн км) в год входит порядка 1.7 тысячи астероидов размером более 10 м. Плотность потока приходящих астероидов со стороны дневного неба не отличается от ночного неба.

Л. Муравьёв (ИГФ УрО РАН) в кратком сообщении «Хронолист злых метеоритов, обновление'22» доложил о последних случаях повреждений, которые метеориты нанесли постройкам и людям по данным The Meteoritical Bulletin за последние 5 лет. Каждое второе или третье сообщение о падении связано с внедрением в сферу деятельности человека. Наблюдается рост таких сообщений с годами, но даже наделавшее много шума Челябинское падение не имело фактов убийственного действия фрагментов метеорита.

Часть докладов была посвящена исследованию вещества метеорита Челябинск. В. Шарыгин (ИГМ СО РАН, УрФУ) в докладе «Минеральные ассоциации метеорита Челябинск: минералогия темной литологии» обобщил данные о минеральном составе различных литологий и представил результаты исследований фосфатных глобул в металл-троилитовом агрегате. Автор предположил, что происхождение темной литологии в метеорите Челябинск может быть вызвано либо столкновением с очень крупным космическим объектом, либо прохождением вблизи Солнца. Высокобарические фазы не наблюдаются в этой литологии.

Доклад Ю. Костицына (ГЕОХИ РАН) «Что мы знаем об истории формирования и преобразования вещества Челябинского метеорита?» был посвящён использованию изотопных систем для определения времени формирования метеороида. Изотопные методы позволяют уверенно датировать события, если в образце представлены минеральные ассоциации, образованные или полностью преобразованные в этом событии. Случай хондрита Челябинск – особый, поскольку вещество метеорита несёт в себе отпечатки нескольких разных событий. Исследования показали, что Sm-Nd и Rb-Sr изотопные системы в образцах с несколькими литологиями полностью нарушены, и оценки времени импакта не согласуются между собой. В итоге, ответ на вопрос в заголовке доклада может быть сформулирован так: сформировался рано, но жизнь была тяжелая.

С. Берзин (ИГГ УрО РАН) в сообщении «Ксенолит в метеорите Челябинск: макрохондра или крупное магматическое включение» показал результаты подробного минералогического изучения ксенолита, обнаруженного в одном из фрагментов метеорита Челябинск. Комплексом методов было установлено, что он представляет собой осколок макрохондры, претерпевшей значительный метаморфизм. Ксенолит по структуре близок скорее к колосниковым оливиновым хондрам, чем к порфировым.

В докладе «Литологии вещества метеорита Челябинск и эксперименты по преобразованию светлой литологии в темную» Е. Петрова (ФТИ УрФУ) представила результаты экспериментов по получению разных литологий посредством различных воздействий на светлую неизмененную литологию. В веществе метеорита Челябинск различают светлую литологию, темную литологию и ударный расплав. Кора плавления также неоднородна, и можно выделить две зоны. Ударное воздействие различной интенсивности на исходное вещество (как и нагрев до разных температур вплоть до температуры плавления вещества) позволяет реализовать все эти литологии. Потемнение светлой литологии наблюдалось также при облучении ионами Ar при флюенсе $5 \cdot 10^{17}$.

В. Цельмович (ГО «Борок» ИФЗ РАН) с соавтором Л. Максе (БГУТ, Беларусь) в докладе «Сферические и цилиндрические формы минералов в толстой коре

плавления фрагмента Челябинского метеорита» продемонстрировали находки микросфер троилита и сплавов Fe-Ni в виде скруток. Предложен механизм их образования за счет высокого градиента температур, приводящего к скручиванию и слипанию тэнит-камаситовых чешуек. Подобные структуры, найденные на Земле, можно отнести к космогенным образованиям.

В обширном выступлении М. Оштрах (ФТИ УрФУ) сообщил о результатах 10-летних исследований вещества метеорита Челябинск методами рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением. Была выявлена неоднородность составов разных минералов как в пределах разных фрагментов одного метеорита, так и разных находок и падений. На основании независимых методов была установлена температура равновесного катионного упорядочения для оливина и ортопироксена в метеорите Челябинск. Относительные площади компонентов мессбауэровских спектров могут быть использованы для классификации H, L и LL обыкновенных хондритов.

С. Кичанов (ОИЯИ, Дубна) в сообщении «Нейтронные методы в исследованиях фрагмента метеорита Челябинск» продемонстрировал возможности методов радиографии, нейтронной компьютерной томографии и дифракции для исследования метеоритов, в том числе Челябинска. М. Меженов (ИЕНиМ УрФУ) представил доклад о прочностных свойствах метеоритов в сравнении с некоторыми земными горными породами. Испытания выполнены на малогабаритных образцах при одноосном и диаметральном сжатии (бразильский тест). Независимо от генезиса, под нагрузкой горные породы ведут себя одинаково. С. Дюндик (КФУ им. В.И. Вернадского, Симферополь) в своей презентации «Морфология и структура сульфидов железа метеорита Челябинск» предложила использовать тонкую структуру троилита в качестве дополнительного индикатора величины ударных нагрузок.

По мнению участников и гостей Научных чтений «Метеорит Челябинск. 10 лет на Земле», мероприятие в гибридном варианте прошло на высоком организационном и методическом уровне и собрало ведущих ученых различных направлений, изучавших Челябинское событие 15 февраля 2013 года.

Авторы благодарят за финансовую поддержку Министерство науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы «Приоритет-2030» по проектам развития УрФУ.

ВЫЯВЛЕНИЕ МИКРОДЕФОРМАЦИЙ В ИМПАКТНЫХ ЦИРКОНАХ МЕТОДОМ ДИФРАКЦИИ ОТРАЖЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ (EBSD-SEM)

Давлетшина А.А., Замятин Д.А.

Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург, Россия, alina.davletshina.2000@gmail.com

Импактные (ударные) процессы при образовании метеоритных кратеров носят экстремальный и динамичный характер: дробление, плавление и испарение вещества, а затем конденсация пара, кристаллизация расплава, частичная перекристаллизация, перемещение и отложение продуктов дробления (в контактной зоне мгновенно достигаются давление до 1500 ГПа и температура до 10000 °С). Деформационные микроструктуры и внутреннее строение минералов из импактитов являются индикаторами достигнутых ударных давлений и температур. Циркон является минералом, сохраняющим микродеформации до 80 ГПа, что позволяет его использовать для определения режимов и условий формирования кратеров. Дифракция отраженных электронов (Electron backscatter diffraction = EBSD) в реализации на сканирующем электронном микроскопе (SEM) применяется как основной метод диагностики и поиска микроструктур деформаций в импактных минералах. С использованием EBSD-карт строят полюсные фигуры и ориентационные карты для участка кристалла, по которым могут быть выявлены микродеформации в минерале с угловой погрешностью до 0.1°. В зернах циркона импактитов проявляются различные микроструктуры деформации [French, 1998; Bohor et al., 1993; Timms et al., 2012; Kovaleva and Zamyatin, 2021]: микродвойники, плоские трещины, полосы деформаций, «шахматная доска», гранулы циркона, поры, рейдит и простые оксиды ZrO_2 и SiO_2. Размерность микроструктурных деформаций циркона варьирует в широких пределах (от единиц нанометров до десятков микрометров). Поиск микродеформаций в цирконе импактных пород кратера предполагает детальное системное обследование значительных площадей полированных фрагментов породы методом EBSD-SEM, что требует больших затрат приборного времени. Для оперативного и надежного выявления возможных микродеформаций необходима отработка методик поиска зерен с микродеформациями, регистрации электронных изображений и ориентационных EBSD-карт.

Цель работы – отработка методик поиска зерен циркона в импактных породах и выявления в них ударных микродеформаций, оптимизация условий регистрации электронных изображений и ориентационных карт с использованием SEM Tescan Mira LMS.

Оборудование и образцы

Регистрация изображений в обратно рассеянных электронах (BSE), вторичных электронах (SE), прямо рассеянных электронах (FSE) и EBSD-карт выполнялась на сканирующем электронном микроскопе Tescan MIRA LMS с катодом Шоттки, оснащенном приставками Oxford Instruments EDS X-max80 и EBSD Nordlys Nano. Фактор биннинга EBSD-детектора – 4×4. EBSD-данные обрабатывались в программе Channel 5. В качестве образцов исследования использовались фрагмент импактного расплава с контакта дайки импактного расплава Лесотоскрааль и вмещающих гранитоидов из астроблемы Вредерфорт (Южная Африка), фрагмент импактного расплава из кратера Кара (хр. Пай-Хой, полуостров Югорский, Россия). Образцы изготовлены в виде полированных шлифов (25×40 мм) и покрыты токопроводящим углеродным покрытием.

Результаты

Отработан алгоритм и методика поиска зерен циркона в полированных шлифах импактных пород, регистрации электронных изображений BSE, SE, FSE и ориентационных EBSD-карт, позволяющих выявить ударные микроструктуры деформации в зернах циркона (табл. 1).

1. Панорама шлифа. Панорама представляет собой изображение шлифа, полученное посредством сборки (сшивки) изображений его фрагментов. Условия регистрации BSE-панорамы шлифа: рабочее расстояние SEM – 15 мм, режим *resolution*, диапазон оттенков серого настраивается для отображения всех минералов, разрешение изображений – 4096×4096, размер каждого фрагмента 1.8 мм, размер пикселя изображения – 2 мкм, выдержка – 1 мкс/пиксель, наложение изображений фрагментов – 10%, общее время регистрации – 1 час. В панорамном изображении выбираются предполагаемые зерна циркона (размером от 15 мкм) по яркости BSE и морфологии зерен. С использованием EDS диагностируется присутствие Zr и Si в зернах.

2. BSE- и SE-изображения зерен циркона. После выбора зерен производится детализированная съемка BSE- и SE-изображений высокого разрешения. Усло-

Таблица 1. Микроструктуры деформаций в цирконе из импактитов, их описание и PT-условия образования, параметры прибора, оптимизированные для регистрации изображений и карт на SEM

Микроструктуры деформаций и условия образования	**Описание**	**Условия регистрации EBSD- карт**
Плоские микроструктуры деформаций в цирконе, контролируемые кристаллической структурой (planar features, planar deformation features = PDFs)		
Микродвойники microtwins *P = 20–35 ГПа*	Закономерные полосы, ориентированные вдоль плоскости {112} кристалла, формирующиеся путем поворота кристаллической структуры на угол 65° вокруг вектора {110} кристалла циркона (поперечный размер от единиц нм до единиц мкм, продольный –ограничен границами зерна, зон или другими дефектами). *Выявляются на FSE-изображениях и на EBSD-картах. Необходимо использовать шаг около 5нм.*	25 кВ, 5 нА, шаг 0.05–0.5 мкм
Плоские трещины planar fractures = PFs *P = 5–25 ГПа*	Открытые закономерно ориентированные трещины в кристаллической решетке циркона (поперечный размер от наноразмерных дислокаций до единиц мкм, продольный – ограничен границами зерна, зон или другими дефектами). *Выявляются на BSE-, SE-, FSE-изображениях и на EBSD-картах.*	
Плоские полосы деформаций planar deformation bands = PDBs *P = 5–10 ГПа*	Плоские деформации с сопоставимыми продольными и поперечными размерами (единицы и десятки мкм): Kinks (изгиб, излом) – ступенчатое изменение ориентировки, образующее клинья; обнаруживаются в виде узких полос разориентации, часто связанные с другими плоскими структурами. Twists (скручивания) – кручение вдоль клиньев с малоугловой разориентацией. *Выявляются на EBSD-картах.*	
«Шахматная доска» checkerboard patterns *P от 0.4 ГПа*	Зерно или его фрагмент разделено двумя перпендикулярными наборами псевдопараллельных плоскостей на блоки с малоугловой разориентацией (поперечный и продольный размеры одинаковы). *Выявляются на EBSD-картах.*	20 кВ, 10 нА, шаг 0.5 мкм
Гранулярное и/или пористое строение циркона		
Гранулы granular zircon *T от 1000 °C*	Зерно или его фрагмент представлены округлыми гранулами (размер от единиц до десятков мкм). *Выявляются на BSE-, SE-, FSE-изображениях и на EBSD-картах.*	20 кВ, 10 нА, шаг 0.5 мкм
Поры micro-porosity	В зерне или его фрагменте множество пор или минеральных включений (размер от единиц до десятков мкм). *Выявляются на BSE-, SE-, FSE-изображениях и на EBSD-картах.*	
Полиморфная модификации $ZrSiO_4$		
Рейдит reidite *P > 30 ГПа* *T до 900 °C*	Высокобарическая модификация в виде ламелей или гранул в зерне циркона. Рейдит на 10% плотнее циркона (размер от единиц нанометров до десятков мкм). *Выявляются на BSE-, CL-, FSE-изображениях и на EBSD-картах.*	20 кВ, 5 нА, шаг 50 нм
Продукты распада циркона на простые оксиды		
Простые оксиды silica and zirconia *T > 1673 °C*	Полиморфы простых оксидов ZrO_2 и SiO_2 могут быть представлены в виде гранул или минеральных включений в цирконе (размер от единиц нм до десятков мкм). *Выявляются на BSE-, CL- изображениях и на EBSD-картах.*	20 кВ, 5 нА, шаг 50 нм

вия регистрации: режим resolution, диапазон оттенков серого настраивается для отображения внутреннего строения зерен, ускоряющее напряжение – 20 кВ, ток зонда – 600 пА, размер пикселя изображения ~ 7 нм, выдержка – 100 нс/пиксель. По полученным данным производится классификация зерен по морфологии и внутреннему строению. Могут быть обнаружены планарные трещины, гранулярное строение, признаки распада и полиморфы циркона (ZrO_2, SiO_2, рейдит), разориентация циркона на большие углы.

3. FSE-изображения. FSE-детекторы позволяют получить изображения ориентационного контраста за время, сопоставимое с регистрацией BSE-изображений. Образец помещается в камере прибора под углом 70°. Условия регистрации: режим *depth*, ускоряющее напряжение – 20 кВ, ток – 5 нА, размер пикселя изображения – около 7 нм, выдержка – 100 нс/пиксель. По FSE-изображениям могут быть выявлены планарные полосы деформаций.

4. *Ориентационные EBSD-гиперкарты*. Режим съемки карты необходимо выбирать в соответствии с внутренней структурой зерна и микродеформациями (табл. 1). Условия регистрации: режим *depth*, ускоряющее напряжение – 20–25 кВ, ток – 5–10 нА, шаг 0.5–0.05 мкм.

Методика отработана на образцах цирконов картеров Вредефорт и Кара. Исследованы цирконы с полосами плоских деформаций, с гранулярным строением, рейдитом и микродвойниками: получены BSE-, SE-, CL-изображения, ориентационные EBSD-карты, полюсные фигуры. Сделаны предположения об условиях и механизмах образования выявленных деформаций.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № АААА-А19-119071090011-6 и 123011800012-9 ИГГ УрО РАН. Работа выполнена в ЦКП «Геоаналитик», соглашение № 075-15-2021-680. Авторы благодарны Ковалевой Е.И. за предоставленные образцы кратера Вредефорт.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bohor B.F., Betterton W.J., Krogh T.E. Impact-shocked zircons: discovery of shock-induced textures reflecting increasing degrees of shock metamorphism // Earth and Planetary Science Letters. 1993. V. 119(3). P. 419–424.
2. French B.M. Traces of Catastrophe: A Handbook of Shock-Metamorphic Effects in Terrestrial Meteorite Impact Structures. Houston: Lunar and Planetary Institute, 1998. 120 p.
3. Kovaleva E., Zamyatin D.A. Revealing microstructural properties of shocked and tectonically deformed zircon from the Vredefort impact structure: Raman spectroscopy combined with BSE, EBSD, EDX, and CL imaging. In Large Meteorite Impacts and Planetary Evolution VI. Eds. Reimold W.U. and Koeberl C. Geological Society of America Special Paper, 2021. V. 550. P 431–447.
4. Timms N.E., Reddy S.M., Healy D., Nemchin A.A., Grange M.L., Pidgeon R.T., Hart R. Resolution of impact-related microstructures in lunar zircon: A shock-deformation mechanism map //Meteoritics & Planetary Science. 2012. V. 47(1). P. 120–141.

АВТОЭПИТАКСИЯ ПИРИТА ВТОРИЧНЫХ ДОЛОМИТОВ ЕЛЕЦКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ВОСТОЧНО-ЛАМБЕЙШОРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Дементьева К.В.

Филиал ООО «ЛУКОЙЛ-ИНЖИРИНГ» «ПермНИПИнефть» в г. Перми, Пермь, Россия, Xeniya.Dementieva@pnn.lukoil.com

Приведены морфологические особенности кристаллов пирита из елецких отложений Восточно-Ламбейшорского месторождения и исследована природа формирования на их поверхности микрокристаллов пирита. Предполагается, что данные образования сформировались в результате автоэпитаксической кристаллизации. Рассмотрена альтернативная теория зарождения микрокристаллов на поверхности пирита.

В работе приводится описание морфологии, текстуры и состава кристаллов пирита, обнаруженных в микрокавернах отложений елецкого горизонта нижнефранского подъяруса Восточно-Ламбейшорского месторождения. Особый интерес заключается в нетипичном строении поверхности найденных кристаллов. На гранях кристаллов пирита были обнаружены наросшие субиндивиды новообразованного пирита. Предполагается, что такие кристаллы образовались на поверхностях кубических зародышей «реликтового» пирита, сформировавшихся в иных условиях. Проведенные микроисследования показывают, что эти срастания пирита могли быть обусловлены процессами автоэпитаксии.

Кристаллы пирита исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа Quattro S на увеличениях 2500–35000× в режиме вторичных электронов (SE). Химические исследования проводились с помощью энергодисперсионного спектрометра EDAX Octane Elite. Отложения представлены доломитами, микробиальными известняками и промежуточными разностями. Терригенная составляющая представлена единичными чешуйками слюд (мусковит и железистый флогопит). Аутигенные минералы присутствуют в виде многочисленных идиоморфных кристаллов кварца и единичных находок анкерита, целестина и ангидрита. Комплекс встреченных акцессорных минералов включает в себя обломки кристаллов турмалина, апатита, флюорита и циркона. Изученные доломиты и известняки сильно кавернозны. Изолированные, редко сообщающиеся, преимущественно извилистые микрокаверны представляют собой выщелоченные полости, частично выполненные или инкрустированные доломитом и кальцитом с кристаллами кварца и пирита. Размер микрокаверн варьируется от 100 до 1700 мкм. Пирит встречается в виде обособленных кристаллов, сплошных масс, покрывающих частично стенки полостей, реже образует фрамбоиды и в единичных случаях псевдоморфозы по органическим остаткам. Почти все кристаллы пирита имеют кубическую форму с вершинами, притупленными октаэдрическими гранями, кубооктаэдрический и, реже, октаэдрический габитус.

Реальные кристаллы, находящиеся в природе, всегда содержат структурные дефекты. Срастание, нарастание и различные образования на подложке минерала называется *эпитаксией*. Процесс эпитаксии протекает в природных условиях или его можно моделировать. При эпитаксическом срастании возникает самая низкоэнергетическая поверхность раздела кристаллов. На поверхности матрицы кристалла образуется структурный дефект (нарушение однородности структуры, локализация свободной энергии), а эпитаксия исправляет этот дефект. Молодой зародыш кристалла помогает исправить некоторые структурные дефекты старого. Различают несколько типов эпитаксии: автоэпитаксия, гетероэпитаксия и эндотаксия. Ориентированное срастание индивидов одного минерального вида называется автоэпитаксией [Киреева, 2016]. Помимо структурных дефектов для пирита характерна смена форм, при которых на поверхности кристаллов развиваются так называемые ростовые штриховки, которые являются микрогранями новой формы и также могут служить хорошей средой для эпитаксических процессов. Так, например, грани куба обычно отвечают микрогранам пентагондодекаэдра (пиритоэдра), штриховка на гранях пиритоэдра обычно отвечает микрогранам куба, реже октаэдра [Спиридонов, 2013].

Существует несколько поколений одного и того же минерала, возникших в течение одной стадии процесса минералообразования. Суть автоэпитаксического процесса состоит в том, что на взрослом кристалле зарождаются и растут кристаллы нового поколения того же самого минерала, что и подложка. При этом энергетически наиболее выгодные позиции – вершины кристаллов, затем ребра и потом грани (рис. 1). Вновь зарождающиеся кристаллы нарастают на ранее возникших ориентированно, поскольку те

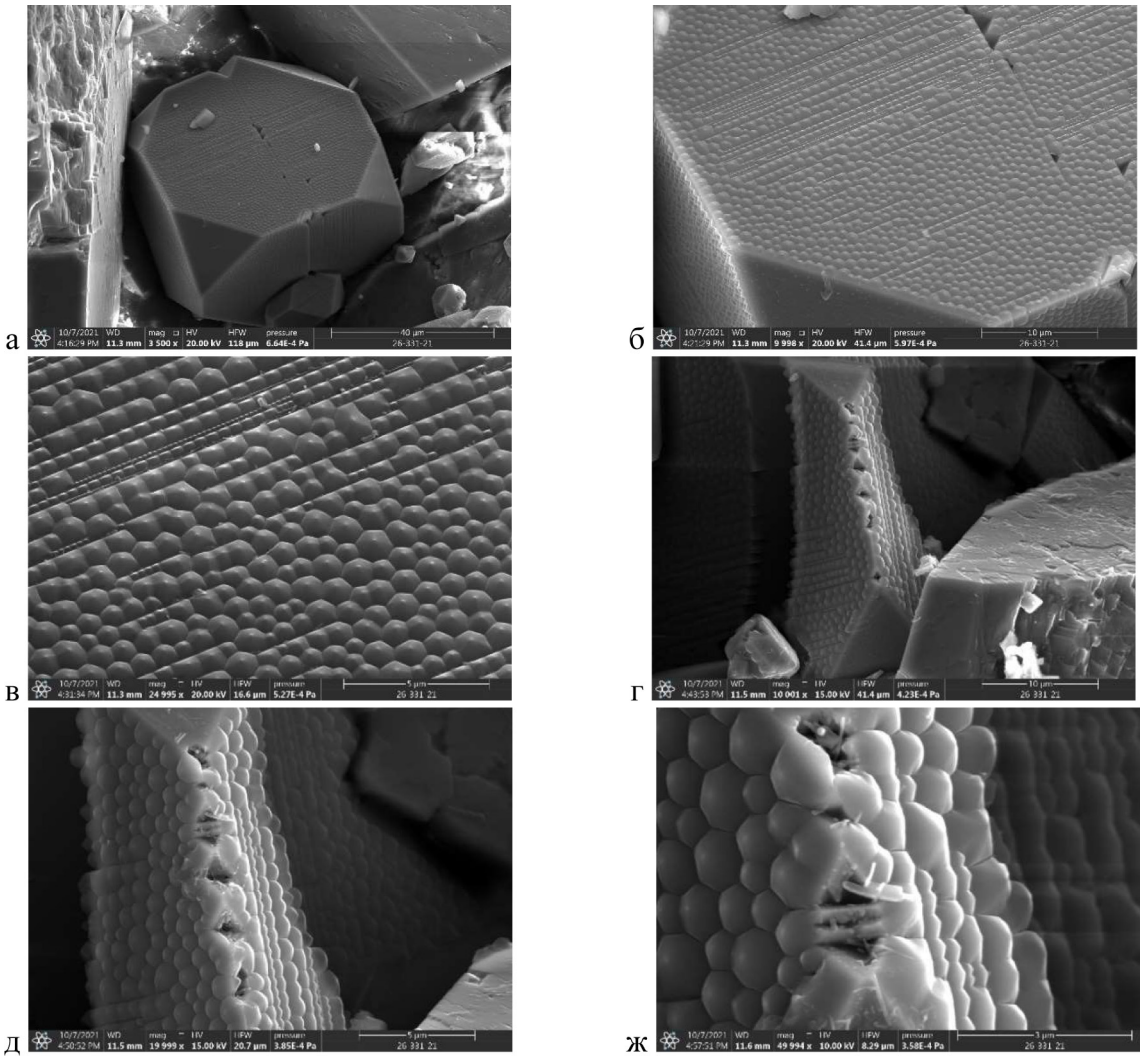


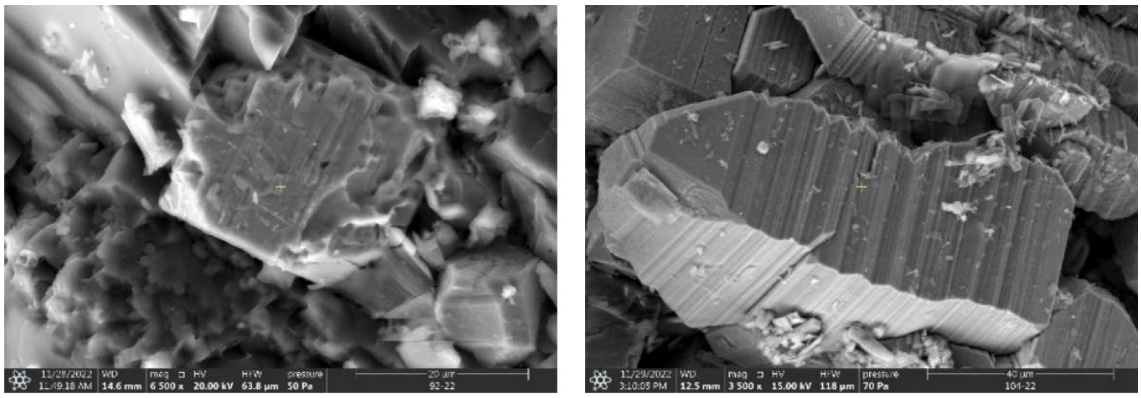
Рис. 1. Автоэпитаксические наросты мелких кристаллов пирита на гранях (а–в) и ребрах (г–ж) более крупного кристалла пирита, послужившего минеральной затравкой. Скважина Б Восточно-Ламбейшорского месторождения. СЭМ-снимки во вторичных электронных (SE). Напыление углеродом (10 нм). Диапазон увеличений 3500× (а) – 50000× (ж)

и другие характеризуются одинаковой структурой. Факт такого зарождения должен быть обоснован установлением некоторого перерыва в процессе минералообразования и отравления поверхности, т.е. наличия на поверхности какого-либо постороннего вещества. Зародившиеся в разное время кристаллы могут отличаться химическим составом, окраской, габитусом [Спиридонов, 2013]. Именно эти отличия позволяют не путать процессы автоэпитаксической кристаллизации с зональностью минералов.

В ходе исследований было проведено изучение и сравнение поверхности пирита двух скважин Восточно-Ламбейшорского месторождения.

Так, в образцах из скважины Б на гранях более крупных кристаллов пирита были обнаружены параллельно ориентированные скопления мелких кристаллов новообразованного пирита. Последние транслируют контуры граней так называемого кристалла-затравки. О том, что здесь мы наблюдаем именно процесс автоэпитаксии говорят также некоторые различия в химическом составе подложки и новых образований. В новообразованном пирите содержание железа выше на 1–3 %.

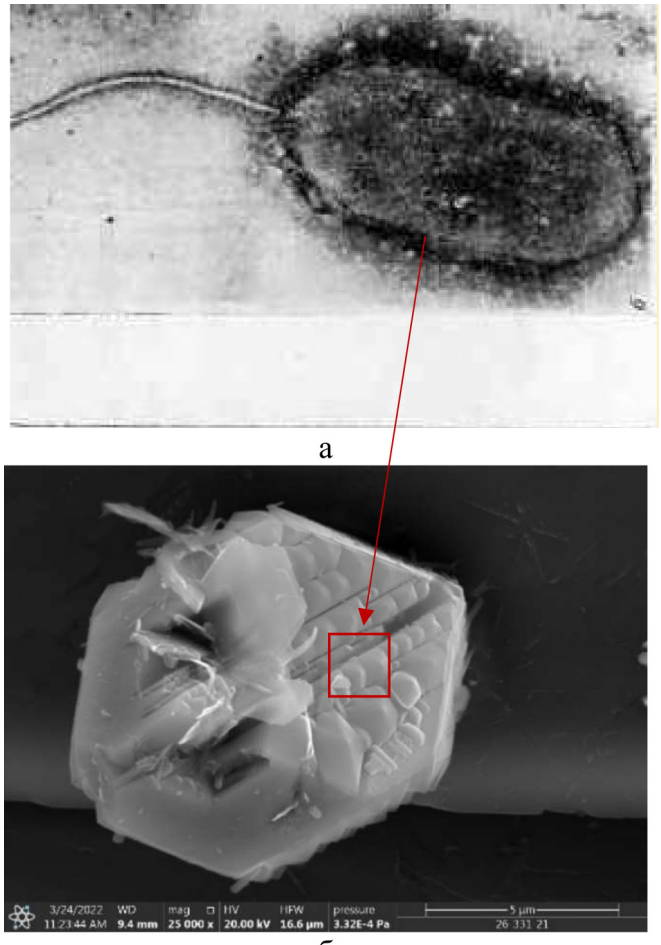
Изучение пирита из скважины А Восточно-Ламбейшорского месторождения выявило отсутствие признаков автоэпитаксической кристаллизации. При этом на поверхности кристаллов четко прослеживаются структурные дефекты и ростовые штриховки. Штриховка на гранях кристаллов пирита также может рассматриваться как форма проявления неавтономного фазообразования на минеральной поверхности. Она формируется в результате взаимодействия внутренних факторов, связанных с реальной структурой растущего кристалла (дефекты упаковки, границы блоков), и внешних факторов, влияющих на состав, структуру и морфологию поверхностной



а б

Рис. 2. Поверхностные деформации (а) и ростовые штриховки (б) на поверхности кристаллов пирита скважины А Восточно-Ламбейшорского месторождения. СЭМ-снимки во вторичных электронах (SE). Напыление углеродом (10 нм). Увеличения 6500× (а), 3500× (б)

неавтономной фазы [Таусон, 2015]. Морфологическая неустойчивость, которая приводит в дальнейшем к кристаллизации на поверхности пирита новообразований, контролируется внешними факторами, среди которых называют прежде всего температуру и степень пересыщения раствора.



а б

Рис. 3. СЭМ-изображения: а – тиобациллы *Th. Ferrooxidans* (90000×) [Пивоварова, Головачева, 1985]; б – структура поверхности пирита с выделенным фрагментом, указывающим на сходство с размерами бактерий (25000×)

На фотографиях пирита из скважины А (рис. 2) различимы мелкие вкрапления на поверхности кристаллов, но их размер не позволяет судить о точной минеральной принадлежности или хотя бы о структурной форме. Тем не менее, здесь также можно предположить начало автоэпитаксической кристаллизации, которая по неустановленной причине прервалась. Этой причиной могло послужить отсутствие или недостаточное отравления поверхности в результате низкой степени пересыщенности раствора.

Стоит рассмотреть еще одну теорию новообразований на поверхности кристаллов пирита. Речь идет о биохимической теории зарождения кристаллов [Спиридонов, 2013]. Такое зарождение происходит при участии живых организмов и в них самих. Зарождение микрокристалликов некоторых минералов происходит внутри клеток особых видов бактерий, которые в результате своей жизнедеятельности либо выделяют эти кристаллики в окружающую среду, либо полностью замещаются ими. Установлено, что тионовые бактерии, обитающие в подземных водах, обогащенных сероводородом и углеводородами нефтяного происхождения, выделяют кристаллики S_8– [Спиридонов, 2013]. Универсальным микроорганизмом, окисляющим сульфиды, является бактерия *Thiobacillus ferrooxidans* (рис. 3), которая может использовать в качестве энергетического субстрата практически все сульфидные минералы, восстановленные соединения серы (S^0, SO_3^{2-} и др.) и другие закисные элементы в растворе, в частности, железо. В настоящее время хорошо изучена морфология и физиология *Th. Ferrooxidans.* Палочковидные клетки этого организма с одним жгутиком имеют длину

до 1–1.5 мкм при ширине 0.4–0.5 мкм. Развитие *Th. Ferrooxidans* происходит в сернокислых растворах с оптимальным значением pH 1.5–3. Источником энергии для этого микроорганизма служат процессы окисления почти всех сульфидов, самородной серы и восстановленных форм серы (например, гипосульфита), а также разных закисных металлов в водном растворе [Зверева, Яхонтова, 2000].

Если не исключать возможность протекания процессов окисления сульфидов в Восточно-Ламбейшорском месторождении, то факт совпадения размеров новообразованных кристаллов пирита из скважины Б и размеров тионовых бактерий позволяют рассматривать биохимическую теорию как один из механизмов формирования микрокристаллов, изученных в рамках данного исследования.

Несмотря на привлекательность теории зарождения найденных новообразований с помощью серобактерий, стоит отметить, что наиболее вероятным механизмом формирования данных кристаллических форм является процесс автоэпитаксического срастания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зверева В.П., Яхонтова Л.К. Основы минералогии гипергенеза // Владивосток: Дальнаука, 2000. 331 с.
2. Киреева А.Е. Эпитаксиальные образования в природе и их учет в землепользовании // Проблемы геологии и освоения недр. 2016. Т. 2. С.151–153.
3. Пивоварова Т.А., Головачёва Р.С. Цитология, физиология и биохимия микроорганизмов, важных для гидрометаллургии. В кн.: Биотехнология металлов. Труды Международного семинара и Международных учебных курсов. Ред. Каравайко Г.И. и Грудев С.Н. М.: ЮНЕП, 1985. С. 29–58.
4. Спиридонов Э.М. Лекции по генетической минералогии // teach-in – лекции ученых МГУ. Москва: Геолфак МГУ, 2013. https://clck.ru/33uyBm
5. Таусон В.Л. К механизму образования штриховки на гранях кристаллов пирита // Записки Российского минералогического общества. 2015. Т. 4. № 144. С. 92–101.

МИНЕРАЛ ЛЕЙТОНИТ $K_2Ca_2Cu(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$ (КАМЧАТКА, РОССИЯ): HT- И LT- ПОВЕДЕНИЕ

Демина С.В.[1, 2], Шаблинский А.П.[2], Бирюков Я.П.[2], Филатов С.К.[1], Бубнова Р.С.[2], Вергасова Л.П.[3], Москалева С.В.[3]

[1]Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
[2]Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия, ichsran@isc.nw.ru
[3]Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский, Россия, volcan@kscnet.ru

Лейтонит – редкий сульфатный минерал с химической формулой $K_2Ca_2Cu(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$. Впервые он обнаружен в самом большом в мире медном руднике в Чили – Чикуимата [Palache, 1938]. Еще одно проявление лейтонита – в Цумебе, Намибия [Keller, Bartelke, 1982]. Относительно недавно лейтонит был также впервые обнаружен на вулкане Везувий, где он является продуктом фумарольной деятельности [Campostrini et al., 2014]. Можно предположить, что найденный нами лейтонит на Камчатке, на вулкане Толбачик, втором шлаковом конусе Северного прорыва Большого Трещинного Толбачинского извержения (БТТИ) в 100 метрах от фумаролы Ядовитая, образовался в результате взаимодействия продуктов осаждения из газовой фазы с атмосферной водой или водяным паром.

Впервые кристаллическая структура лейтонита по монокристальным данным была уточнена в работе [Menchetti et al., 2002]. А в работе [Wang et al., 2008] был проведен термогравиметрический анализ лейтонита и порошковая терморентгенография синтетического аналога лейтонита в температурном интервале (30–1050 °C) с целью определения продуктов разложения соединения. Выяснилось, что дегидратация лейтонита происходит в диапазоне температур от 170 до 390 °C, после чего происходит разложение на $K_2Ca_2(SO_4)_3$, K_2SO_4, $CaSO_4$ и Cu_2O. В настоящей работе впервые сообщается о термическом расширении природного минерала методом терморентгенографии в широком интервале температур ($-180 \le T \le 325$ °C) с целью обнаружения и описания фазовых переходов, установления их температурных границ, а также расчета главных значений тензора термического расширения.

Проведено комплексное исследование лейтонита с привлечением методов энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа (EDX), порошковой рентгенографии, порошковой терморентгенографии в широком интервале температур, рентгеноструктурного анализа. Установлены температурные границы существования фазы, рассчитаны главные значения тензора термического расширения, а также дана структурная трактовка термического расширения.

Минерал кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственной группе $C2/c$, $a = 1.734(2)$, $b = 7.596(1)$, $c = 10.176(1)$ Å, $\beta = 124.85(1)°$, $V = 744.4(2)$ Å^3, $Z = 2$. Фундаментальным строительным блоком кристаллической структуры является полиэдр CaO_8, связанный по вершинам и ребрам с шестью тетраэдрами SO_4. Такие структурные единицы, связываясь через ребра и вершины тетраэдров, образуют трехмерный каркас, в полостях которого находятся атомы меди с малой заселенностью, молекулы воды и атомы калия. Кристаллическая структура уточнена по данным рентгеноструктурного анализа до $R = 0.065$.

Усредненная эмпирическая формула, полученная из расчетов химического состава шести проб, может быть представлена как $K_{2.31}Ca_{1.99}Cu_{0.88}Al_{0.04}S_{3.98}O_{16} \cdot 2H_2O$.

Лейтонит стабилен до температуры 325 °C, при дальнейшем повышении температуры начинается разложения минерала на фазы $K_2Ca_2(SO_4)_3$, $CuSO_4$. Максимальное термическое расширение наблюдается вдоль оси тензора α_{11} ($\alpha_{11} = 8.3(9) \times 10^{-6}$ °C^{-1} при –180 °C, $41.6(5) \times 10^{-6}$ °C^{-1} при 325 °C). На протяжении всего интервала температур ($-180 \le T \le 1000$ °C) наблюдается отрицательное термическое расширение лейтонита вдоль оси α_{33} и отрицательное угловое термическое расширение α_β.

Работы выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 21-77-00069.

Рентгендифракционные и терморентгенографические исследования проводились в ресурсном центре «Рентгенодифракционные методы исследования» СПБГУ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Campostrini I., Demartin F., Russo M. Nuova segnalazione di minerali fumarolici al Vesuvio // Plinius. 2014. V. 40. P. 149.
2. Keller P., Bartelke W. Tsumeb! New minerals and their associations // The Mineralogical Record. 1982. V. 12. P. 137–147.
3. Menchetti S., Bindi L., Bonazzi P., Olmi F. Disordered

distribution of Cu in the crystal structure of leightonite, $K_2Ca_2Cu(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$ // American Mineralogist. 2002. V. 87. P. 721–725.
4. Palache C. Leightonite, a new sulfate of copper from Chile // American Mineralogist. 1938. V. 23. P. 34–37.
5. Wang J., Wang S., Yang X., Chen W. Thermal Decomposition of Leightonite, $K_2Ca_2Cu(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$ // Journal of Wuhan University of Technology-Mater. 2008. V. 23. P. 683–686.

МОРФОЛОГИЯ АПАТИТА ИЗ ГРАНИТОВ КУЗЬПУАЮСКОГО МАССИВА (ПРИПОЛЯРНЫЙ УРАЛ)

Денисова Ю.В.

Институт геологии КомиНЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия, yulden777@yandex.ru

Апатит, являясь одним из самых распространенных минералов, отмечается в породах различного состава, возраста и генезиса. Минерал встречается в эффузивных и интрузивных кислых, основных и щелочных, осадочно-метаморфических, контактово-метасоматических породах [Холоднов, Коновалова, 2012]. Подобное распространение, согласно Я.Э. Юдовичу [Юдович и др., 2020; 2022], указывает на неспособность породообразующих минералов удержать в своей кристаллической решетке большое количество фосфора. Высокие содержания апатита (до 100 г/т) характерны для пород эффузивного и габбро-диоритового комплексов на Приполярном Урале. Самые высокие содержания (до 800 г/т) в этом районе отмечаются для гранитоидов сальнеро-маньхамбовского комплекса, представителем которого является Кузьпуаюский гранитный массив [Фишман и др., 1968].

Кузьпуаюский гранитный массив, находящийся в сводовой части Ляпинского антиклинория, ранее рассматривался как часть единого Кожимского массива [Махлаев, 1996]. В настоящее время этот объект, расположенный на правом и левом берегах р. Кожим и прорывающий верхнерифейские отложения мороинской и хобеинской свит, на основании геохронологических датировок выделен в отдельный массив [Пыстин, Пыстина, 2011]. Граниты, слагающие массив, представляют собой плотные среднезернистые образования розово-серого цвета. Структура гранитов преимущественно гранитная. В качестве породообразующих минералов отмечаются калиево-натриевый полевой шпат, плагиоклаз, кварц, слюды (преимущественно биотит, реже мусковит). Характерными акцессорными минералами являются циркон, апатит, титанит, гранат, ортит. В гранитах Кузьпуаюского массива отмечается большое содержание акцессорного апатита (в приконтактных зонах массива – до 400 г/т). Акцессорный апатит наблюдается в виде включений во всех породообразующих минералах (особенно часто в биотите), а также в отдельных акцессорных минералах (цирконе, титаните, ортите). Нередки случаи, когда поздняя генерация апатита при своем росте захватывает зерна ранней генерации этого минерала [Денисова, 2022].

Апатит встречается в виде белых и серых (иногда желто-серых) полупрозрачных и непрозрачных кристаллов. Размер зерен составляет 0.1–0.5 мм при коэффициенте удлинения 2–4 (редко до 8). В про-

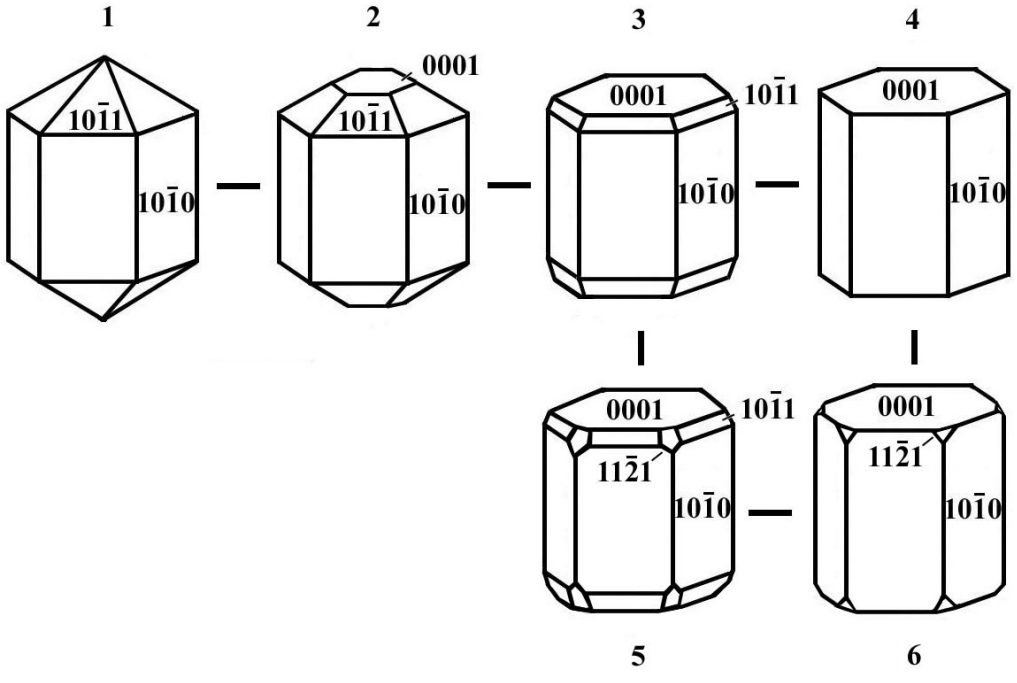


Рис. 1. Формы апатита из гранитов Кузьпуаюского массива (Приполярный Урал)

цессе апатит принимает чаще гексагональный призматический (до 70 % от общего количества зерен в монофракции), реже гексагональный дипирамидально-призматический облик (рис. 1). Ранняя генерация апатита характеризуется полным отсутствием пинакоида или его слабым развитием, вследствие чего наблюдаются зерна с призмой (1010) и пирамидой (1011) (рис. 1.1), а также зерна с неявно выраженным пинакоидом (0001) (рис. 1.2). Это обычно полупрозрачные призматические и длиннопризматические кристаллы с множественными включениями биотита, кварца, плагиоклаза, в результате чего зерна приобретают серую окраску. У поздней генерации апатита пинакоид уже хорошо развит при полном отсутствии каких-либо пирамид (рис. 1.3, 1.4) или слабом развитии пирамиды (1121) (рис. 1.5, 1.6). Это преимущественно белые полупрозрачные коротокопризматические зерна с включениями циркона, апатита, биотита, кварца. Среди включений также отмечаются мусковит, титанит, ортит, являющиеся минералами позднего магматического процесса для пород сальнеро-маньхамбовского комплекса, что является подтверждением, что этот тип апатита кристаллизовался на заключительном этапе гранитогенеза.

В процессе выделения апатита из минералообразующей среды происходит усложнение его формы: появление и развитие пинакоида, вторичных призм. Развитие пинакоида (0001) связано с понижением температуры материнского расплава, что позволяет утверждать, что ранний апатит кристаллизовался при более высокотемпературных условиях, чем поздний тип минерала. Проявление пирамиды (1121) указывает на повышение щелочности в среде минералообразования [Путивцева, 1985; Borisov et al., 2017; Денисова, 2018; Денисова, 2019].

Таким образом, формирование апатита Кузьпуаюского гранитного массива происходило в несколько этапов. Ранний тип минерала, пресыщенный различными минеральными включениями, кристаллизовался в более высокотемпературных условиях, чем зерна поздней генерации, характеризующиеся наличием пинакоида и небольшим коэффициентом удлинения. В позднюю магматическую стадию образования изученных пород также отмечаются колебания щелочности минералообразующей среды, что привело к появлению апатита с вторичными пирамидами (1121).

ЛИТЕРАТУРА

1. Денисова Ю.В. Апатит Николайшорского гранитного массива (Приполярный Урал) // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2018. № 9. С. 24–29.
2. Денисова Ю.В. Термометрия насыщения циркона, апатита, монацита (Кожимский массив, Приполярный Урал) // Известия Коми научного центра УрО РАН. 2019. № 3(39). С. 25–30.
3. Денисова Ю.В. Геодинамические условия образования Кузьпуаюского гранитного массива (Приполярный Урал) // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2022. № 19. С. 103–102.
4. Махлаев Л.В. Гранитоиды севера Центрально-Уральского поднятия (Полярный и Приполярный Урал). Екатеринбург: УрО РАН, 1996. 189 с.
5. Путивцева Н.В. Морфология апатита // Известия высших учебных заведений. Геология и разведка. 1985. № 2. С. 31–37.
6. Пыстин А.М., Пыстина Ю.И. Новые данные о возрасте гранитоидов Приполярного Урала в связи с проблемой выделении кожимской среднерифейской гранит-риолитовой формации // Известия КНЦ УрО РАН. 2011. № 4(8). С. 14–19.
7. 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.
8. Холоднов В.В., Коновалова Е.В. Морфология и другие типоморфные свойства апатита в гранитоидах Урала с кварц-жильным золотым оруденением // Уральская минералогическая школа. 2012. С. 186–191.
9. Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Рыбина Н.В. Геохимия фосфора. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2020. 512 с.
10. Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Рыбина Н.В. Обманщик-апатит – уникальный индикатор материнских горных пород и руд, а также петро-, лито- и рудогенеза // Уральский геологический журнал. 2022. № 1(145). С. 3–87.
11. Borisov S.V., Pervukhina N.V., Magarill S.A. Crystallographic analysis of apatite and tourmaline structure types: Rules of maximum symmetrization and coherent assembly // Journal of Structural Chemistry. 2017. V. 58(8). P. 1641–1647.

ПОРОДООБРАЗУЮЩИЕ МИНЕРАЛЫ ГРАНИТОВ ЯРОТСКОГО МАССИВА (ПРИПОЛЯРНЫЙ УРАЛ)

Денисова Ю.В.

Институт геологии КомиНЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия, yulden777@yandex.ru

К породообразующим минералам относятся минералы, являющиеся постоянными существенными компонентами горной породы. Для каждого типа породы имеют место характерные ассоциации породообразующих минералов. Магматические породы слагаются кварцем, полевыми шпатами, слюдами и др. Осадочные породы – это кальцит, доломит, глинистые минералы и др. Для метаморфических пород характерными породообразующими минералами являются кварц, полевые шпаты, хлориты, пироксены, амфиболы, гранат, слюды и др. Современный облик минерального состава породы определяется не только особенностями петрогенеза, но в значительной степени зависит от последующих воздействий наложенных процессов (катаклаз, рассланцевание, диафторез и др.). Изучение особенностей породообразующих минералов позволяет выявить особенности формирования породы [Даминова, 1967; Лодочников, 1974; Маракушев, Таранин, 1965; Стерленко, Логвинова, 2016].

Яротский массив расположен в северной части Приполярного Урала в долине реки Малая Ярота. Это небольшое (до 6 км) узкое (до 1 км) гранитное тело, являющееся секущей интрузией, прорывает верхнерифейские отложения мороинской свиты. Согласно схеме расчленения гранитоидов Приполярного Урала, предложенной М.В. Фишманом и Б.А. Голдиным [Фишман, Голдин, 1963], этот массив относится к сальнеро-маньхамбовскому комплексу вендского (или вендско-раннекембрийского) возраста [Пыстин, Пыстина, 2008; 2011; Фишман и др., 1969].

Согласно Л.В. Махлаеву [Махлаев, 1996], для изученных пород характерно почти повсеместное проявление наложенного динамоморфизма. Относительно сохранившиеся породы составляют менее 20 % от объема массива, результаты изучения которых представлены в настоящей работе. Исследование породообразующих минералов проводилось в шлифах под поляризационным микроскопом БиОптик СР-400 (ЦКП «Наука» Института геологии Коми НЦ УрО РАН).

Породы Яротского массива представляют собой массивные розово-серые граниты, преимущественно среднезернистые (рис. 1.а) (иногда отмечаются участки крупнозернистых гранитов). Акцентируя внимание на формы кристаллов породообразующих минералов, можем отметить, что для рассмотренных пород наблюдается аллотриоморфная, гипидиоморфная струк-

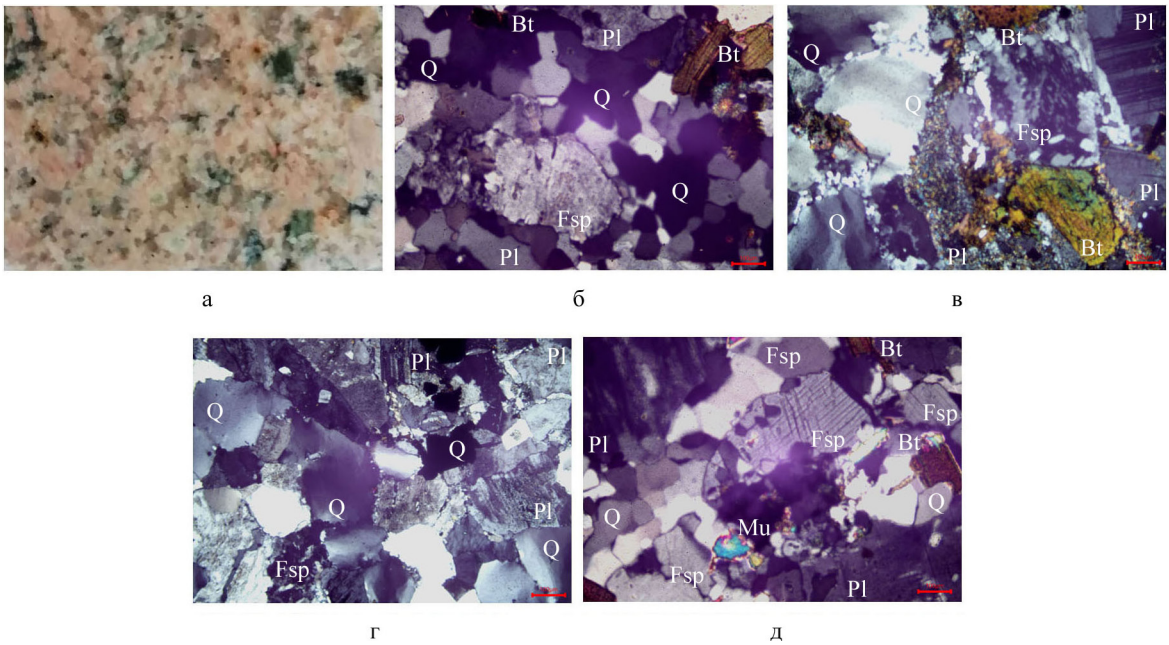


Рис. 1. Аншлиф (а) и шлифы (б–д, с анализатором) гранитов Яротского массива. Породообразующие минералы: Pl – плагиоклаз, Fsp – щелочной полевой шпат, Q – кварц, Bt – биотит, Mu – мусковит

туры. К минералам, слагающим породу, относятся калий-натриевый полевой шпат (до 50%); плагиоклаз (до 20%); кварц (до 35%); биотит (до 2%); мусковит (до 3%). В случае сильно катаклазированных разностей содержание мусковита и альбита повышается до 8% и 20%, соответственно, с заменой структуры на катабластическую [Денисова, 2020; 2021].

Калиевый полевой шпат образует округлые, преимущественно оптически однородные идиоморфные зерна размером 2–5 мм, редко до 7 мм. Отмечаемая на рис. 1.д характерная решетка указывает, что щелочной полевой шпат представлен микроклином, который занимает около 70% от общего объема этого породообразующего минерала. Остальной объем приходится на пертиты. Среди включений отмечаются плагиоклаз, слюды.

Вторая разновидность полевого шпата – плагиоклаз – встречается как в виде вкрапленников, так и в виде идиоморфных удлиненных зерен. В изученных шлифах отмечается две генерации этого минерала: I – плагиоклаз магматического этапа (рис. 1. д), II – плагиоклаз метасоматического этапа гранитогенеза (рис. 1. б,г). В первом случае полевой шпат представлен идиоморфными зернами олигоклаз-альбита и олигоклаза. Зерна сильно пелитизованы и серицитизированы. Характерным включением является микроклин. При последующем воздействии катаклаза первый тип плагиоклаза практически полностью замещается мусковитом и альбитом. Измененный плагиоклаз (второй тип) обычно развивается по плагиоклазу ранней генерации и представлен альбитом и олигоклазом.

Кварц в гранитах Яротского массива встречается в виде округлых ксеноморфных зерен (1–3 мм) (рис. 1. в–д), а также различных жилок, линз в участках наложенного окварцевания. При катаклазе кварц гранулируется и иногда отмечается в виде полигональных мозаичных ксенобластов (зерна в виде гранул) (рис. 1. б). Для минерала характерна слабая трещиноватость и волнистое погасание.

К породообразующим минералам изученных гранитов также относятся и слюды, которые представлены биотитом и мусковитом. Биотит, представляющий раннюю генерацию (рис. 1. б, в), наблюдается как в виде отдельных темно-зеленых чешуек размером до 0.5 мм, так и в виде небольших скоплений. Иногда этот тип слюды замещается хлоритом. Более поздняя генерация (минерал метасоматического этапа) тяготеет к участкам дробления или перекристаллизации и представляет собой коричневый биотит, встречаемый в виде редких чешуек до 0.6 мм. Мусковит представлен зелеными чешуйками размером до 0.3 мм, крайне редко 0.5 мм. Содержание минерала в породе увеличивается в рассланцованных и перекристаллизованных разностях.

На основе проведенного исследования были выявлены особенности породообразующих минералов гранитов Яротского массива. Изученные породы характеризуются повышенным содержанием щелочного полевого шпата, присутствием плагиоклаза и биотита двух генераций, подтверждающих наличие метасоматического этапа в петрогенезе породы, а также наличие гранулированных зерен кварца, являющихся критерием проявления катаклаза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Даминова А.М. Петрография магматических горных пород. М.: Наука, 1967. 232 с.
2. Денисова Ю.В. Петрохимия гранитов Яротского массива (Приполярный Урал): новые данные // Известия Коми НЦ УрО РАН. 2020. № 1. С. 80–87.
3. Денисова Ю.В. Петрохимические особенности гранито-гнейсов Николайшорского массива (Приполярный Урал) // Известия Коми НЦ УрО РАН. 2021. №3. С. 32–40.
4. Лодочников В.Н. Главнейшие породообразующие минералы. М.: Недра, 1974. 248 с.
5. Маракушев А.А., Таранин И.А. О минералогических критериях щелочности гранитоидов // Изв. АН СССР. Серия: Геология. 1965. №3. С. 20–27.
6. Махлаев Л.В. Гранитоиды севера Центрально-Уральского поднятия (Полярный и Приполярный Урал). Екатеринбург: УрО РАН, 1996. 189 с.
7. Стерленко З.В., Логвинова Т.В. Петрография. Ставрополь: Изд-во СКФУ, 2016. 78 с.
8. Пыстин А.М., Пыстина Ю.И. Метаморфизм и гранитообразование в протерозойско-раннепалеозойской истории формирования Приполярно-уральского сегмента земной коры // Литосфера. 2008. №11. С. 25–38.
9. Пыстин А.М., Пыстина Ю.И. Новые данные о возрасте гранитоидов Приполярного Урала в связи с проблемой выделении кожимской среднерифейской гранит-риолитовой формации // Известия КНЦ УрО РАН. 2011. №4(8). С. 14–19.
10. Фишман М.В., Голдин Б.А. Гранитоиды центральной части Приполярного Урала. М.- Л.: АН СССР, 1963. 105 с.
11. Фишман М.В., Юшкин Н.П., Голдин Б.А., Калинин Е.П. Основные черты магматизма и метаморфизма в центральной части Приполярного и Полярного Урала // Геохимия, минералогия и петрография севера Урала и Тимана. Сыктывкар, 1969. С. 7–25.

ИЗУЧЕНИЕ МИКРОДВОЙНИКОВАНИЯ ПРИРОДНОГО И СИНТЕТИЧЕСКОГО АРАГОНИТОВ

Донских К.Г., Гаврюшкин П.Н.

Новосибирский Государственный Университет, Новосибирск, Россия, k.donskikh@g.nsu.ru

Арагонит является одной из полиморфных модификаций $CaCO_3$, стабильной при высоких давлениях. Для биогенного арагонита из раковин моллюсков характерно полисинтетическое двойникование вдоль (110) [San et al., 2022]. Геологический арагонит, образующийся в низкотемпературных гидротермальных процессах, также осложнен двойниковыми ламелями, хорошо заметными при увеличении 2× [Kogure et al., 2014].

Цель работы: описать характер двойникования вдоль (110) и установить его связь с условиями кристаллизации арагонита.

Нами было проведено исследование кристаллов арагонита из месторождений Тазаута (Марокко), Молина Д'Арагон (Испания) и синтетического арагонита, полученного при давлении порядка 7 ГПа и температуре 1700–1750 °C.

Оптическим методом было установлено наличие полисинтетических ламелей вдоль (110) в кристаллах из м-ния Тазаута и отсутствие их в кристаллах из м-ния Молина Д'Арагон. В синтетическом арагоните методом просвечивающей электронной микроскопии двойниковых ламелей обнаружено не было.

Методом рентгеноструктурного анализа было установлено наличие диффузного рассеяния у рефлексов на дифрактограммах кристалла из м-ния Тазаута и синтетического арагонита. У рефлексов первого кристалла наблюдается секториальное рассеяние в плоскости (001)* и линейное рассеяние вдоль (110)*. Второй тип рассеяния указывает на наноразмерный характер двойниковых ламелей. У рефлексов синтетического арагонита было установлено только секториальное рассеяние, линейное рассеяние отсутствует. Дифрактограммы кристалла из м-ния Молина Д'Арагон показали отсутствие диффузного рассеяния обоих типов.

На основе результатов атомистического моделирования был построен график зависимости энергии Гиббса сдвойникованного арагонита (каждая вторая плоскость двойниковая) от давления. На нём наблюдается следующая зависимость: с увеличением давления относительная энергия сдвойникованной структуры увеличивается, что объясняет отсутствие двойниковых ламелей в высокобарических образцах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kogure T., Suzuki M., Kim H., Mukai H., Checa A., Sasaki T., Nagasawa H. Twin density of aragonite in molluscan shells characterized using X-ray diffraction and transmission electron microscopy // Journal of Crystal Growth. 2014. V. 397. P. 39–46.
2. San X., Gong M., Wang J., Ma X., Dos Reis R., Smeets P., Dravid V., Hu X. Uncovering the crystal defects within aragonite $CaCO_3$ // PNAS. 2022. V. 119(14). P. e2122218119.

МИКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ КРЕМНЯ ПРИЭЛЬБРУСЬЯ ПО ДАННЫМ ICP-MS И LA-ICP-MS (ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ДАННЫЕ)

Дороничева Е.В.[1], Кириллов В.Н.[2], Шуров Д.А.[1, 2]

[1]Автономная некоммерческая организация в области гуманитарных и естественно-научных исследований «Лаборатория доистории», Санкт-Петербург, Россия, edoronicheva87@yandex.ru
[2]Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского, Санкт-Петербург, Россия, qarz2017@mail.ru

Различные модификации кремнезема играют важную роль в составе минералов. В земной коре кремнезем встречается как минимум в 15 кристаллических и аморфных модификациях с химической формулой SiO_2, но с различной кристаллической структурой [Götze, 2010]. Кремнистые породы или силициты могут быть разного генезиса и обычно образуются в результате химического, биохимического и диагенетического осаждения SiO_2. При изучении происхождения сырья наиболее важные

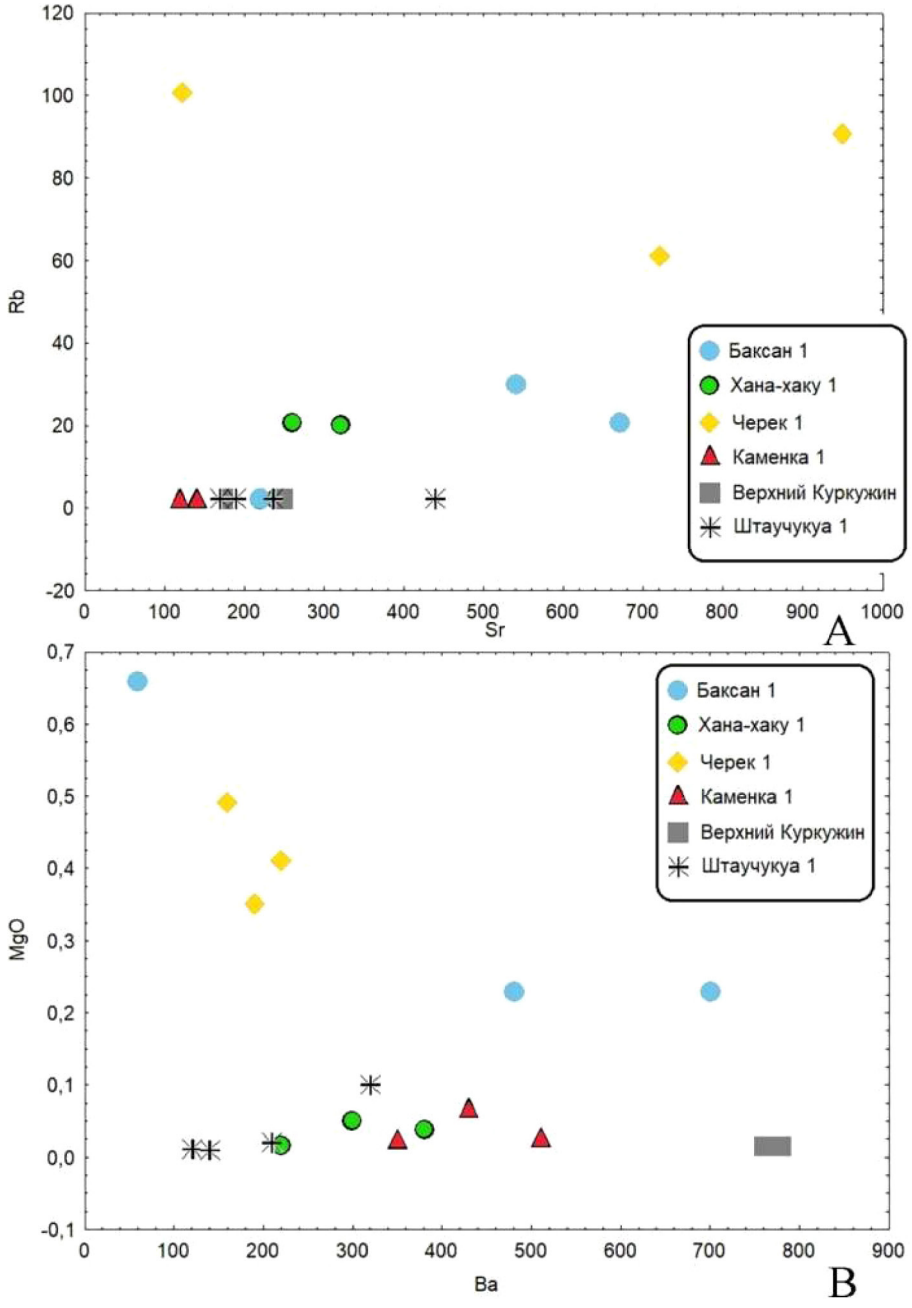


Рис. 1. A – концентрации Rb и Sr; B – концентрации Ba и MgO в кремнях

вопросы касаются источника поступления и условий формирования силицитов. На образование кремней морского генезиса влияли, прежде всего, температура, глубина залегания, возраст и характер вмещающих пород. Зернистость микрокристаллических модификаций SiO_2 увеличивается с возрастом, что приводит к перекристаллизации [Graetsch, Grünberg, 2012; Brandl, 2016].

Прецизионные методы (прежде всего – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) и лазерной абляцией (LA-ICP-MS) наиболее часто применяются в современных исследованиях изучения источников кремневого сырья, в том числе, использовавшегося древним человеком (например, [Moreau et al., 2016; Sánchez de la Torre et al., 2017]), т.к. они позволяют наиболее детально изучить микроэлементный состав образца. Ряд проведенных исследований (например, [Brandl et al., 2011; 2016; Moreau et al., 2016] показал, что красящие элементы, такие как Fe, Mn, Ni, Cr и другие не позволяют разделять источники, т.к. их количество варьирует от участка к участку в пределах одного куска породы (большее количество на более темно-окрашенных участках, и меньшее – на светлых). Определенные результаты может дать дифференциация по таким элементам как Al, Ti, Cu и Zn, однако наилучшие результаты показывает анализ по Sr, V, Rb и Ba.

В ходе данной работы нами были проанализированы образцы ряда месторождений меловых (Штаучукуа-1, Верхний Куркужин-1, Каменка-1) и

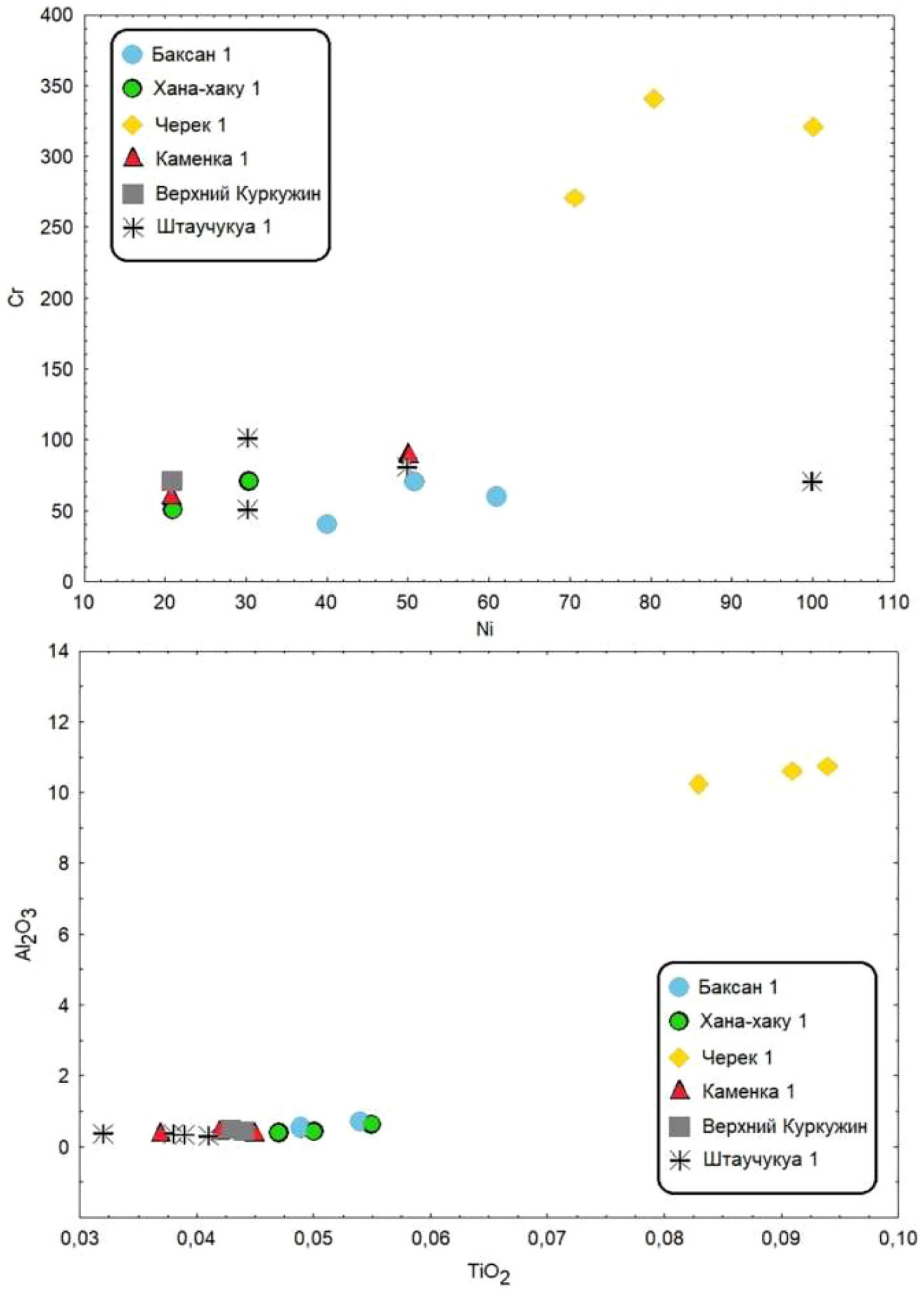


Рис. 2. А – концентрации Ni и Cr; В – концентрации TiO_2 и Al_2O_3 в кремнях

юрских (Баксан-1, Чегем-1, Черек-1) кремней Приэльбрусья (первичные данные [Дороничева и др., 2022]. Изучение проводилось на базе Всероссийского научно-исследовательского геологического института им. А.П. Карпинского (г. Санкт-Петербург), использовались методы ICP-MS и при необходимости для ряда образцов данные уточнены с помощью метода LA-ICP-MS. Измерения проведены на масс-спектрометре ELAN DRC-e (PerkinElmer Sciex).

По ряду показателей юрские кремни существенно отличаются от меловых, прежде всего, в целом по выборке по более низкому содержанию кремнезема (SiO_2). Наше исследование показывает, что сильнее других отличается по элементному составу месторождение Черек-1 (рис. 1, 2). Так, для этого юрского кремня характерно повышенное содержание стронция и рубидия (рис. 1 А), а также оксида магния (рис. 1 В). Кроме того, для этого сырья отмечается повышенное содержание хрома (рис. 2 А) и оксида титана (рис. 2 В), а также существенно повышенное содержание оксида алюминия. Образцы из юрского кремня месторождения Баксан-1 отличаются по повышенным концентрациям стронция, бария (рис. 1 А и В), но соответствуют выборке меловых кремней по оксиду титана (рис. 2 В).

Для меловых кремней, что ожидаемо, характерны высокие показатели кремнезема (более 90%) за исключением образцов, где, видимо, спектр был получен по участкам, близким к желвачной корке.

Образцы из месторождений Хана-хаку-1 несколько отличаются от остальных по более высоким показателям рубидия (рис. 1. А).

Образцы из месторождения Верхний Куркужин имеют более высокие показатели бария (рис. 2. В).

В ходе статистического анализа выборки при помощи непараметрического критерия Краскела-Уоллеса нами была выделена группа признаков, по которой на статистически значимом уровне различаются между собой образцы из разных месторождений. Наиболее важными являются признаки, по которым подтверждены статистически значимые различия между медианными значениями: K_2O, TiO_2, U, Cs, Rb, Al_2O_3 ($p<0.02$).

Эти данные будут в дальнейшем учтены при анализе кремневых артефактов со стоянок палеолита Приэльбрусья, чтобы по геохимическим маркерам соотносить образцы кремней со стоянок и месторождений кремня в регионе.

Исследование проведено при поддержке гранта Российского Научного Фонда 22-78-10120 «Влияние климата на адаптации, миграции и мобильность древнего человека на Центральном Кавказе» (https://www.rscf.ru/project/22-78-10120/).

ЛИТЕРАТУРА

1. Дороничева Е.В., Голованова Л.В., Дороничев В.Б., Недомолкин А.Г., Несмеянов С.А., Воейкова О.А., Мурый А.А., Поплевко Г.Н., Иванов В.В., Корзинова А.С., Цельмович В.А., Блэквелл Б.А.Б., Кази М.Ф., Хуанг К.Л.К., Сингх И.К.С., Волков М.А., Трегуб Т.Ф., Шекли М.С., Спасовский Ю.Н. Грот Сарадж-Чуко в Приэльбрусье (результаты междисциплинарных исследований 2017–2019 гг.). Санкт-Петербург: Издательство РИПОЛ Классик, 2020. 408 с.
2. Дороничева Е.В., Голованова Л.В., Дороничев В.Б., Недомолкин А.Г., Несмеянов С.А., Воейкова О.А., Ревина Е.И., Поплевко Г.Н., Спасовский Ю.Н., Иванов В.В., Волков М.А., Трегуб Т.Ф., Широбоков И.Г., Цельмович В.А., Мурый А.А. Эпипалеолит Приэльбрусья (результаты междисциплинарных исследований 2017–2022 гг.) Санкт-Петербург: Издательство РИПОЛ Классик, 2022. 462 с.
3. Brandl M. The multi layered chert sourcing approach (MLA). Analytical provenance studies of silicate raw materials // Archeometriai Mühely. 2016. V.13(3). P. 145–156.
4. Brandl M., Hauzenberger C., Postl W., Modl D., Kurta C., Trnka G. Repolust Cave (Austria) revisited: Provenance studies of the chert finds // Quartär. 2011. V.58. P. 51–65.
5. Götze J. Origin, mineralogy, nomenclature and provenance of silica and SiO_2 rocks // Archeometriai Mühely. 2010. V. 7(3). P. 163–176.
6. Graetsch H.A., Grünberg J.M. Microstructure of flint and other chert raw materials // Archaeometry. 2012. V.54(1). P. 18–36.
7. Moreau L., Brandl M., Filzmoser P., Hauzenberger C., Goemaere E., Jadin I., Collet H., Hauzeur A., Schmitz R.W. Geochemical sourcing of flint artifacts from Western Belgium and the German Rhineland: Testing Hypotheses on Gravettian Period Mobility and Raw Material Economy // Geoarchaeology: An International Journal. 2016. V. 31. P. 229–243.
8. Sánchez de la Torre M., Le Bourdonnec F.-X., Dubernet S., Gratuze B., Mangado X., Fullola J.M. The geochemical characterization of two long distance chart tracers by ED-XRF and LA-ICP-MS. Implications for Magdalenian human mobility in the Pyrenees (SW Europe) // STAR: Science & Technology of Archaeological Research. 2017. V. 3(2). P. 15–27.

РАЗНОВИДНОСТИ ВКЛЮЧЕНИЙ И КСЕНОЛИТОВ В ХОНДРИТАХ

Дугушкина К.А., Берзин С.В.

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, dugushkina.kseniya@mail.ru

Наиболее распространённым типом каменных метеоритов являются хондриты – примитивные породы, не прошедшие планетарную дифференциацию, которые сохранили в себе следы процессов, происходивших на допланетной стадии развития Солнечной системы.

В хондритах повсеместно встречаются ксенолиты и различного рода включения и обособления, попавшие на родительские тела в процессе аккреции. Исследование таких ксенолитов и включений позволяет раскрыть последовательность событий, происходивших с минеральным веществом в ранней Солнечной системе.

Хондриты состоят из четырёх основных компонентов: матричного материала, хондр и их обломков, Fe, Ni-металла, тугоплавких включений, а также других различных видов включений и обособлений [Scott and Krot, 2014].

Хондры – округлые образования, преимущественно состоящие из железомагнезиальных силикатов. Типичные размеры хондр в хондритах составляют 0.1–3 мм в диаметре. Встречаются крупные хондры, размер которых превышает 3–5 мм в диаметре, к таким хондрам применяют термины «макрохондры» или «мегахондры» [Weisberg et al., 1988; и др.]. По структурным особенностям хондры классифицируются на порфировые (POP, PO, PP) и непорфировые (BO, RP, CC, G) типы.

Матрица представляет собой практически непрозрачную смесь минеральных зерен размером от нескольких нанометров до нескольких миллиметров, которая заполняет пространство между хондрами и другими компонентами хондритов [Scott et al., 1988].

Включениями в хондритах являются твердые частицы, отличающиеся от хондр матрицы и металлических зерен, и попавшие на родительское тело хондрита в результате аккреции.

Наиболее известным примером включений являются тугоплавкие включения (refractory inclusions) – богатые Ca, Al включения (CAIs) и амебовидные оливиновые агрегаты (AOAs). Тугоплавкие включения обогащены труднолетучими элементами и рассматриваются как первые твердые конденсаты, образовавшиеся в протосолнечной небуле. Включения встречаются во всех группах хондритовых метеоритов. Возраст CAIs по данным исследования «долгоживущей» изотопной системы U-Th-Pb составляет 4567.3±0.16 млн лет и соответствует началу короткого периода (около 3 млн лет) формирования хондр [Connelly et al., 2012].

В веществе хондритов встречаются включения крайне низкожелезистого форстерита (Fo_{90-99}). Форстерит характеризуется низкой железистостью (f 0.002–0.02). Содержит существенную примесь RLE, в частности Ca, Al, Ti (CaO до 1.0%, Al_2O_3 до 0.3%, TiO_2 до 0.15%). При этом отмечается резкий дефицит по содержанию «умеренно летучих» Mn, Fe и Ni. Также отличительной особенностью форстерита является обладание яркой катодолюминесценцией. Многие богатые форстеритом включения окружены каймой крайне низкожелезистого пироксена (энстатита или клиноэнстатита). Нами были изучены 48 богатых форстеритом включений в трёх углистых (NWA 11781, NWA 11179, Allende) и двух обыкновенных (Северный Колчим и Shinejinst) хондритах [Берзин и др., 2020; 2021].

В наиболее неравновесных хондритах содержатся многочисленные образования округлой формы – металл-сульфидные нодули/конкреции [Lin et al., 2002; El Goresy et al., 2017; Jacquet et al., 2018; и др]. Они состоят в основном из Fe,Ni-металла и троилита, часто находятся в ассоциации с различными сульфидами (например: ольдгамитом CaS, найнинджеритом (Mg,Fe,Mn)S, шрейберзитом $(Fe,Ni)_3P$, пентландитом $(Fe,Ni)_9S_8$ и другими). В нодулях были обнаружены многочисленные силикаты: пироксены, полиморфные модификации кремнезема (тридимит и кристобалит), плагиоклаз (или стекло альбитового состава) и пористый аморфный кремнезем [Lehner et al., 2010; и др.]. В нодулях наблюдаются слоистые структуры, которые, вероятно, указывают на последовательность кристаллизации составляющих их минеральных фаз [Lin et al., 2002; и др.].

В веществе хондритов встречаются кремнезёмсодержащие компоненты (SRC), являющиеся редкими объектами в обыкновенных и углистых хондритах. SRCs встречаются в виде хондр и их фрагментов, а также в виде отдельных включений в матрице метеоритов. Минералогия SRCs достаточно разнообразна. В основном объекты состоят

из ортопироксена и фазы SiO_2 [Brigham et al., 1986; Hezel et al., 2006; и др.]. Фаза SiO_2 может быть представлена кристобалитом и тридимитом, реже кварцем. Тридимит и кристобалит могут содержать до 3 мас.% примесей, например: FeO до 1 мас.%, Al_2O_3 до 1.2 мас.%, MgO до 0.7 мас.%. Пироксены представлены преимущественно низкокальциевыми пироксенами от энстатита до ферросилита. Содержания FeO сильно варьируют от 3.2 до 20 мас.%, CaO не превышает 1 мас. %. В хондритах Северный Колчим и Shinejinst были найдены и изучены 14 SRCs [Берзин и др., 2021; Дугушкина и др., 2021].

В метеоритах часто наблюдаются ксенолиты и микроксенолиты – фрагменты метеоритов в матрице более крупных метеоритов, генетически отличающиеся и принадлежащие к другой группе или классу. В случаях, когда внутри метеорита одного класса встречаются обломки этого же класса, но, например другого петрографического типа, такие включения принято именовать как «класты». Ксенолиты с типичным размером <1 мм называются микроксенолитами. Метеориты, которые содержат обломки различных типов хондритов, а также ахондритов, называются брекчиями [Bischoff et al., 2006.]. Их происхождение тесно связано с ударами: ксенолиты были отделены от своих родительских тел в результате ударов, а затем внедрялись в родительские тела метеоритов-хозяев в результате других ударов. Ксенолиты присутствуют почти в каждом классе метеоритов. Так нами были обнаружены и изучены ксенолиты в хондритах Северный Колчим и Челябинск [Берзин и др., 2021; Дугушкина и др., 2022].

В хондритах нередко встречаются крупные магматические включения (large igneous inclusions). Для них характерно низкое содержание металлов и сульфидов, магматическая структура и большие размеры (до 4 см в поперечнике) по сравнению с хондрами [Ruzicka et al., 2019].

В ударно-измененных обыкновенных хондритах встречаются хромит-плагиоклазовые скопления [Rubin, 2003; и др.]. Хромит наблюдается в виде зерен от идиоморфной до округлой формы, размер зерен варьирует от 0.5 до 10 мкм. Содержание FeO и MgO в хромите из скоплений варьирует в пределах 24–31 и 2–7 мас.% соответственно. В некоторых зернах хромита может наблюдаться обогащение TiO_2 до 7.0 мас.% [Rubin, 2003]. Силикатная часть скоплений представлена плагиоклазом или стеклом плагиоклазового состава. Данные скопления являются надежным индикатором ударных изменений в обыкновенных хондритах [Rubin, 2003].

Авторы благодарят за поддержку Министерство науки и высшего образования РФ в рамках Программы развития УрФУ в соответствии с программой «Приоритет-2030».

ЛИТЕРАТУРА

1. Берзин С.В., Дугушкина К.А., Червяковская М.В., Червяковский В.С., Панкрушина Е.А., Бурлаков Е.В. Уточнение классификации и характеристика включения в метеорите Северный Колчим (H3.4) // Литосфера. 2021. Т. 21. № 3. С. 409–430.
2. Берзин С.В., Коротеев В.А., Дугушкина К.А., Шиловских В.В., Замятин Д.А., Степанов С.Ю. Природа клиноэнстатитовой каймы в тугоплавких богатых форстеритом включениях из углистых хондритов: первые результаты исследования методом дифракции отраженных электронов (EBSD) // Доклады Российской академии наук. Науки о Земле. 2020. Т. 495. № 1. С. 15–18.
3. Дугушкина К.А., Берзин С.В., Панкрушина Е.А., Пастухович А.Ю., Гроховский В.И., Чебыкин Н.С., Дэмбэрэл С. Богатые SiO_2 компоненты (SRC) в метеорите Shinejinst (H4): результаты исследований методами рамановской спектроскопии и дифракции отраженных электронов (EBSD) // Минералы: строение, свойства, методы исследования. 2021. № 12. С. 40–42.
4. Дугушкина К.А., Берзин С.В., Степанов С.Ю. Ксенолит в метеорите Челябинск (LL5): минералогия, строение и механизм формирования // XIII Всероссийская школа молодых ученых «Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия»: Сборник материалов. Черноголовка: ИЭМ РАН, 2022. С. 23–24.
5. Bischoff A., Scott E.R.D., Metzler K., Goodrich C.A. Nature and origins of meteoritic breccias. In: Meteorites and the Early Solar System II. University of Arizona Press, 2006. P. 679–712.
6. Brigham C.A., Murrell M.T., Yabuki H., Ouyang Z., El Goresy A. Silica-bearing chondrules and clasts in ordinary chondrites // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1986. V. 50. P. 1655–1666.
7. Connelly J.N., Bizzarro M., Krot A.N., Nordlunds A., Wielandt D., Ivanova M.A. The absolute chronology and thermal processing of solids in the solar protoplanetary disk // Science. 2012. V. 338(6107). P. 651–655.
8. El Goresy A., Lin Y., Miyahara M., Gannoun A., Boyet M., Ohtani E., Gillet P., Trieloff M., Simionovici A., Feng L., and Lemelle L. Origin of EL3 chondrites: Evidence for variable C/O ratios during their course of formation – A state of the art scru-

tiny // Meteoritics & Planetary Science. 2017. V. 52. P. 781–806.
9. Hezel D.C., Palme H., Nasdala L., Brenker F.E. Origin of SiO_2-rich components in ordinary chondrites // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2006. V. 70. P. 1548–1564.
10. Jacquet E., Piani L., Weisberg M.K. Chondrules in enstatite chondrites. In: Chondrules: Records of Protoplanetary Disk Processes. Chapter 7. 2018. V. 22. P. 175–195.
11. Lehner S.W., Buseck P.R., and McDonough W.F. Origin of kamacite, schreibersite, and perryite in metalsulfide nodules of the enstatite chondrite Sahara 97072 (EH3) // Meteoritics & Planetary Science. 2010. V. 45. P. 289–303.
12. Lin Y. and El Goresy A. A comparative study of opaque phases in Qingzhen (EH3) and MacAlpine Hills 88136 (EL3): Representatives of EH and EL parent bodies // Meteoritics & Planetary Science. 2002. V. 37. P. 577–599.
13. Rubin A.E. Chromite-plagioclase assemblages as a new shock indicator: implications for the shock and thermal histories of ordinary chondrites // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2003. V. 67. P. 2695–2709.
14. Ruzicka A., Greenwood R.C., Armstrong K., Schepker K.L., Franchi I.A. Petrology and oxygen isotopic composition of large igneous inclusions in ordinary chondrites: Early solar system igneous processes and oxygen reservoirs // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2019. V. 266. P. 497–528.
15. Scott E.R.D., Barber D.J., Alexander C.M.O'D., Hutchison R., Peck J.A. Primitive material surviving in chondrites: Matrix. In: Meteorites and the Early Solar System. University of Arizona Press, 1988. P. 718–745.
16. Scott E.R.D. and Krot A.N. Chondrites and Their Components. In: Meteorites, comets and planets. Treatise on Geochemistry, vol. 1. Oxford: Elsevier, 2014. P. 66–137.
17. Weisberg M.K., Prinz M., and Nehru C.E. Macrochondrules in ordinary chondrites: Constraints on chondrule forming processes // Meteoritics. 1988. V. 23. P. 309–310.

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА МАНТИЙНЫХ КСЕНОКРИСТАЛЛОВ ИЗ КИМБЕРЛИТОВЫХ ТРУБОК ЯКУТСКОЙ АЛМАЗОНОСНОЙ ПРОВИНЦИИ

Дымшиц А.М.

Институт земной коры СО РАН, Иркутск, Россия, adymshits@crust.irk.ru

В работе был исследован минеральный состав мантийных ксенокристаллов гранатов и клинопироксенов из кимберлитовой трубки Комсомольская-Магнитная (Верхнемунское поле, Сибирский кратон, Далдынский террейн). Вариации химического состава изученных пиропов показали, что 31 из них относятся к гарцбургит-дунитовому (из них 15 – к области включений в алмазах), 22 – к лерцолитовому и 2 – к верлитовому парагенезисам. Таким образом, в представленной выборке гранаты гарцбургитового парагенезиса составляют 56% от их общего числа.

Химический состав клинопироксена был изучен для 380 зерен клинопироксена из концентрата тяжелой фракции. Следуя классификационным диаграммам [Ramsay, Tompkins, 1994] 95% исследованных зерен клинопироксена относятся к гранатовым и гранат-шпинелевым перидотитам. Часть этих зерен имеют аномально высокие содержания Na_2O (до 4 мас. %). Около 5% клинопироксенов относятся к мегакристовой ассоциации. Шпинелевые безгранатовые перидотиты и клинопироксены, относящиеся к эклогитовому парагенезису, в выборке не были отмечены.

Для части гранатов был также изучен редкоэлементный состав минералов и оценены P–T условия последнего равновесия. Нормированные на хондрит спектры распределения редкоземельных элементов для пиропов имеют три основных формы: синусоидальную, нормальную и горбатую [Dymshits et al., 2020]. Гранаты с синусоидальным спектром распределения имеют низкие содержания Y и Zr и попадают в область деплетированных и слабо обогащенных перидотитов [Griffin, Ryan, 1995]. В представленной выборке 40% гранатов ложатся в область слабо обогащённых гранатовых перидотитов (содержания Zr до 25 ppm и Y до 5 ppm). Высокая пропорция перидотитов с гранатами, имеющими синусоидальный спектр,ну жена свидетельствует о том, что литосферная мантия под Верхнемунским кимберлитовым полем достаточно деплетирована.

Гранаты с нормальной формой спектра распределения РЗЭ имеют узкий диапазон содержаний Zr (до 50 ppm) и на диаграмме Y–Zr [Griffin, Ryan, 1995]. Горбатые спектры имеют крутой наклон от La к Sm, небольшое плато в центральной части с высокими концентрациями редкоземельных элементов относительно хондрита и отрицательный наклон в области средних и тяжелых. Для гранатов с горбатой формой спектра распределения РЗЭ содержания элементов от Sm к Tb примерно в 10–15 раз выше относительно хондритового. Также эти гранаты имеют очень высокие концентрации Zr (130–180 ppm) и на диаграммах, предложенных [Griffin, Ryan 1995], попадают в область так называемого низкотемпературного или флогопитового метасоматоза. Гранаты с нормальным и горбатым спектром обогащены титаном и иттрием.

Оценки давлений и температур для изученных минералов показали их равномерное распределение на глубинах от 100 до 210 км. Пиропы с горбатыми спектрами сконцентрированы в области глубин от 115 до 170 км, в то время как гранаты, соответствующие по своему составу высокотемпературному метасоматозу, расположены на глубинах от 170 до 210 км. Таким образом, на основе химического состава минералов тяжелой фракции был сделан вывод о том, что для пород литосферной мантии под Верхнемунским полем наблюдается метасоматическая модификация перидотитов как низкотемпературными расплавами/флюидами, так и силикатными расплавами, и происходило это на разных уровнях глубинности.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-77-10073, https://rscf.ru/project/22-77-10073/.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dymshits A., Sharygin I., Liu Z., Korolev N., Malkovets V., Alifirova T., Yakovlev I., Xu Y.-G. Oxidation State of the Lithospheric Mantle Beneath Komsomolskaya–Magnitnaya Kimberlite Pipe, Upper Muna Field, Siberian Craton // Minerals. 2020. V. 10. P. 740.
2. Griffin W.L., Ryan C.G. Trace-elements in indicator minerals-area selection and target evaluation in diamond exploration // Journal of Geochemical Exploration. 1995. V. 53. P. 311–337.
3. Ramsay R.R., Tompkins L. The geology, heavy mineral concentrate mineralogy, and diamond propectivity of the Boa Esperanca and Cana Verde pipes, Corrego D'anta, Minas Gerais, Brasil // In Proceedings of the Geology, Heavy Mineral Concentrate Mineralogy, and Diamond Propectivity of the Boa Esperanca and Cana Verde Pipes, Corrego D'anta, Minas Gerais, Brasil. 1 January 1994. P. 329–345.

ПРАВИЛО ПАРСИМОНИИ ПОЛИНГА: ГЛАВНЫЕ БЕНЕФИЦИАРЫ МИРА МИНЕРАЛОВ

Еремин Н.Н.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (МГУ), Геологический факультет, Москва, Россия, neremin@geol.msu.ru

Правило экономичности Л. Полинга, которое также называют «правилом парсимонии», утверждает, что кристаллическая структура не может быть бесконечно сложной и число ее структурных фрагментов разумно ограничено минимально возможным при данных соотношениях количеством. Как следствие, кристаллизующееся химическое соединение выбирает наиболее подходящий для заданного стехиометрического соотношения структурный тип (СТ), причем, по возможности, максимально простой. Поэтому, несмотря на уникальность каждой возможной химической формулы, число реализуемых в лабораториях (а тем более в природе) СТ является весьма небольшой величиной относительно числа известных на сегодняшний день числа неорганических соединений и, тем более, минералов.

Для определения стабильности устойчивых кристаллических структур в бинарных системах используют конструкцию энергетической выпуклой оболочки (англ. *convex hull*). Для ее построения рассчитываются энтальпии образования структур с различным соотношением крайних миналов A и B. Энтальпии образования всех структур с различной стехиометрией наносятся на диаграмму «состав-энергия». При этом энтальпии образования стабильных модификаций A и B на такой диаграмме будут равны 0. Отрицательное значение ΔH указывает на то, что структура промежуточного состава устойчива по отношению к распаду на составляющие формулы A и B. Термодинамически устойчивыми будут структуры, находящиеся на нижней выпуклой оболочке (сплошная линия на рис. 1).

Важным фактором устойчивости структурного типа является наличие плотнейшей упаковки (ПУ) как критерия максимально плотного заполнения пространства. Для простых веществ ПУ характерны для большинства металлов, структуры которых не подчиняются ковалентному правилу октета Юм-Розери.

Значительно большее число топологических возможностей предоставляют бинарные и тройные соединения химических элементов. Причины распространенности и критерии устойчивости основных СТ бинарных соединений с простейшей стехиометрией AX были проанализированы нами в [Eremin et al., 2020]. В частности, широкое распространение соединений со СТ NiAs объясняется возможностью организации ими катион-катионных взаимодействий. Для остальных наиболее распространенных СТ (NaCl, ZnS и CsCl) определяющим для выбора становится степень ковалентности химической связи и геометрический фактор (отношение радиусов ионов). Учитывая, что кислород – самый распространенный анион в природе с ионным радиусом ≈ 1.36 Å, то в случае ПУ из его ионов в октаэдрические, тетраэдрические и тригональные пустоты такой упаковки могут входить катионы с радиусами от 0.2 до 1.0 Å – то есть большинство металлических ионов за исключением самых крупных. Если же допустить совместную упаковку кислорода с крупными катионами (например, в перовските), то возможны и большие КЧ для крупных катионов. Это обеспечивает огромные возможности для построения кислородных соединений с разнообразными по размеру положительно заряженными ионами. Отметим, что для соединений с несколькими сортами катионов существенную роль начинает играть фактор толерантности (приспосабливаемости разных полиэдров друг к другу по размеру).

Среди соединений со стехиометрией ABX_3 по распространенности лидируют следующие топологические конструкции, которые реализованы в огромном числе минералов и неорганических соединений:

• СТ перовскита $CaTiO_3$ (более 1600 записей в ICSD базе [Zagorac et al., 2019] по состоянию на 2013 г.). Его можно описать следующим образом: каркас из связанных вершинами октаэдров BO_6 (КЧ=6) образует кубооктаэдрические полости, которые заселяются крупными катионами A (КЧ=12). Идеализированная структура является кубической, однако допускается понижение симметрии без смены координационных чисел (например, в модификациях $BaTiO_3$ [Kwei et al., 1993]). Простота топологии, согласованность баланса валентных усилий, возможность отклонения мостикового угла от 180°, наличие позиций как для крупного, так и для более мелкого катиона, делают этот структурный тип исключительно популярным и наполненным по числу конкретных представителей, в том числе и из минерального мира (собственно перовскит, таусонит и т.д.).

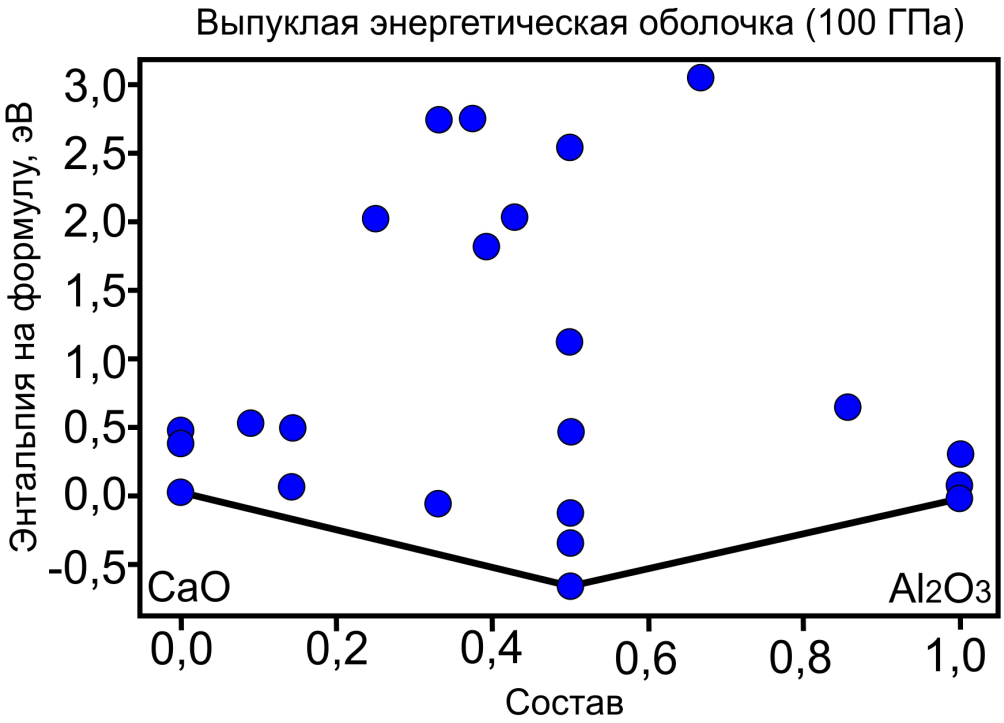


Рис. 1. Демонстрация правила парсимонии при построении энергетической выпуклой оболочки для различных составов в системе CaO-Al_2O_3. Как показано в [Marchenko et al., 2022], при различных давлениях самой энергетически выгодной стабильно оказывается структура с соотношением компонентов 1:1

• СТ $NdAlO_3$ (более 1000 записей в ICSD базе). В этой топологии вершинно-связанные октаэдры в ромбоэдрической ячейке, располагаясь по анти-корундовому мотиву, также формируют кубооктаэдрические полости для более крупного А-катиона. По существу, эта конструкция также является СТ перовскита, но испытавшим некоторые ромбоэдрические искажения вдоль оси третьего порядка.

• Формально самым распространенным является СТ $GdFeO_3$ (более 2500 записей в базе ICSD на 2013 год). В нем сохраняется вершинное сочленение BO_6-октаэдров (КЧ=6), однако сильные отклонения мостиковых углов от 180° приводят к понижению КЧ (А) с 12 до 8. Это приводит в тому, что различие между размерами катионов А и В не столь велико.

Среди соединений со стехиометрией AB_2X_4 с огромным отрывом лидирует СТ шпинели, который наряду с СТ NaCl является абсолютным чемпионом среди всех химических соединений (более 3500 структурных расшифровок по состоянию на 2013 год). В этом кубическом (либо псевдокубическом) структурном типе катионы В заселяют по особому закону половину октаэдров, а катионы А одну восьмую тетраэдрических пустот кубической упаковки из атомов кислорода.

В чем же заключаются причины его разнообразия и особая привлекательность для химических элементов этой конструкции? Как видно из описания, в ПУ заселены и тетраэдрические и октаэдрические пустоты, что позволяет использовать катионы различного размера и валентности. При этом фактор приспосабливаемости навязывает для этой топологии некоторое расширение тетраэдров и сжатие октаэдров. Это обеспечивает возможность неупорядоченного распределения катионов по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям с образованием нормальных шпинелей $A^{[4]}B_2^{[6]}X_4$, полностью обращенных шпинелей $B^{[4]}B^{[6]}A^{[6]}X_4$ и шпинелей с любой промежуточной степенью обращения. То есть даже в рамках одного химического состава могут фигурировать совершенно различные по своим характеристикам соединения. Для кислородных шпинелей характерны катионы с радиусами 0.6-0.9 Å, и многие из них дают частично обращенные структуры с неупорядоченным распределением ионов разного заряда по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям. На это распределение накладывается еще эффект предпочтения *d*-элементов октаэдрической координации: во всех случаях, кроме электронных конфигураций d^5 и d^{10}, ионы переходных металлов должны предпочтительно находиться в октаэдрической координации, так как значения энергии предпочтения октаэдрической конфигурации $\Delta E_{окт}$ для них отрицательны. Действительно, Zn (d^{10}) в нормальных структурах ганита $ZnAl_2O_4$ и франклинита $ZnFe_2O_4$ проявляет свое предпочтение к тетраэдрической координации, тогда как Ni^{2+}(d^8),

$Cr^{3+}(d^3)$ и $V^{2+}(d^3)$ с наибольшими абсолютными значениями $\Delta E_{окт}$, наоборот, почти всегда занимают октаэдрические позиции. Примером могут служить нормальные структуры хромитов $(Mg,Fe)Cr_2O_4$ и обращенная структура треворита $NiFe_2O_4$. В более сложных случаях вопрос катионного распределения решается рассмотрением соотношения между значениями $\Delta E_{окт}$ двух- и трехвалентных катионов. Так, обращенную структуру магнетита можно объяснить отсутствием предпочтения к октаэдрической координации у $Fe^{3+}(d^5)$ и наличием таковой у $Fe^{2+}(d^6)$ [Еремин и др., 2020].

Одним из важнейших факторов, определяющих стабильное существование СТ, также является точное либо приближенное выполнение правила локального баланса валентностей. Для шпинелей сумма валентных усилий от катионов, сходящихся на ионе кислорода, в точности равна его валентности при любой степени обращения. Таким образом, СТ шпинели в силу своей исключительно удобной топологии, разрешению входить большому числу катионов в структурные полиэдры, возможностью даже в рамках одного химического состава конструировать структуры с разной степенью обращения, строгому соблюдению баланса валентных усилий при любой степени обращения, оказался исключительно выгодным с точки зрения найденных природой простых топологических конструкций. Это определило его огромную распространенность, особенно среди кислородных соединений. Для сравнения, второй по распространённости СТ оливина насчитывает в четыре раза меньше структурных записей, а остальные СТ в этой стехиометрии (туннельные постшпинелевые фазы типа марокита, фенакит и многие другие) еще больше проигрывают этим двум главнейшим AB_2X_4 представителям.

ЛИТЕРАТУРА

1. Еремин Н.Н., Еремина Т.А., Марченко Е.И. Структурная химия и кристаллохимия: электронное издание сетевого распространения. Москва: «КДУ», «Добросвет», 2020. 492 с.
2. Eremin N.N., Artamonova A.A., Gostishcheva N.D. et al. On the Crystal-Chemical Flexibility of the NiAs Structure Type // Crystallogr. Rep. 2020. V. 65. P. 191–196.
3. Kwei G.H., Lawson A.C., Billinge S.J.L., Cheong S.-W. Structures of the ferroelectric phases of barium titanate // Journal of Physical Chemistry. 1993. V. 97. P. 2368–2377.
4. Marchenko E.I., Oganov A.R., Mazhnik E.A., Eremin N.N. Stable compounds in the CaO-Al_2O_3 system at high pressures // Phys. Chem. Minerals. 2020. V. 49. P. 44.
5. Zagorac D., Müller H., Ruehl S., Zagorac J., Rehme S. Recent developments in the Inorganic Crystal Structure Database: theoretical crystal structure data and related features // J. Appl. Cryst. 2019. V. 52. P. 918–925.

К ВОПРОСУ О СИНТЕЗЕ И СВОЙСТВАХ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ГРАНАТА $(Y, Ln)_3Fe_5O_{12}$

Желуницын И.А., Вотяков С.Л., Михайловская З.А., Панкрушина Е.А., Рянская А.Д., Упорова Н.С.

Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Минералы группы граната кристаллизуются в широком диапазоне pT-условий и химизма среды, в том числе, в верхней мантии Земли; вследствие этого их кристаллохимические и термодинамические свойства при высоких pT-параметрах имеют важное значение при построении моделей теплового состояния мантии [Ma et al., 2007]. Структура природных гранатов $X_3Y_2Si_3O_{12}$ (^{VIII}X=Mg, Fe, Mn, Ca; ^{VI}Y=Al, Fe, Cr; O→F, OH), объединяющих ряд изоструктурных матриц с пространственной группой *Ia3d*, состоит из изолированных групп SiO_4, расположенных вдоль винтовой оси четвертого порядка.

Синтезирован широкий круг материалов различного состава со структурой граната, обладающих магнитными характеристиками, важными для практики; синтетические гранаты используются как оптические материалы (люминофоры и др.), в электронике, при утилизации радиоактивных отходов, как составные компоненты наноматериалов, поглощающих электромагнитное излучение, как антенны для микроволновой области и др. [Tang et al., 2021; Saidi, Kadkhodayan, 2021]. В последние годы синтезированы многокомпонентные гранаты $(Y, Ln)_3Fe_5O_{12}$ с четырьмя и пятью редкоземельными ионами Ln, замещающими Y [Куликова, 2022]. Многокомпонентные оксиды, в частности, гранаты, входящие в класс так называемых высокоэнтропийных соединений [Dabrova et al., 2021], характеризующиеся высокой фазовой стабильностью до температур в 1000 °C и умеренным значением коэффициента теплового расширения (до $11 \cdot 10^{6}$ K^{-1}), – новые перспективные функциональные материалы для науки и техники.

Цель работы – отработка схем синтеза многокомпонентных гранатов состава $(Y, Ln)_3Fe_5O_{12}$ (Ln=Gd, Er, Eu, Dy), изучение особенностей их структуры, термических и колебательных свойств.

Синтез. «Матричный» $Y_3Fe_5O_{12}$ и многокомпонентный гранат $(Y_{0.6}Gd_{0.6}Er_{0.6}Eu_{0.6}Dy_{0.6})Fe_5O_{12}$ получены с использованием методов пиролиза нитрат-органической смеси или соосаждения по классическим схемам [Trif et al., 2008; Wei et al., 2011]; в качестве прекурсоров использован нитрат или оксалат Fe и оксиды Y, Gd, Er, Eu, Dy (растворенные в стехиометрическом количестве разбавленной азотной кислоты). Полупродукт (осадок или продукт пиролиза) отжигался в муфельной печи в диапазоне температур 500–1200 °C в течении 8–20 ч до достижения разновесного состава по данным рентгенофазового анализа; конечная температура синтеза для матричного и многокомпонентного граната 1200 °C.

Для сравнения результативности методик проанализированы образцы $(Y_{0.6}Gd_{0.6}Er_{0.6}Eu_{0.6}Dy_{0.6})Fe_5O_{12}$,

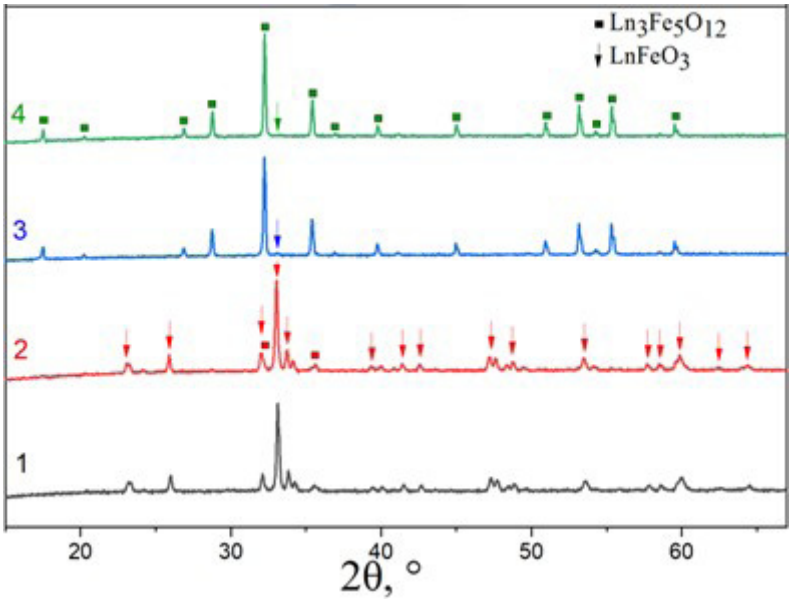


Рис. 1. Дифрактограммы образца Ln1201 после отжига при 500 (1), 800 (2), 1000 (3) и 1200 °C (4)

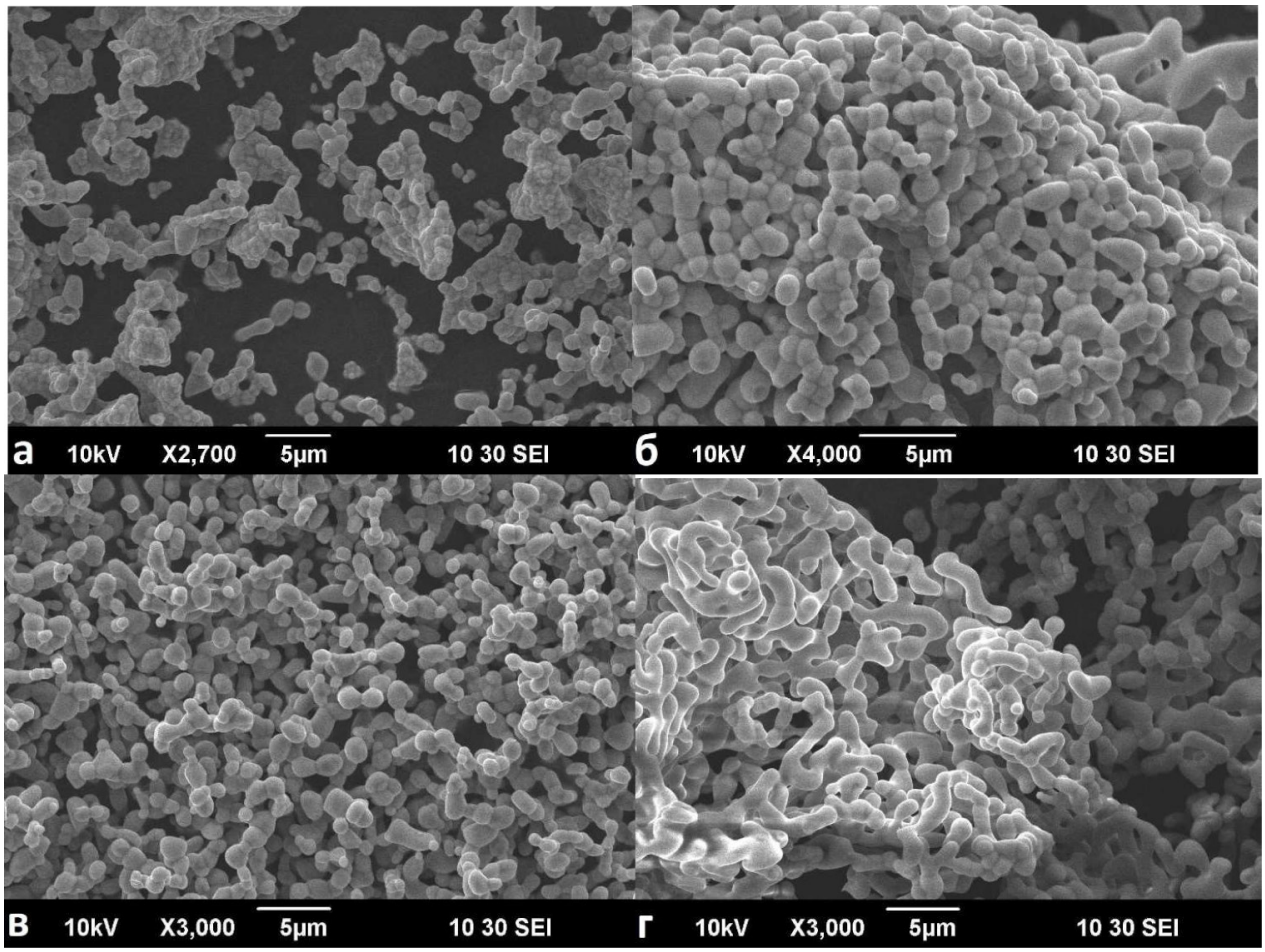


Рис. 2. SE-изображения образцов Ln1201 (а), Ln1202 (б), Y1201 (в) и Y1202 (г)

полученные пиролизом (далее образец Ln1201) и соосаждением (Ln1202); для выявления влияния природы прекурсоров – образцы $Y_3Fe_5O_{12}$, синтезированные методом пиролиза с использованием нитрата Fe (далее Y1201) и оксалата Fe (Y1202).

Рентгенофазовый анализ (дифрактометр XRD-7000; излучение CuKa) использован для изучения процессов фазообразования; показано, что как для матричного, так и для многокомпонентного граната формирование кристаллических фаз начинается уже при 500 °C; доминирующие фазы при этом – твердые растворы на основе ортоферрита $YFeO_3$ и оксидов Fe. Формирование фаз со структурой граната начинается при 800 °C, и при 1000 °C фиксируются фазы граната, ортоферрита и гематита; при 1200 °C доминирует гранатовая фаза (рис. 1). Полученные гранаты кристаллизуются в кубической сингонии, пр. гр. *Ia-3d*. Параметр решетки *a* для образцов Ln1201 и Ln1202 составляет 12.409 и 12.407 Å; для Y1201 и Y1202 – 12.356 и 12.366 Å, соответственно. Установлено, что синтез методом соосаждения и методом пиролиза не дают существенной разницы в минимальном времени и температурах отжига, необходимых для получения однофазных образцов; однако метод пиролиза удобнее для синтетика. Использования различных солей Fe в ходе синтеза существенно влияет на состав продукта: присутствие оксалатных солей, вероятно, снижает температуру пиролиза, что приводит к необходимости большей продолжительности последующего отжига.

Электронно-микроскопические данные (сканирующий электронный микроскоп Jeol JSM 6390LV, оператор Чебыкин Н.С.). По полученным SE-изображениям (рис. 2) видно, что для всех образцов как многокомпонентного (Ln1201, Ln1202), так и однокомпонентного граната (Y1201, Y1202) частицы формируют агломераты; форма зерен – округлая, стержнеобразная; размеры зерен ~1–2 мкм.

Химический состав (спектрометр EDX-8000). Состав образцов Y1201 и Y1202 однокомпонентного граната: Y_2O_3=43–44% и FeO=53%, кристаллохимические формулы: $Y_{2.89}Fe_5O_{12}$ и $Y_{2.93}Fe_5O_{12}$, соответственно; состав Ln1201 и Ln1202 многокомпонентного граната: Y_2O_3=7.5–8%, Gd_2O_3=12.5%, Er_2O_3=12.5%, Eu_2O_3=12.5%, Dy_2O_3=9–10%, FeO=45–46%, SO_2 и SiO_2=~1% (содержания Dy_2O_3 и FeO определены с повышенной погрешностью вследствие наложения линий $K_\alpha Fe$ и

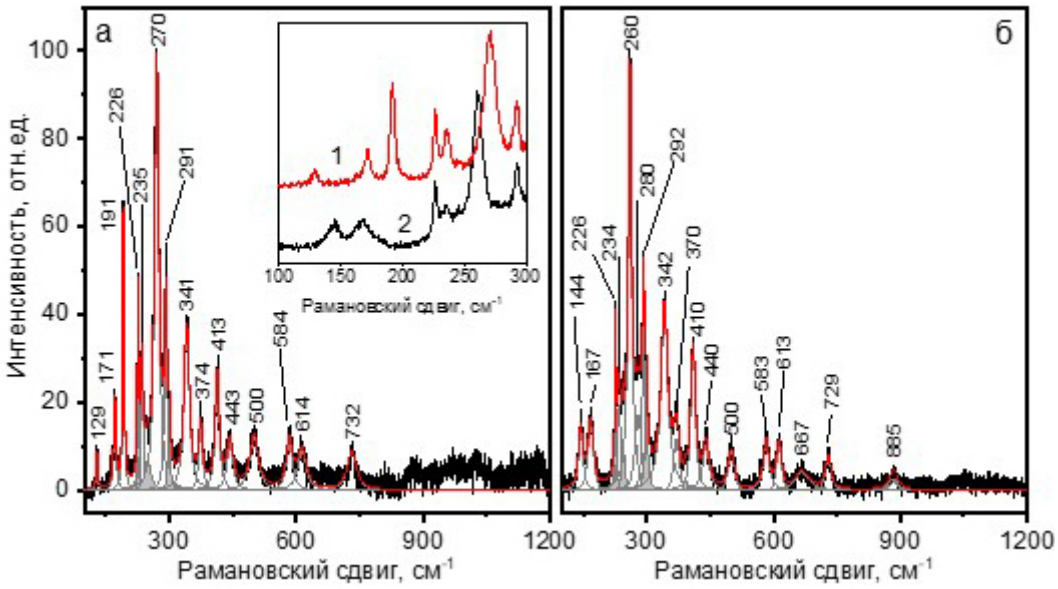


Рис. 3. Обзорные рамановские спектры образцов Y1201 (а) и Ln1201 (б). Числа – положения колебательных мод; на врезке – сопоставление спектров Y1201 (1) и Ln1201 (2) в низкочастотном диапазоне

$L_{\alpha}Dy$), кристаллохимические формулы: $Y_{0.63}Gd_{0.63}Er_{0.43}Eu_{0.64}Dy_{0.48}Fe_5O_{12}$ и $Y_{0.58}Gd_{0.60}Er_{0.42}Eu_{0.61}Dy_{0.43}Fe_5O_{12}$, соответственно.

Термические характеристики (термический анализатор NETZSCH STA 449 F5 Jupiter; T=20–1300 °C). В интервале температур 30–430 °C фиксируются незначительные потери массы, по-видимому, связанные с испарением адсорбционной и кристаллической воды, составляющие для большинства образцов (Ln1201, Y1201 и Ln1202) ~0.30%; для образца Y1202 потери выше ~0.90%, что косвенно свидетельствует о более высокой пористости последнего. Потери массы образцов происходят в две стадии, что отчетливо фиксируется на кривых ДТГ и ДТА в виде эндотермических реакций с минимумами при ~100 и ~290 °C; при дальнейшем нагревании практически до 1300 °C потерь массы и термических эффектов не наблюдается.

Рамановская и термобарорамановская in situ спектроскопия (спектрометр Horiba LabRam HR800 Evolution с микроскопом Olympus BX-FM, возбуждение He-Ne лазер, длина волны 633 нм; термоприставка Linkam TSM 600; ячейка высокого давления Evolution Diacell μScopeDAC-HT). При 300 K на спектрах уверенно регистрируется 17 мод для проб Y1201 (Y1202) и 21 мода для Ln1201 (Ln1202) (рис. 3); основное отличие спектра многокомпонентного граната от однокомпонентного фиксируется в низкочастотном диапазоне 50–200 $см^{-1}$. Согласно структурным данным [https://www.cryst.ehu.es/rep/sam.html] для граната состава $Y_3Fe_5O_{12}$ характерно 25 колебательных мод ($Г=3A_{1g}+8E_g+14T_{2g}$); моды в низкочастотном диапазоне сопоставляются с T_{2g}-колебаниями, связанными со смещениями полиэдров FeO_4 и YO_8. Представляется, что различие много- и однокомпонентного гранатов обусловлено искажением FeO_4-тетраэдров вследствие замещения Y→Ln с различающимся ионными радиусами. Согласно [Dabrova et al., 2021] по данным мессбауэровской спектроскопии также фиксируется искаженный характер решетки многокомпонентного граната; электропроводность многокомпонентных гранатов при температурах до 600 °C значительно ниже таковой у однокомпонентных $Y_3Fe_5O_{12}$ и $Ln_3Fe_5O_{12}$ вследствие влияния ионов Fe^{3+} в искаженных полиэдрах. Эти особенности многокомпонентных соединений стимулируют интерес для их дальнейшего исследования.

На основе данных рамановской *in situ* спектроскопии в работе рассмотрены вопросы динамики решетки многокомпонентных гранатов Ln1201 (Ln1202) при высоких pT-параметрах.

Результаты получены в ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН в рамках госзадания № 123011800012-9, дооснащение ЦКП поддержано Минобрнауки РФ, соглашение № 075-15-2021-680.

ЛИТЕРАТУРА

1. Куликова Н.С. Синтез и исследование арсената и арсенат-фосфатов со структурой граната // Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием): тезисы докладов (Нижний Новгород, 19–21 апреля 2022 г.). Нижний Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2022. С. 189.

2. Dabrova J., Cieslak J., Zajusz M., Mozdzierz M., Berent K., Mikuła A., Stępien A., Swierczek K. Structure and transport properties of the novel $(Dy,Er,Gd,Ho,Y)_3Fe_5O_{12}$ and $(Dy,Gd,Ho,Sm,Y)_3Fe_5O_{12}$ high entropy garnets // Journal of the European Ceramic Society. 2021. V. 41(6). P. 3844–3849.
3. Ma Y.-M., Chen H.-Y., Li X.-F., Gao L.-L., Cui Q.-L. and Zou G.-T. Raman and X-Ray investigation of Pyrope Garnet $(Mg_{0.76}Fe_{0.14}Ca_{0.10})_3Al_2Si_3O_{12}$ under high pressure // Chinese Physics Letters. 2007. V. 24(5). P. 1180.
4. Saidi M., Kadkhodayan H. Novel electromagnetic waves absorbing nanocomposite based on polyurethane matrix containing $Y_3Fe_5O_{12}$, $La_{1.8}Sr_{0.2}Ni_{1-x}Co_xO_4$-$CaCu_3Ti_{4-x}Nb_xO_{12}$ and polyaniline: Performance investigation an optimization // Advanced Powder Technology. 2021. V. 32(7). P. 2137–2147.
5. Tang H., Zhang X., Cheng L., Xie J., Yu X., Mi X., Liu Q. Broadband emission of $Lu_3Mg_2GaSi_2O_{12}$: Ce^{3+}, Sm^{3+} phosphors and their potential application for w-LEDs // Ceramic International. 2021. V. 47(18). P. 26410–26420.
6. Trif L., Molnár-Vörös N., Tolnai G., Sajó I.E., Mészáros S., Kálmán E. Preparation and characterization of nanostructured ferrite materials by a nitrate-citrate self-combustion sol–gel synthesis. In: Materials Science Forum. 2008. V. 589. P. 167–172.
7. Wei Z., Cuijing G., Rongjin J., Caixiang F., Yanwei Z. Low-temperature synthesis and microstructure-property study of single-phase yttrium iron garnet (YIG) nanocrystals via a rapid chemical coprecipitation // Materials Chemistry and Physics. 2011. V. 125(3). P. 646–651.

КРИСТАЛЛОХИМИЯ ПРИРОДНЫХ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ С ХЛОРОМ В КАЧЕСТВЕ МЕЖСЛОЕВОГО АНИОНА

Житова Е.С.[1], Пеков И.В.[2], Чуканов Н.В.[3], Кривовичев С.В.[4, 5], Золотарев А.А.[4]

[1]Институт Вулканологии и Сейсмологии ДВО РАН, Петропавлоск-Камчатский, Россия, zhitova_es@mail.ru
[2]Московский Государственный Университет, Москва, Россия
[3]ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия
[4]Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург, Россия
[5]ФИЦ Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) – важный класс промышленных материалов с каталитическими, ионообменными, фармацевтическими и огнезащитными свойствами. Структурный мотив СДГ образован чередующимися металл-гидроксильными слоями $[M^{2+},M^{3+}(OH)_2]$, несущими положительный заряд, и отрицательно заряженными межслоевыми компонентами, представленными анионной группой и, как правило, молекулами воды. Металл-гидроксильные слои и межслоевая «начинка» связаны водородными связями. В промышленности используются синтетические порошковатые материалы, тонкодисперсность которых предопределила тот факт, что кристаллические структуры многих СДГ по сей день не изучены экспериментально. При этом минералы, которые нередко встречаются в виде крупных кристаллов, могут быть изоструктурны промышленно используемым соединениям [Mills et al., 2012].

Нами выполнено определение кристаллической структуры природного СДГ – айоваита $Mg_6Fe^{III}_2(OH)_{16}Cl_2\cdot 4H_2O$ из Талнахского месторождения сульфидных медно-никелевых руд (Норильский район, Красноярский край) с использованием данных монокристальной рентгеновской дифракции. Для минерала также проводились определение химического состава электронно-зондовым методом, анализ колебательных спектров и порошковой рентгенограммы. Кристаллическая структура айоваита ранее определялась [Allmann, Donnay, 1969; Braithwaite et al., 1994], но не все позиции межслоевых компонент были установлены, что требовало повторного структурного определения и анализа, выполненного в данной работе.

Айоваит кристаллизуется в пространственной группе *R*-3*m*, параметры элементарной ячейки: $a = 3.1077(9)$, $c = 23.885(13)$ Å, $V = 199.78(16)$ Å^3, $Z = 3/8$. Определено, что кристаллическая структура айоваита состоит из металл-гидроксильных слоев $[(Mg,Fe)(OH)_2]^{0.25+}$, в которых соотношение M^{2+}:M^{3+} ~ 3:1 (координата в направлении чередования слоев $z = 0$); Mg и Fe разупорядочены – занимают одну позицию с заселенностью $Mg_{0.75}Fe_{0.25}$; катионы Mg и Fe^{III} могут быть организованы в металл-гидроксильном слое с позиций ближнего порядка. Атомы Cl и относящиеся к межслоевым молекулам H_2O атомы O расположены в межслоевом пространстве на уровне координаты $z = 1/6$. Их позиции малозаселенные и статистически разупорядоченные. Если рассматривать межслоевое пространство как состоящее из тригональных призм, образованных нижним и верхним атомами H соседних металл-гидроксильных слоев, согласно подходу А.С. Букина и В.А. Дрица [Bookin, Drits, 1993], то позиции Cl разупорядочены вокруг геометрических центров таких призм, тогда как позиции атомов O молекул H_2O разупорядочены вокруг их ребер. Позиции атомов Cl для минералов группы гидроталькита с хлором в качестве межслоевого аниона определены нами впервые. Минерал встречен только в виде 3*R* политипа.

При сравнении кристаллической структуры айоваита с ранее структурно изученными нами природными СДГ с хлором в качестве основного аниона – хлормагалюминитом $Mg_4Al_2(OH)_{12}Cl_2\cdot 3H_2O$ [Zhitova et al., 2018] и дрицитом $Al_4Li_2(OH)_{12}Cl_2\cdot 3H_2O$ [Zhitova et al., 2019] – установлена идентичная топология межслоевого пространства с атомами Cl, разупорядоченными вокруг центра призмы, и атомами O молекул воды – вокруг ребра призмы. При этом обнаруживаются и отличия. Так, для хлормагалюминита и дрицита характерно упорядочение катионов Mg и Al (хлормагалюминит), Al и Li (дрицит) согласно сверхструктуре $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ в металл-гидроксильном слое. По-видимому, это и вызывает тонкие различия в распределении межслоевых компонентов. Так, для хлормагалюминита и дрицита характерно соответствие между суммарной заселенностью позиций Cl и его общим содержанием (согласно химической формуле), для айоваита же заселенность межслоевых позиций смешанная: ~ 30% Cl локализовано в позиции O межслоевых молекул H_2O, то есть организация межслоевого пространства у него более разупорядоченная, несмотря на топологическое сходство с

глиноземистыми СДГ. Выдержанность стехиометрии Cl:(H_2O) не может быть объяснена с позиций дальнего порядка в распределении Cl^- и $(H_2O)^0$, поскольку он не зарегистрирован. Анализ распределения валентных усилий позволяет предположить, что стехиометрия межслоевых компонентов, то есть Cl:(H_2O) = 1:2 определяется валентной недосыщенностью анионов Cl^- за счет водородных связей Cl···H между металл-гидроксильным слоем и межслоевым анионом. Соответственно, требуется формирование связи Cl···H с атомами водорода межслоевых молекул H_2O.

Наиболее ярко отличия айоваита (d_{003} ~ 8.03 Å) от хлормагалюминита и дрицита (d_{002} ~ 7.70 Å) проявлены в величине межслоевого расстояния (d_{00n}), что может быть использовано в качестве идентификационного критерия для СДГ с межслоевым хлором и разными соотношениями M^{2+}:M^{3+}, то есть Cl-содержащих членов групп квинтинита ($M^{2+}_2M^{3+}$-Cl) и гидротальката ($M^{2+}_3M^{3+}$-Cl), а также их синтетических аналогов. Анализ наших и литературных данных показывает, что корреляция между соотношением M^{2+}:M^{3+} (или зарядом металл-гидроксильного слоя) и величиной межслоевого пространства для СДГ с хлором в качестве межслоевого аниона имеет линейный характер.

Исследование выполнено с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Геомодель». Образцы минералов были предоставлены из частных коллекций и коллекции Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН. Финансовая поддержка исследования кристаллической структуры айоваита выполнена в рамках проекта РНФ № 22-77-10036.

ЛИТЕРАТУРА

1. Allmann R., Donnay J.D.H. About the structure of iowaite // Am. Min. 1969. V. 54(608). P. 296–299.
2. Bookin A.S., Drits V.A. Polytype diversity of the hydrotalcite-like minerals I. Possible polytypes and their diffraction features // Clays Clay Miner. 1993. V. 41. P. 551–557.
3. Braithwaite R.S.W., Dunn P.J., Pritchard R.G., Paar W.H. Iowaite, a re-investigation // Mineral. Mag. 1994. V. 58. P. 79–85.
4. Mills S.J., Christy A.G., Génin J.M., Kameda T., Colombo F. Nomenclature of the hydrotalcite supergroup: natural layered double hydroxides // Mineral. Mag. 2012. V. 76(5). P. 1289–1336.
5. Zhitova E.S., Krivovichev S.V., Pekov I.V., Yapaskurt V.O. Crystal chemistry of chlormagaluminite, $Mg_4Al_2(OH)_{12}Cl_2(H_2O)_2$, a natural layered double hydroxide // Minerals. 2019. V. 9(4). P. 221.
6. Zhitova E.S., Pekov I.V., Chaikovskiy I.I., Chirkova E.P., Yapaskurt V.O., Bychkova Ya.V., Belakovskiy D.I., Chukanov N.V., Zubkova N.V., Krivovichev S.V., Bocharov V.N. Dritsite, $Li_2Al_4(OH)_{12}Cl_2{\cdot}3H_2O$, a new gibbsite-based hydrotalcite supergroup mineral // Minerals. 2019. V. 9(8). P. 492.

ОЛИВИНЫ ИЗ УЛЬТРАОСНОВНЫХ ПОРОД КОНТОЗЕРСКОГО КОМПЛЕКСА (КОЛЬСКИЙ П-ОВ, РОССИЯ)

Забавчик Н.И., Пахомовский Я.А., Михайлова Ю.А.

Геологический Институт ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, Россия, n.zabavchik@ksc.ru

Введение. Группа оливина объединяет островные силикаты с общей формулой M_2SiO_4 (где M = Fe^{2+}, Mg, Mn, Ca, Ni). Кристаллическая структура этих минералов состоит из изолированных кремнекислородных тетраэдров и двух неэквивалентных катионных позиций, *M*(1) и *M*(2), связывающих их [Буланов, Сизых, 2005]. В группу оливина в настоящее время входит девять минералов, но наиболее широко распространены в природе члены ряда форстерит Mg_2SiO_4 – фаялит $Fe^{2+}{}_2SiO_4$, и под названием «оливины» обычно подразумеваются минералы состава $(Mg, Fe^{2+})_2SiO_4$. Оливины – минералы высоких температур и давлений, т.е. больших глубин. Они распространены в мантийных, магматических, высокотемпературных метаморфических и метасоматических породах. При магматической кристаллизации относительно более ранние оливины богаты форстеритом по сравнению с более поздними или с оливинами основных и кислых пород, где состав может быть почти фаялитовый [Булах, 1989]. Несмотря на несложный минеральный состав, оливины и примеси в них несут ценную информацию об условиях формирования пород, широко используются в петрологии и являются геотермометрами [Putirka et al., 2007; Putirka, 2008; Beattie, 1993; Sisson, Groove, 1993; Helz, Thornber, 1987]. Контозерский комплекс располагается на северо-востоке Кольского полуострова среди архейских гнейсов Кольской серии и представляет собой палеовулкан, состоящий из трех толщ (снизу вверх): терригенно-вулканогенной (ультраосновные породы и их туфы), вулканогенной (мелилититы, нефелиниты) и карбонатитовой. Объект является одним из самых труднодоступных для исследования, поэтому сведений о нем немного. В процессе его эволюции были проявлены интрузивная, вулканическая и метасоматическая деятельность. Изучение породообразующего оливина в силикатных породах этого комплекса позволит получить новые данные о формировании комплекса.

Рис. 1. Общий вид образца лампрофира

Материалы и методы. Для нашего исследования мы изучили пять образцов оливинсодержащих ультраосновных пород из Контозерского комплекса. Анализ химического состава минералов выполнен на электронном микроскопе LEO-1450 AZtechLive Advanced Ultim Max 100 (Oxford Instruments, UK) в ГИ КНЦ РАН. Расчет формул оливина, содержания миналов, а также расчет температур кристаллизации выполнен в программе MagMin_PT [Gündüz, Asan, 2023].

Результаты. Ультраосновные породы, содержащие оливин, представлены лампрофирами (рис. 1). В исследованных образцах оливин наблюдается в виде идиоморфных зерен (0.5–4 мм в поперечнике), погруженных в мелкозернистую массу, состоящую из диопсида, кальцита, магнетита и хромита. В некоторых образцах оливин содержит микроскопические ламелли магнетита и хромшпинелида – это объясняется процессом распада твердого раствора, что характерно для минералов группы оливина [Рябов, 1992]. По химическому составу (табл. 1) минерал достаточно однороден (Fo_{86-90}), присутствуют примеси Mn, Cr, Ni и Ca. Очень важным наблюдением стало присутствие зонального форстерита (рис. 2). Минералам группы оливина присуща зональность, однако это достаточно редкое явление и наиболее ярко оно проявлено в метеоритах [Irving et al., 2004]. Двигаясь от центра зерна оливина к периферии, изменяется соотношение магния и железа. В центре зерна содержание магния и железа составляет 1.78 ф.е. и 0.19 ф.е., соответственно, а в краевой зоне 1.67 и 0.28 соответственно. Концентрация NiO коррелирует с Mg: его количество так же уменьшается к краю зерна (от 0.42 до 0.28 мас. %), а содержание CaO – напротив, увеличивается (от 0.20 до 1.11 мас. %).

Оливин изученных образцах подвергся интенсивным вторичным изменениям. Установлено 2 этапа

Таблица 1. Химический состав форстерита из ультраосновных пород Контозерского комплекса (мас. %)

Комп.	Образец					Комп.	30/1				28/2
	30/1				28/2		Коэффициенты в формуле O=4				
SiO_2	41.42	40.14	40.98	40.02	39.77	Si	1.01	1.01	1.01	1.01	1.00
FeO	7.82	14.83	9.08	13.16	14.28	Fe^{2+}	0.16	0.31	0.19	0.28	0.30
MnO	0.13	0.31	0.11	0.24	0.32	Mn	–	0.01	–	0.01	0.01
MgO	49.48	44.04	48.56	44.62	43.95	Mg	1.80	1.64	1.78	1.67	1.65
CaO	0.32	0.94	0.20	1.11	0.96	Ca	0.01	0.02	0.01	0.03	0.03
NiO	0.42	0.23	0.42	0.28	0.32	Ni	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Cr_2O_3	0.08	н.у.о.	0.06	н.у.о.	н.у.о.	Cr	0.02	–	–	–	–
Сумма	99.67	100.50	99.40	99.44	99.61	**Сумма**	2.98	2.99	2.98	2.99	2.99
						Fo	91.7	83.8	90.4	85.6	84.3
						Fa	8.1	15.8	9.5	14.2	15.4

*н.у.о. – ниже уровня определения; Fo = Mg_2SiO_4; Fa = $Fe^{2+}{}_2SiO_4$

замещений оливина: серпентинизация и карбонатизация. На первом этапе процесс замещения протекает с участием H_2O и проявлен в частичном заполнении серпентином трещин в оливине, а также в появлении серпентиновых кайм (рис. 3). Карбонатизация оливина протекала более интенсивно: произошло полное замещение доломитом, хотя форма кристалла оливина сохранена (рис. 4).

Обсуждение и выводы. Форстерит в породах Контозерского комплекса представлен в ограниченном объеме в ультраосновных породах – лампрофирах. Исследование было направлено на изучение морфологии, химического состава и вторичных изменений оливина. Обнаружено присутствие в лампрофирах зонального форстерита, что встречается довольно редко. В интрузивных породах зональность проявляется нечасто, поскольку протекающие при субсолидусных температурах диффузионные процессы, как правило, нивелируют возникшие при образовании минералов неоднородности в их составе [Криволуцкая и др., 2009]. Зональность оливина из Контозерского комплекса объясняется быстрым охлаждением расплава, при котором центральная и краевая части зерна не успели выровнять химический состав. Причин такого быстрого охлажде-

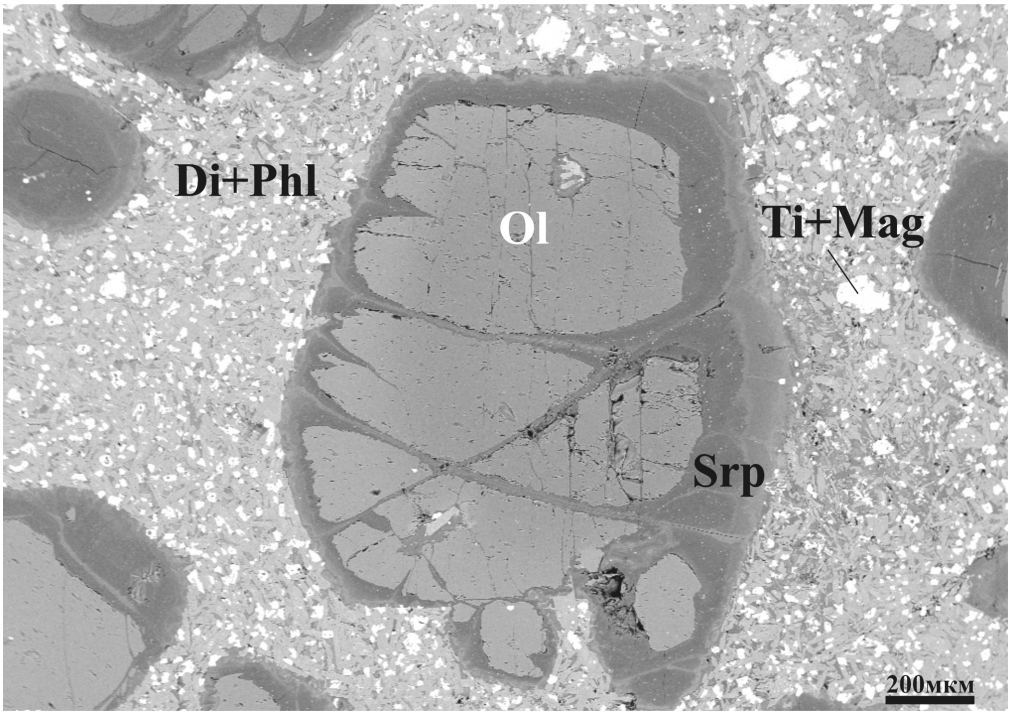


Рис. 2. Зональный оливин из лампрофира. BSE-изображение. Ol – оливин; Di – диопсид; Phl – флогопит; Ti-Mag – титаномагнетит; Srp – серпентин

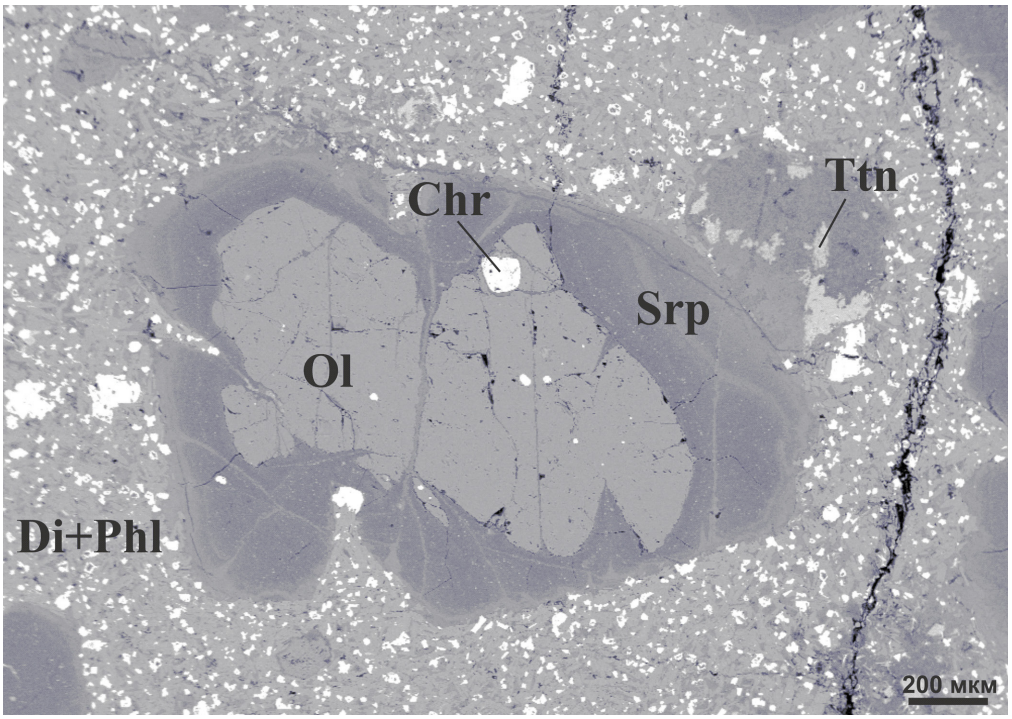


Рис. 3. Псевдоморфоза серпентина по оливину. BSE-изображение. Ttn – титанит; Chr – хромит

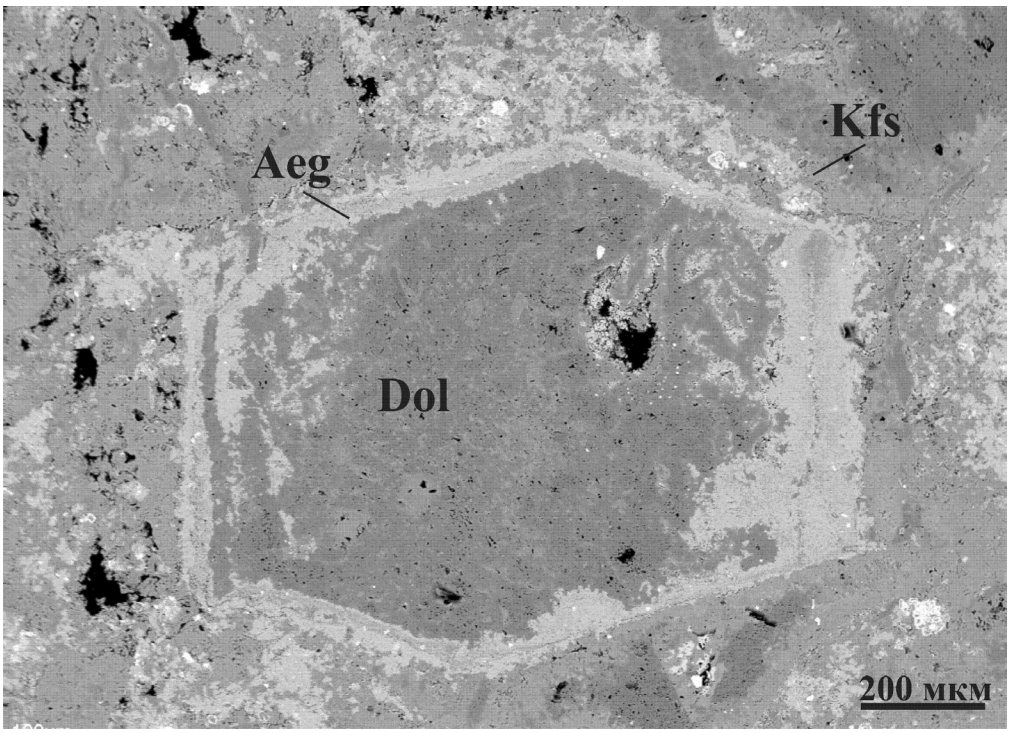


Рис. 4. Полное замещение зерна оливина доломитом. BSE-изображение. Dol – доломит; Kfs – калиевый полевой шпат; Aeg – эгирин

ния может быть несколько. Расплав мог внедряться и кристаллизоваться в водной обстановке [Сапрыкина, 1978]. Возможность подобных условий формирования пород подтверждается наличием в разрезе Контозерского комплекса осадочных пород, в том числе алевритов с характерными следами ряби на поверхности. Кроме того, магма ультраосновного состава могла внедряться в холодные вмещающие породы, тем самым увеличивая скорость остывания.

Используя программу MagMin_PT мы оценили температурный интервал кристаллизации оливина с использованием разных геотермометров: 1160–1526 °C

(при P=1 ГПа). Полученный широкий разброс температур связан, видимо, с неполным уравновешиванием состава оливина и состава расплава, из которого он кристаллизовался. Это результат очень быстрого остывания расплава.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ № 21-47-09010.

ЛИТЕРАТУРА

1. Буланов В.А., Сизых А.И. Кристаллохимизм породообразующих минералов: Учеб. пос. Иркутск: Иркут. Ун-т, 2005. 220 с.
2. Булах А.Г. Минералогия: учебник для студ. учреждений высш. проф. образования. М.: Академия, 2011. 288 с.
3. Криволуцкая Н.А., Соболев А.В., Кузьмин Д.В., Свирская Н.М. Уникальные зональные оливины из ультрабазит-базитового массива норильского района // Доклады Российской Академии наук. 2009. Т. 429. №4. С. 518–522.
4. Рябов В.В. Оливины сибирских траппов как показатели петрогенезиса и рудообразования. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1992. 117 с.
5. Сапрыкина Л. Г. Отчет о поисковых работах на апатит и бурение опорной скважины в Контозерской впадине в 1970–1977 гг. Апатиты, 1978. 233 с.
6. Beattie P. Olivine-melt and orthopyroxene-melt equilibria // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1993. V. 115. P. 103–111.
7. Gündüz M., Asan K. MagMin_PT: An Excel-based mineral classification and geothermobarometry program for magmatic rocks // Mineralogical Magazine 2023. V. 87. P. 1–9.
8. Helz R.T., Thornber C.R. Geothermometry of Kilauea Iki lava lake, Hawaii // Bulletin of Volcanology. 1987. V. 49. P. 651–668.
9. Irving A.J., Bunch T.E., Kuehner S.M., Wittke J.H. Petrology of primitive olivine-orthopyroxene-phyric shergottites NWA 2046 and NWA 1195: Analogies with terrestrial boninites and implications for partial melting of hydrous Martian mantle // Lunar and Planet. Sci. 2004. V. 35. P. 1444.
10. Putirka K.D. Thermometers and barometers for volcanic systems // Reviews in Mineralogy & Geochemistry "Minerals, Inclusions and Volcanic Processes". 2008. V. 69. P. 61–120.
11. Putirka K.D., Perfit M., Ryerson F.J. and Jackson M.G. Ambient and excess mantle temperatures, olivine thermometry, and active vs. passive upwelling // Chemical Geology. 2007. V. 241. P. 177–206.
12. Sisson T.W. and Grove T.L. Temperatures and H_2O contents of low-MgO high-alumina basalts // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1993. V. 113. P. 167–184.

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ КРЕМНЕЗЕМА В ИМПАКТНОЙ СТРУКТУРЕ ЯНИСЪЯРВИ (КАРЕЛИЯ)

Замятина Д.А., Замятин Д.А., Михалевский Г.Б., Чебыкин Н.С.

Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия, d.zamyatina@gmail.com

Введение

Изучение полиморфных модификаций кремнезема в импактитах имеет значение для выяснения P-T условий образования пород. Кварц переходит в тридимит и кристобалит при температуре 380–1470 °C, в коэсит и стишовит при давлении более 3.5 ГПа [Heaney et al., 2018]. В импактных структурах чаще встречается кристобалит [Osinski, 2004; Ferrière et al., 2009; Trepmann et al., 2020], тогда как тридимит был обнаружен только на Попигайской структуре [Whitehead et al., 2002] и в Чесапикском ударном кратере [Jackson et al., 2011].

В работе представлено исследование сосуществующих кварца, кристобалита и тридимита со следами стишовита и коэсита импактной структуры Янисъярви.

Методы исследования и объекты

Импактная структура Янисъярви расположена в 25 км к северу от Ладожского озера (Карелия, Россия). Диаметр кратера составляет 14 км. Целевые породы сложены нижнепротерозойскими кварц-биотитовыми сланцами ладожской серии [Masaitis, 1999]. На островах, расположенных в центре озера и на западном мысе (мыс Леппиниеми), вскрываются импактиты, представленные ударно-расплавными породами и зювитами. Исследована импактно-расплавная порода (Jl-07) с мыса Леппиниеми.

Оптическую микроскопию проводили на микроскопе Olympus BX-51. Для измерения химического состава минеральных фаз использовали электронно-зондовый микроанализатор Cameca SX100. Данные дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD) были получены с использованием сканирующего электронного микроскопа (SEM) TESCAN MIRA LMS.

Результаты и обсуждение

Импактит состоит из санидина, тридимита, кордиерита, кристобалита, кварца, альбита, ильменита, ферригидрита и титанита. Кристобалит и тридимит кристаллизовались совместно с санидином в виде изометричных зерен неправильной формы. Тридимит также образует зерна с игольчатыми и пластинчатыми сечениями, которые встречаются среди стекла или санидина. Кварц повторяет форму тридимита и кристобалита, образуя параморфозы по ним. В кварце присутствуют поры и микровключения других минералов. Кристобалит и тридимит содержат до 3.21 мас. % Al_2O_3, 0.72 мас. % FeO, 1.08 мас. % K_2O, 0.52 мас. % Na_2O, 0.19 мас. % CaO, 0.14 мас. % TiO_2. Кварц содержит до 1.62 мас. % Al_2O_3, 0.92 мас. % FeO, 0.42 мас. % K_2O, 0.25 мас. % Na_2O, 0.20 мас. % CaO, 0.30 мас. % MgO. Коэсит и стишовит обнаружены по соответствующим пикам (521 $см^{-1}$ – коэсит, 751 $см^{-1}$ – стишовит) на рамановских спектрах тридимита. Зерна тридимита с коэситом и стишовитом плохо раскристаллизованы по данным рентгеновской дифракции. Предположительно, они представлены смесью тридимита, аморфного кремнезема и стишовита/коэсита.

Полиморфы кремнезема в импактно-расплавных породах структуры Янисъярви представлены тридимитом, кристобалитом, кварцем, следами стишовита и коэсита. Во время ударного сжатия температуры были достаточно высокими, чтобы расплавить кварц. В горячих точках из расплава местами кристаллизовались коэсит и стишовит. При падении давления и поддержании высоких температур (более 900 °C) коэсит и стишовит преобразовались в тридимит. При быстрой закалке фазовый переход завершился не полностью, и образовалась смесь тридимита с аморфным кремнеземом и стишовитом/коэситом. Появление следов стишовита в тридимите указывает на ударное состояние между началом (12–14 ГПа) и завершением (30–40 ГПа) фазового перехода, когда образуется смесь низкобарических и высокобарических полиморфов кремнезема, например: кварц + аморфизированный кварц + стишовит [Stöffler, Langenhorst, 1994]. Далее основными фазами кремнезема, кристаллизующимися из расплава, были кристобалит и тридимит. Предполагается, что первым кристаллизовался кристобалит, а тридимит, вероятно, появился на месте кристобалита [Dapiaggi et al., 2015]. Кристобалит и тридимит переходят в низкотемпературные модификации после снижения температуры ниже 270 °C. Поскольку температура и скорость β→α-перехода кристобалита зависят от размера, структуры и состава кристалла [Damby et al., 2014], предполагается, что переход не происходит одновременно. Медленное охлаждение и низкое содержание воды способствуют переходу кристобалита и тридимита в кварц.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № АААА-А19-119071090011-6. Работа выполнена в ЦКП «Геоаналитик».

ЛИТЕРАТУРА

1. Damby D.E., Llewellin E.W., Horwell C.J., Williamson B.J., Najorka J., Cressey G., Carpenter M. The α–β phase transition in volcanic cristobalite // J. Appl. Crystallogr. 2014. V. 47. P. 1205–1215.
2. Dapiaggi M., Pagliari L., Pavese A., Sciascia L., Merli M., Francescon F. The formation of silica high temperature polymorphs from quartz: Influence of grain size and mineralising agents // J. Eur. Ceram. Soc. 2015. V. 35. P. 4547–4555.
3. Ferrière L., Koeberl C., Reimold W.U. Characterisation of ballen quartz and cristobalite in impact breccias: New observations and constraints on ballen formation // Eur. J. Mineral. 2009. V. 21. P. 203–217.
4. Heaney P.J., Prewitt C.T., Gibbs G.V. (Eds.). Reviews in Mineralogy. V. 29. Silica: physical behavior, geochemistry, and materials applications. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2018. 605 p.
5. Jackson J.C., Horton Jr. J.W., Chou I.M., Belkin H.E. Monoclinic tridymite in clast-rich impact melt rock from the Chesapeake Bay impact structure // Am Min. 2011. V. 96(1). P. 81–88.
6. Masaitis V.L. Impact structures of the northeast of Eurasia: The territories of Russia and neighboring countries // Meteorit. Planet. Sci. 1999. V. 34. P. 691–711.
7. Osinski G.R. Impact melt rocks from the Ries impact structure, Germany: An origin as impact melt flows? // Earth Planet. Sci. Lett. 2004. V. 226. P. 529–543.
8. Stöffler D., Langenhorst F. Shock metamorphism of quartz in nature and experiment: I. Basic observation and theory // Meteoritics. 1994. V. 29. P. 155–181.
9. Trepmann C.A., Dellefant F., Kaliwoda M., Hess K.U., Schmahl W.W., Hölzl S. Quartz and cristobalite ballen in impact melt rocks from the Ries impact structure, Germany, formed by dehydration of shock-generated amorphous phases // Meteorit. Planet. Sci. 2020. V. 55. P. 2360–2374.
10. Whitehead J., Grieve R.A.F., Spray J.G. Mineralogy and petrology of melt rocks from the Popigai impact structure, Siberia // Meteorit. Planet. Sci. 2002. V. 37. P. 623–647.

О РОЛИ СТОЛКНОВИТЕЛЬНЫХ СОБЫТИЙ В ФОРМИРОВАНИИ СУБЛИМАЦИОННО-ПЫЛЕВОЙ АКТИВНОСТИ АСТЕРОИДОВ

Золотарёв Р.В., Шустов Б.М.

Институт астрономии РАН, Москва, Россия, rv_zolotarev@mail.ru

В соответствии с общепринятыми представлениями, астероиды и кометы (ядра комет) рассматриваются как разные классы объектов, однако в последние годы всё чаще находятся объекты, которые формально можно причислить к астероидам, но при этом у них есть признаки активности (наличие пылевой экзосферы). Таких объектов известно несколько десятков, в основном они располагаются в Главном поясе астероидов (ГПА), а для их обозначения стали использовать термин «активные астероиды» [Jewitt, Hsieh, 2022]. Причинами возникновения такой активности для астероидов примитивных типов может быть выброс пыли в результате столкновения («столкновительный» механизм), а также сублимация льдов, приводящая к выбросу пыли («кометный» механизм). О работе последнего механизма может говорить то, что для некоторых астероидов удалось зафиксировать активность вблизи перигелия [Busarev et al., 2021]. Однако, необходимо отметить, что для активации этого механизма нужно, чтобы подповерхностные слои льда были вскрыты от внешнего слоя, например, в результате столкновения.

В данной работе рассматриваются оба механизма, проводится оценка частоты и эффективности столкновений астероидов в ГПА. Для этого используются распределения астероидов ГПА по скоростям сближений и размерам. Комбинируя эти распределения с оценкой вероятности столкновения, построенной в [Cibulková et al., 2014], можно получить вероятность достаточно мощных столкновений, которые могут привести к выбросу достаточного количества пыли для формирования пылевой экзосферы в случае «столкновительного» механизма, или же вскрыть достаточную площадь льдосодержащих слоёв, обеспечивающую активацию «кометного» механизма.

В работе показано, что частота столкновений астероидов-ударников с энергией, достаточной для выброса значительного количества пыли, с крупными (более 100 м в диаметре) астероидами ГПА составляет до 2 год$^{-1}$ (для всего набора таких астероидов). При характерном времени проявления пылевой активности 0.01 года можно ожидать, что в любой момент времени несколько из крупных астероидов ГПА могут проявлять активность за счёт «столкновительного» механизма. Для вскрытия льдосодержащих слоёв и обеспечения «кометного» механизма необходима большая энергия столкновения. Такие столкновения более редки, однако участки с вскрытым льдом могут существовать значительно более долго. Всплески солнечной активности и нагрев при прохождении астероида по перигелийному участку орбиты могут обеспечить наблюдаемую частоту проявлений сублимационной активности крупных астероидов ГПА примитивных типов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Busarev V.V., Petrova E.V., Irsmambetova T.R., Shcherbina M.P., Barabanov S.I. Simultaneous sublimation activity of primitive asteroids including (24) Themis and (449) Hamburga: Spectral signs of an exosphere and the solar activity impact// Icarus. 2021. V. 369. P. 114634.
2. Cibulková H., Brož M., Benavidez P.G. A six-part collisional model of the main asteroid belt// Icarus. 2014. V. 241. P. 358–372.
3. Jewitt D., Hsieh H.H. The Asteroid-Comet Continuum // arXiv e-prints. 2022. arXiv:2203.01397

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ АТМОСФЕРНОЙ ТРАЕКТОРИИ СТУПЕНИ РАКЕТЫ-НОСИТЕЛЯ «CZ-4B R/B» В УСЛОВИЯХ ДЕФИЦИТА ЭМПИРИЧЕСКИХ ДАННЫХ

Иванов К.И., Комарова Е.С., Язев С.А.

Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия, ivorypalace@gmail.com

16 февраля 2023 г около 19:30 UT в небе над Иркутской областью был зафиксирован яркий болид. Специфический характер явления, включающий низкую угловую скорость, значительную степень фрагментации, нехарактерное направление движения и длительное время полёта прямо свидетельствовал в пользу антропогенного происхождения родительского тела, однако известные официальные источники не предоставили никакой информации на момент регистрации события. Траектория болида пролегала вблизи густонаселённых районов области, включая такие города, как Иркутск, Ангарск, Усолье-Сибирское, Байкальск и Улан-Удэ: данное обстоятельство обусловило значительное число свидетелей, вызвало определённый резонанс в информационном пространстве и привлекло внимание научного сообщества.

В число заинтересованных лиц вошли сотрудники Астрономической обсерватории и НИИ прикладной физики Иркутского государственного университета, реализующие проект базисных видеонаблюдений метеоров «SkyLine» в Тункинской долине (Республика Бурятия) [Иванов, Комарова, 2016; Комарова, Иванов, 2021]. Из четырёх детекторов комплекса, расположенных на территории Саянской солнечной обсерватории и предварительно удачно ориентированных относительно предполагаемой траектории болида, лишь один перешёл в режим записи ввиду малой угловой скорости тела. При этом детекторы корреспондирующего пункта, удалённого на расстояние около 150 км, не были задействованы вовсе по причине их обратной ориентации. В условиях возникшего дефицита наблюдательных данных было принято решение о привлечении свидетельских показаний, а также организована кампания по сбору видеозаписей очевидцев, большинство из которых имели низкую информативность и не могли быть использованы в качестве источника значимой информации. Наиболее полезным оказался видеофрагмент, снятый на окраине г. Усолье-Сибирское, содержащий элементы окружающей обстановки и запечатлевший явление практически в зените на участке траектории, соответствующем направлению детектора «SkyLine», что позволило сформировать стереопару, необходимую для дальнейшего анализа (рис. 1).

Несмотря на то, что полученная информация не является достаточной для однозначного определения параметров траектории, локализация последней в кадре (рис. 1 B) при известной ориентации детектора позволяет определить семейство прямых, параллельных искомой траектории и лежащих на различной высоте. По результатам моделирования

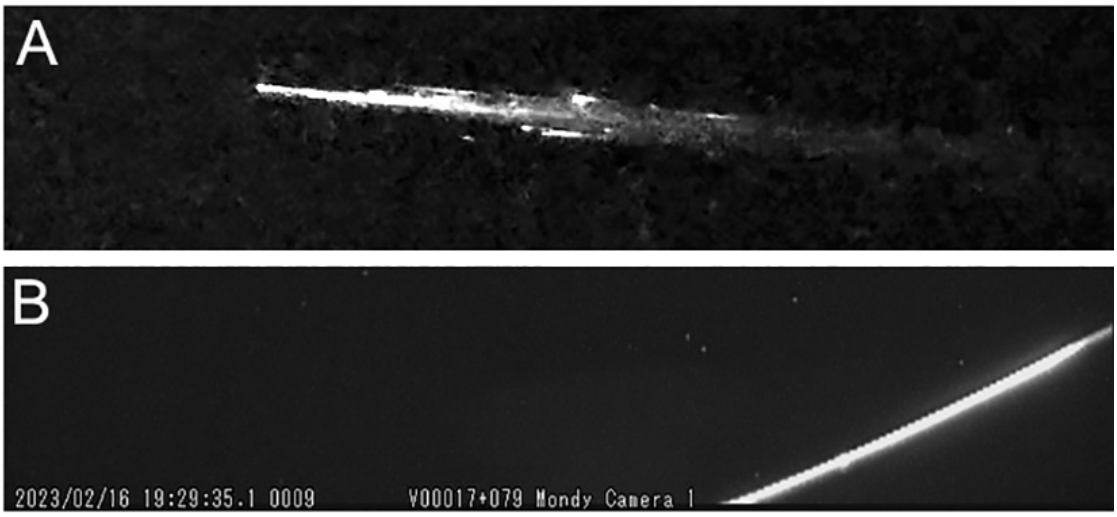


Рис. 1. Общий вид болида по данным видеорегистрации очевидца (A) и композитное изображение, полученное с помощью комплекса «SkyLine» (B)

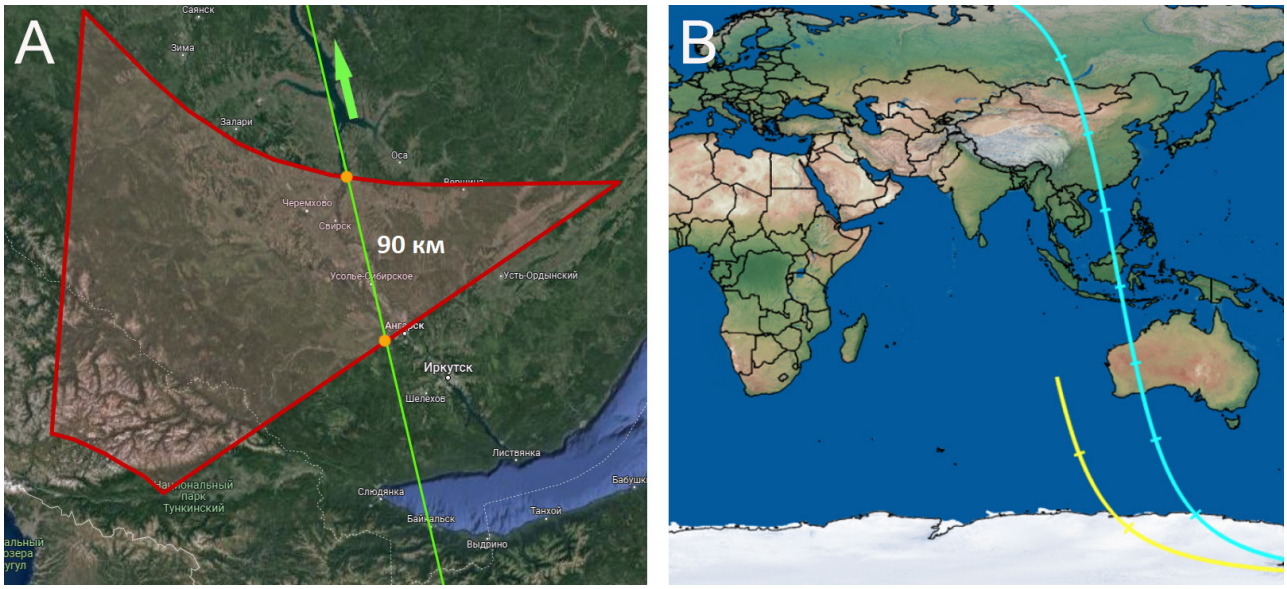


Рис. 2. Расчётная траектория болида на высоте 60 км (A) и траектория ступени РН «CZ-4B R/B», полученная по данным сервиса https://aerospace.org/ (B). Поле зрения детектора на высоте 60 км обозначено красным. Направление движения указано стрелкой

было показано, что прямая, проходящая над г. Усолье-Сибирское, должна лежать на высоте около 60 км. Поскольку свидетельские кадры, снятые из данного города, демонстрируют болид вблизи зенита, было принято решение установить вышеназванную высоту в качестве опорной для дальнейших вычислений. Общая длина участка траектории, зафиксированного средствами «SkyLine», примерно равна 90 км. Расчётный азимут траектории составил ~347° (рис. 2 A).

Полученных данных оказалось достаточно для идентификации родительского тела средствами сервиса https://aerospace.org/: им оказалась ступень ракеты-носителя CZ-4B R/B «Чанчжэн» (NORAD id: 54819), запущенная с космодрома Тайюань 27.12.2022 в 07:37 UTC с целью вывода на орбиту спутника «Gaofen 11-04», предназначенного для решения задач дистанционного зондирования Земли. Траектория объекта на заключительном витке орбиты представлена на рис. 2 B.

Поскольку авторы не располагали информацией о фактическом времени и локализации точки входа объекта в атмосферу, недостающие данные были получены с помощью профильного сервиса www.orbitalfocus.uk, согласно которому расчетный момент входа составляет 19:27 UTC с точностью до минуты, при этом координаты проекции точки входа равны: 44°.5 N, 106°.6 E. Данная точка расположена над пустыней Гоби (Монголия) приблизительно в 950 км от места регистрации свидетельского видео.

Принимая начальную высоту загорания равной 100 км, получаем угол наклона траектории по отношению к горизонту ~2.4°. Кроме того, учитывая продолжительность движения вдоль участка траектории, зафиксированного детектором комплекса «SkyLine», и зная его фактическую длину, имеем среднюю скорость на зафиксированном участке траектории, равную ~6 км/с. Предполагая в дальнейшем начальную скорость входа в атмосферу равной первой космической, получаем значение отрицательного ускорения родительского тела около -14 м/с^2.

Полученная информация потенциально позволяет оценить вероятное место падения обломков, однако строгий расчёт в баллистическом приближении не представляется возможным ввиду значительного соотношения площади к объёму, предполагаемого на основании особенностей строения космических аппаратов. В качестве альтернативы авторы предпочли решение в квазипараболическом приближении, принимая вертикальную компоненту скорости постоянной и равной ~150 м/с при условии равнозамедленного движения вдоль горизонтальной оси вплоть до высоты 30 км, откуда, согласно некоторым предположениям [Стулов и др., 1995; Moilanen et al., 2021], тела падают свободно. С учётом введённых поправок, модуль торможения увеличивается до значения ~ 17 м/с^2, при этом ориентировочное значение длины проекции траектории от точки входа до предполагаемого места падения составит 1880 км. Таким образом, падение головного фрагмента ожидается на территории Тунгусского государственного природного заповедника (Красноярский край) в точке: 60°.854 N 99°.310 E.

Анализ угловых характеристик болида в пересчёте на линейные величины, ставший возможным благодаря наличию в кадре очевидца объектов заданных размеров, а также известная тенденция отставания хвостовых частей болида от головной позволяют предположить эллипс разброса осколков с соотношением длин осей ~ 40×3 км. Общая площадь предполагаемого выпадения фрагментов ~95 км^2.

Необходимо подчеркнуть, что авторы не претендуют на истинность выдвинутых предположений, и все расчёты носят приблизительный характер. Тем не менее, предложенная схема анализа может быть полезна для исследования атмосферных траекторий объектов в условиях острой нехватки информации.

Работа выполнена на УНУ «Астрофизический комплекс МГУ-ИГУ», поддержана Минобрнауки России (соглашение ЕВ-075-15-2021-675), гос.заданием FZZE-2020-0024, FZZE-202-0004.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов К.И., Комарова Е.С. «SkyLine» – универсальный проект видеонаблюдения метеоров // Известия Иркутского государственного университета. Серия: Науки о Земле. 2016. Т. 16. С. 55–66.
2. Комарова Е.С., Иванов К.И. Проект «SkyLine» – новый этап метеорных наблюдений // Избранные проблемы астрономии. Материалы V Всероссийской астрономической конференции, посвященной 90-летию астрономической обсерватории ИГУ. Иркутск: Иркутский государственный университет, 2021. С. 27–33.
3. Стулов В.П., Мирский В.Н., Вислый А.И. Аэродинамика болидов. М.: Наука, Физматлит, 1995. 240 с.
4. Moilanen J., Gritsevich M., Lyytinen E. Determination of strewn fields for meteorite falls // MNRAS. 2021. V. 503. P. 3337–3350.

ПОВЕДЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ $K_2Ca_3(CO_3)_4$ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Игнатов М.А.[1, 2], Шацкий А.Ф.[3], Арефьев А.В.[1], Литасов К.Д.[4], Ращенко С.В.[1, 2]

[1]Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия, director@igm.nsc.ru
[2]Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия, rector@nsu.ru
[3]Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия, director@geokhi.ru
[4]Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, Москва, Россия, hpp@hppi.troitsk.ru

В ходе проделанной работы на многопуансонном прессе были синтезированы две полиморфные модификации $K_2Ca_3(CO_3)_4$: упорядоченная α-модификация – при давлении 3 ГПа и температуре 975 °С, разупорядоченная β-модификация – при давлении 6 ГПа и температуре 1200 °С.

Структура α-модификации принадлежит к пространственной группе $P2_12_12_1$ и состоит из катионных сеток, производных от полурегулярных $3^2.4.3.4$, расположенных перпендикулярно оси *c*. Каждая из таких сеток состоит из трех- и четырехчленных петель (рис. 1 а).

Соседние сетки соединены между собой винтовой осью 2_1, формируя таким образом в структуре два слоя A и B, различающихся по анионному наполнению (рис. 1 б).

В слое A напротив каждой четырёхчленной петли из катионной сетки расположена трехчленная, в слое B наблюдается «зеркальное» расположение катионов, что является следствием псевдосимметричного упорядочения их позиций относительно псевдозеркальной плоскости перпендикулярной оси *c* (рис. 2).

Образованные противолежащими петлями катионные полиэдры в форме двухшапочных тригональных призм оказываются занятыми CO_3 группами, тогда как искаженные кубические полости в слое B центрируются катионной позицией M2. В слое A выделяется два типа симметрически неэквивалентных позиций CO_3 групп (обозначения представлены соответствующими номерами атомов углерода): C1 и C4, в слое B к таким же позициям можно отнести C2 и C3. Во всех случаях координационным полиэдром для CO_3 групп является двухшапочная тригональная призма, что соответствует координации таких групп в других высокобарических двойных карбонатах [Gavryushkin et al., 2014; Rashchenko et al., 2017, 2018, 2020].

В структуре α-модификации наблюдаются пять симметрически неэквивалентных катионных позиций

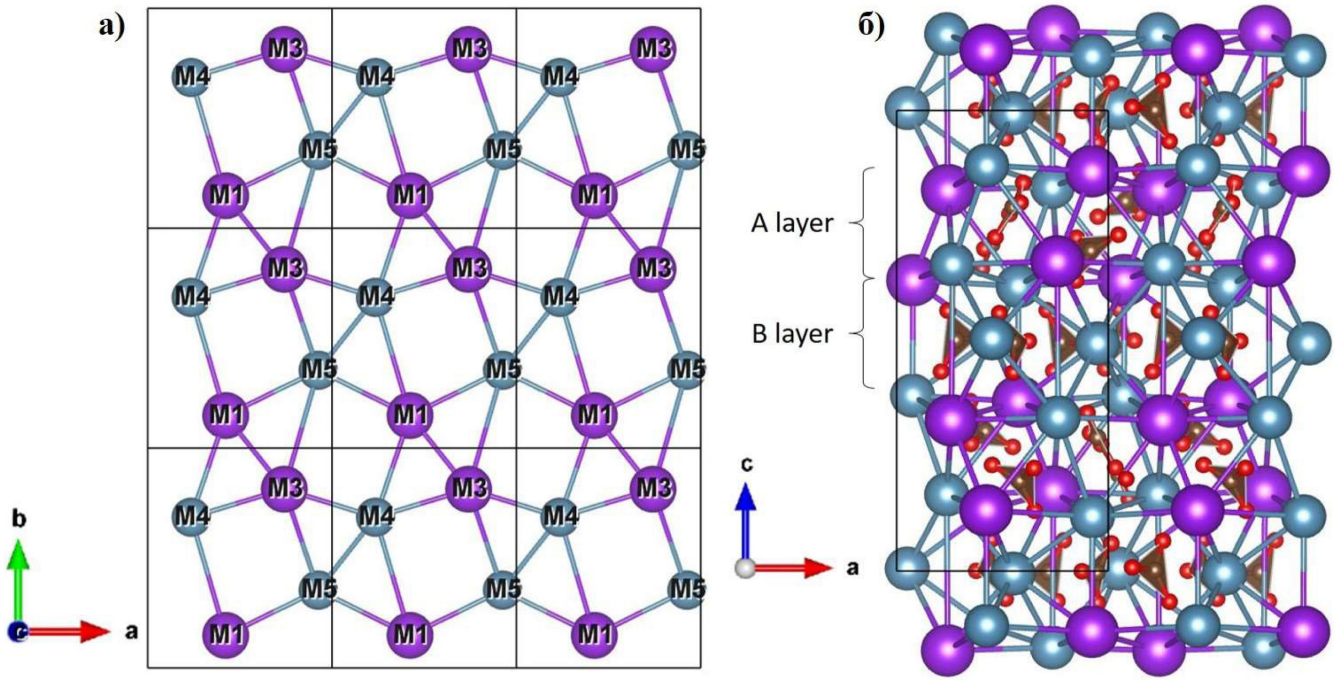


Рис. 1. Общий вид структуры α-$K_2Ca_3(CO_3)_4$ (фиолетовые атомы – K, голубые – Ca): а) катионная сетка, б) проекция структуры перпендикулярно оси *b*

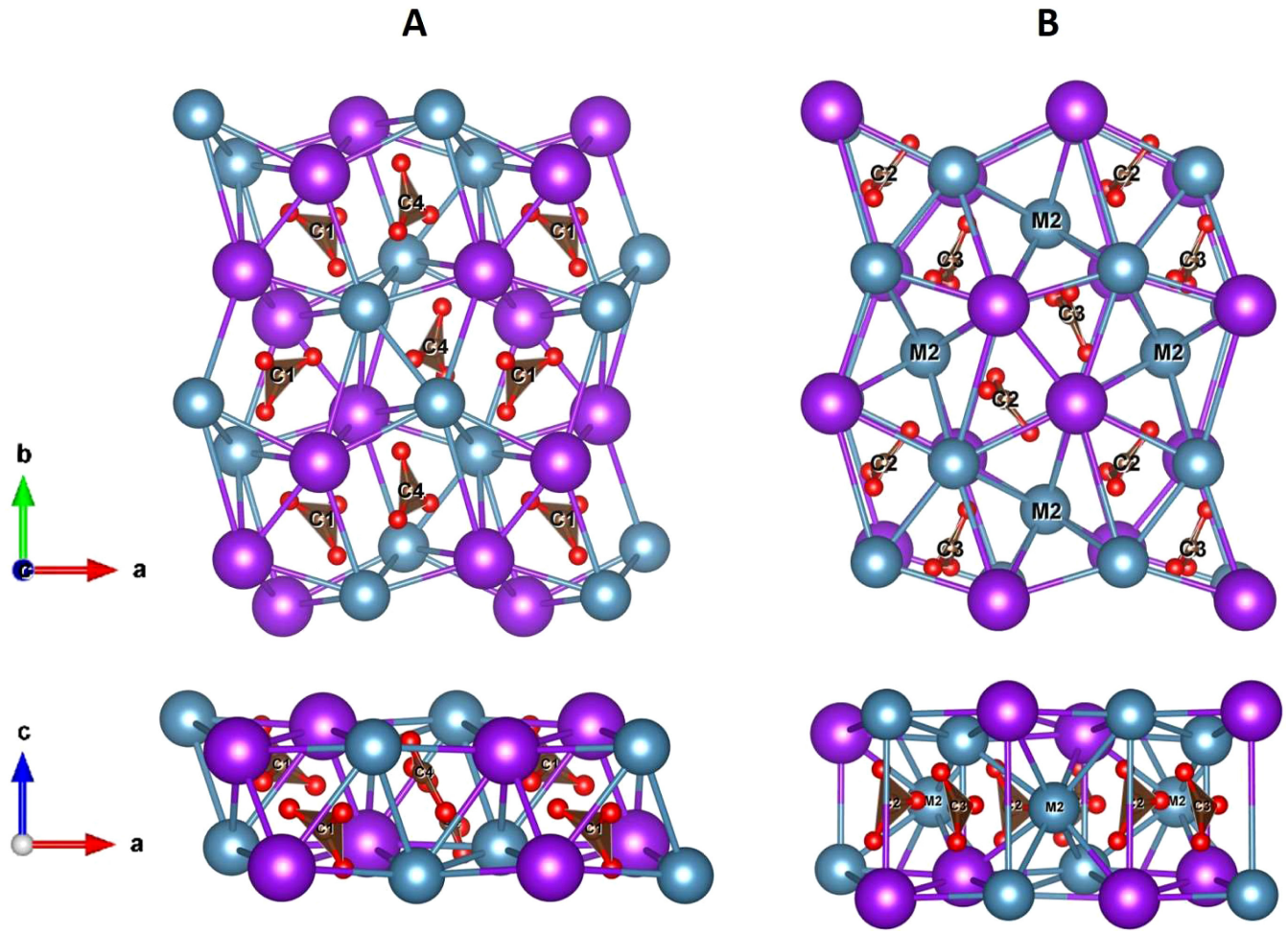


Рис. 2. Проекция слоев A и B в структуре α-$K_2Ca_3(CO_3)_4$ в разных плоскостях

одинаковой кратности, что соответствует стехиометрии формулы $K_2Ca_3(CO_3)_4$. Исходя из близких значений рассеивающего фактора для K и Ca задача уточнения относительной заселённости этих позиций представляется весьма нетривиальной. Однако катионные позиции можно поделить на две группы по средним расстояниям катион-анион в первой координационной сфере: в первую входят две позиции с расстояниями близкими к 2.9 Å, во вторую – три позиции с расстояниями около 2.5 Å. Соответственно два катиона калия, обладая бóльшим ионным радиусом, занимают позиции с бóльшим расстоянием катион-анион, оставшиеся же позиции приходятся на Ca.

Структура разупорядоченной β-модификации во многом напоминает вышеописанную структуру, однако обладает более высокой симметрией *Pnma*. По сравнению с α-модификацией здесь наблюдается уменьшение числа неэквивалентных позиций катионов. В результате для катионов обнаруживается три неэквивалентных позиции, одна из которых (находящаяся между катионными сетками в слое B) сохраняет межатомное расстояние 2.5 Å, что означает её полное заселение Ca. Оставшиеся две позиции представляют собой результат попарного «усреднения» разноимённых позиций K и Ca α-модификации: M3 с M4 и M1 с M5, что приводит к заселению этих позиций двумя катионами в равной степени (рис. 3) и возникновению разупорядочения.

Весьма важным следствием разупорядочения катионов также является разупорядочение CO_3 групп. В целом в структуре β-модификации насчитывается три неэквивалентных позиции для углерода, однако анализ карт разностной электронной плотности позволяет выделить на их основе несколько статистически заселённых ориентаций для CO_3 групп. Из-за сильно отличающихся размеров атомов K и Ca наличие смешанных позиций приводит к реализации большого числа отличающихся локальных окружений CO_3 групп.

Случай статистической заселённости позиций K и Ca демонстрирует достаточно редкий случай замещения K↔Ca в карбонатах. Ранее такое замещение (однако в достаточно ограниченной степени) рассматривалось, главным образом, для высокобарических силикатов, таких как, например, клинопироксен [Сафонов и др., 2005].

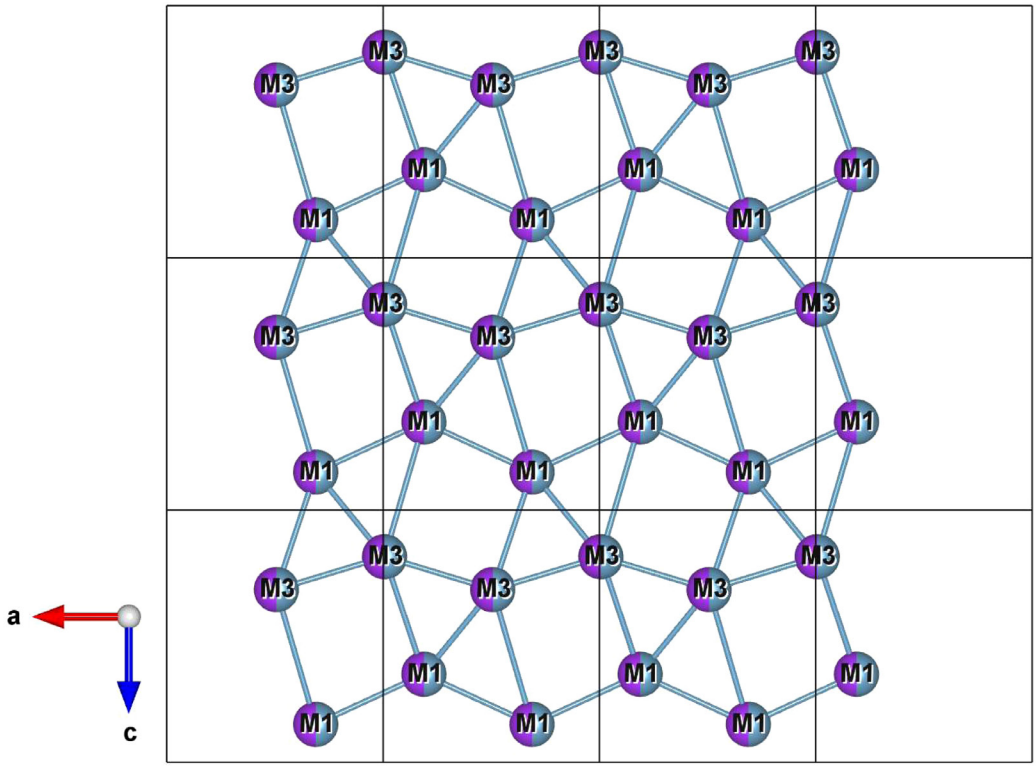


Рис. 3. Катионная сетка в структуре β-$K_2Ca_3(CO_3)_4$

Также было исследовано поведение упорядоченной модификации α-$K_2Ca_3(CO_3)$ при давлении до 20 ГПа по данным монокристальной синхротронной дифракции. При повышении давления симметрия структуры понижается от ромбической к моноклинной.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 21-55-14001).

ЛИТЕРАТУРА

1. Сафонов О.Г., Перчук Л.Л., Литвин Ю.А. Равновесие калийсодержащего клинопироксена с расплавом как модель для барометрии глубинных ассоциаций // Геология и геофизика. 2005 Т. 46. № 12. С. 1318–1334.
2. Gavryushkin P.N., Bakakin V.V., Bolotina N.B., Shatskiy A.F., Seryotkin Y.V. and Litasov K.D. Synthesis and Crystal Structure of New Carbonate $Ca_3Na_2(CO_3)_4$ Homeotypic with Orthoborates $M_3Ln_2(BO_3)_4$ (M = Ca, Sr, and Ba) // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14(9). P. 4610–4616.
3. Rashchenko S.V., Bakakin V.V., Shatskiy A.F., Gavryushkin P.N., Seryotkin Y.V. and Litasov K.D. Noncentrosymmetric $Na_2Ca_4(CO_3)_5$ Carbonate of "$M_{13}M_{23}XY_3Z$" Structural Type and Affinity between Borate and Carbonate Structures for Design of New Optical Materials // Cryst. Growth Des. 2017. V. 17(11). P. 6079–6084.
4. Rashchenko S.V., Shatskiy A.F., Arefiev A.V., Seryotkin Y.V. and Litasov K.D. $Na_4Ca(CO_3)_3$: A Novel Carbonate Analog of Borate Optical Materials // Cryst. Eng. Comm. 2018. V. 20(35). P. 5228–5232.
5. Rashchenko S., Shatskiy A. and Litasov K. High-Pressure Na-Ca Carbonates in the Deep Carbon Cycle. In Geophysical Monograph Series, ed. C.E. Manning, J. Lin and W.L. Mao. Wiley, 2020. P. 127–136.

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ РАЗЛОЖЕНИЯ ЗОЛОТОНОСНЫХ ПИРИТНЫХ РУД С УГЛЕРОДНОЙ МАТРИЦЕЙ ДЛЯ ЭТААС ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА

Игошева В.С.[1], Солошенко Н.Г.[1], Васильева Н.Л.[2], Упорова Н.С.[1], Киселева Д.В.[1, 2]

[1]Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург, Россия, igosheva.v.s@ya.ru

[2]Уральский Федеральный университет им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

Аннотация. Для уменьшения общей погрешности анализа при определении золота важно методически верно и обоснованно проводить предварительную пробоподготовку руд. В работе проведено комплексное исследование по пробоподготовке пиритной руды для определения золота в растворах. Исследован и выбран оптимальный метод отделения сульфидов и углерода на начальном этапе пробопоготовки. Так, при сопоставлении методов кислотного озоления и термического обжига было определено явное преимущество второго. Методом ПФЭ определены параметры кислотного автоклавного разложения (температуры, времени, количества реагента).

Введение. Руды – наиболее разнообразный объект для определения золота. Их классифицируют по химическому составу (сульфидные, окисленные, кварцевые), по содержанию золота (бедные и золотоносные), по основному компоненту руды (свинцовые, урановые и т. д.). Тип руды определяет ее предварительную подготовку к анализу [Бусев, Иванов, 1973].

Атомно-абсорбционный анализ с электротермической атомизацией имеет ряд преимуществ перед другими методами анализа [Пупышев, 2009]. Важно отметить, что анализируемой формой является раствор, а не суспензия, как в источнике [Захаров и др., 2013]. При этом можно анализировать как водные, так и органические растворы, что дает возможность одностадийного концентрирования и селективного выделения золота. Отметим, что в целом снижение количества стадий аналитического процесса ведет к уменьшению общей погрешности анализа.

До измерения аналитического сигнала поглощения золота следует провести подготовку пробы к анализу для получения адекватных и правильных результатов.

Так, предварительно следует отделить сульфидную серу и углерод ввиду их высокой сорбирующей способности. Это возможно сделать методами кислотного озоления и прокаливания. Оба метода имеют ряд преимуществ и недостатков [Пономарева, 2010], поэтому необходимо проведение эксперимента и выделение наилучшего варианта отделения серы и углерода, и оптимизации параметров избранного метода (времени, температуры).

Разложение пробы целесообразно проводить с использованием автоклавной установки ввиду уменьшения времени протекания процесса выщелачивания золота, а также для увеличения полноты вскрытия пробы и уменьшения нерастворенного остатка в виде трудновскрываемых соединений. Перевод золота в раствор осуществляется именно на данном этапе.

Дальнейшая пробоподготовка зависит от содержания золота и метода концентрирования (сорбция, экстракция, твердофазная экстракция).

Целью нашего исследования является оптимизация параметров метода отделения матричных сульфидов и углерода руды, а также параметров автоклавного кислотного разложения для подготовки пробы к дальнейшему выделению золота и его ЭТААС определению.

Материалы и методы. Для определения наилучшего метода отделения серы и углерода был использован СВЧ-минерализатор Speedwave 4 фирмы Berghof, полноту вскрытия и отделения оценивали визуально по наличию осадка характерного вида. Для оптимизации кислотного вскрытия была использована автоклавная установка DAB-3 фирмы Berghof. Параметром оптимизации было выбрано содержание золота в образце для контроля ОК-498/2021 (9.37 ± 1.41 ppm). Контроль содержания золота проводился атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией с использованием спектрометра ContrAA-700 фирмы AnalyticJena с автоматическим устройством ввода проб после экстракционного концентрирования золота в метилизобутилкетоне (МИБК). Аналитический сигнал был получен из органической фазы, растворы для градуировки были получены также экстракционным методом.

Используемые реактивы: растворы HNO_3 (конц.) и H_2O_2 (30 %), образец для анализа золотоносной руды (ОК-498/2021 (ω (C) ≈ 5 % мас., ω ($S_{сульф}$≈ 2 % мас., ω (Au) = 9.37±1.47·10^{-4}% мас.), растворы $HNO_{3(конц.)}$, $HCl_{(конц.)}$, $HF_{(конц.)}$, МИБК (Ч), соляная кислота 1 М, стандартный раствор золота 1000 мг/дм^3.

Для определения параметров обжига в атмосфере кислорода использовали метод термического анализа. По характерным пикам на кривых ДТА предполага-

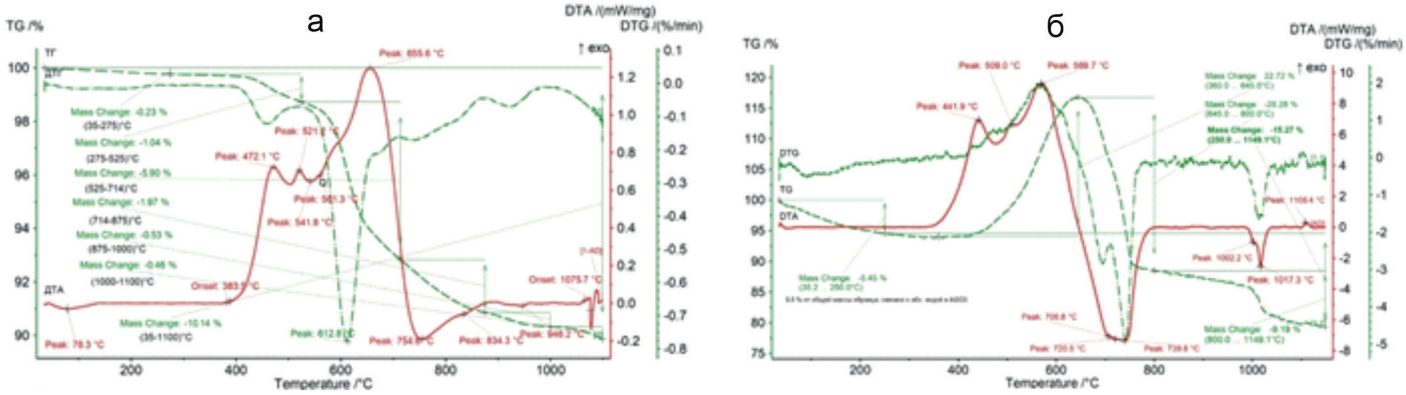


Рис. 1. Вид термограмм, полученных для образца ОК-498/2021 (а) и образца халькопирита (б)

лось определить конечные температуры термических эффектов окисления сульфидов и углерода, что позволило бы оптимизировать температуру прокаливания образцов. Термограммы стандартного образца золотоносной руды ОК-498/2021 и образца халькопирита ($\omega(FeCuS_2) \approx 100$ % мас.) получены на термическом анализаторе STA 449F5 Jupiter фирмы NETZSCH.

Результаты и обсуждение. Нами не было получено удовлетворительных результатов при кислотном озолении проб. При варьировании времени и давления в СВЧ-установке каждый раз мы наблюдали образование черного и желтого осадков (предположительно углерода и серы). Было принято решение использовать термический обжиг в качестве метода отделения сульфидов и углерода.

Навески массой 100 мг отбирали на аналитических весах и переносили в корундовый тигель. Задавали температурную программу с линейным нагревом от 100 °С до 1100 °С со скоростью 10 °С/мин. В качестве эталона использовали оксид алюминия. Полученные термограммы представлены на рисунке 1. Характерные пики диссоциации сульфидов представлены при температурах 472, 521 и 600 °С (рис. 1а). Пик выгорания углерода – экзотермический при 655 °С. Сравнение термограмм пирит-золотоносной руды и пирита (рис. 1б) позволяет сопоставить пики и утвердительно говорить о верной дешифровке термограмм. Более высокие температуры протекающих реакций естественны для многокомпонентных руд [Саргсян и др., 2014].

Таким образом, после анализа термограмм следует, что для данного типа проб эффекты окисления углерода и сульфидной серы заканчиваются при температуре 700 °С.

При гравиметрическом анализе потерь при прокаливании было определено, что потери становятся постоянными при 3 и более часах обжига (при массе навески 1.5 г). Данное время определили оптимальным.

Для определения параметров кислотного разложения проводили полный факторный эксперимент. Параметры и интервалы варьирования представлены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры и интервалы варьирования

Факторы	Диапазон изменения	Интервал варьирования
T, C	100–200	50
τ, мин	60–120	30
V, см^3	7.5–15.0	3.75

Реакционная смесь состояла из HCl, HNO_3, HF в соотношении 3:1:1. Функцией отклика считали содержание золота в образце для контроля ОК-498/2021 с установленным содержанием золота. Установлена зависимость отклика параметра оптимизации от температуры и длительности вскрытия, объем реакционной смеси в исследуемом интервале оказался незначим. Оптимальными были признаны условия автоклавного вскрытия при T = 200 °С, τ = 120 мин, $V_{кисл}$ = 7.5 см^3, при которых содержание золота, определенное в образце ОК-498/2021, было максимально близко к приписанному значению.

Выводы. В ходе работы были определены параметры термического обжига золотоносной пиритной руды с целью предварительного концентрирования золота и отделения мешающих компонентов. Обжиг следует проводить при температуре 700 °С в течение 3 часов для навески 1.5 г. Для более полного и быстрого разложения руды следует использовать кислотное автоклавное разложение с параметрами: T = 200 °С, τ = 120 мин, $V_{кисл}$ = 7.5 см^3 при соотношении кислот HCl:HNO_3:HF=3:1:1.

Работа выполнена при поддержке госбюджетной темы лаборатории ФХМИ ИГГ УрО РАН № 123011800012-9.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бусев А.И., Иванов В.М. Аналитическая химия золота. М.: Наука, 1973. 263 с.

2. Захаров Ю.А., Окунев Р.В., Хасанова С.И., Ирисов Д.С., Хайбуллин Р.Р. Атомно-абсорбционное определение золота и серебра в породах и рудах с помощью двухстадийной зондовой атомизации в графитовой печи // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17(4). С. 414–422.
3. Пономарева Г.А., Панкратьев П.В. Способ разложения проб при определении благородных металлов в углеродистых породах. Патент RU 2 409 810. 2010. 9 с.
4. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.: Техносфера, 2009. 784 с.
5. Саргсян Л.Е., Оганесян А.М., Франгулян А.А. Изучение механизма обжига пиритовых и пирит-халькопиритовых концентратов методом дифференциально-термического анализа // Вестник ГИУА «Металлургия, материаловедение, недропользование». 2014. Т. 17(2). С. 31–39.

НОВЫЕ ДАННЫЕ ОБ АРКТИТЕ $BaCa_7Na_5(PO_4)_6F_3$ ИЗ ХИБИНСКОГО МАССИВА: УТОЧНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ, ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ, ИК- И КР-СПЕКТРОСКОПИЯ

Ильин Г.С.[1], Дейнеко Д.В.[1, 2], Панкрушина Е.А.[1, 3], Булатов В.А.[3], Чуканов Н.В.[4], Аксенов С.М.[1]

[1]ФИЦ Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия, grinart7@gmail.com
[2]Московский государственный университет, Москва, Россия
[3]Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург, Россия
[4]ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

Хибинский массив, расположенный на Кольском п-ове, является крупнейшей в мире щелочной интрузией. Одним из эндемичных видов Хибин является арктит (от греческого слова «arctikos» – северный) с идеализированной формулой $BaCa_7Na_5(PO_4)_6F_3$, который был обнаружен в 1977 году А.П. Хомяковым [Хомяков и др., 1981]. Арктит – пневматолито-гидротермальный минерал, кристаллизующийся из пересыщенных щелочами летучими и редкими элементами остаточных силикатно-солевых жидкостей на конечных этапах формирования агпаитовых нефелиновых сиенитов [Хомяков и др., 1981]. В настоящее время арктит входит в одноименную надгруппу [Juroszek et al., 2022].

Осенью 2022 г. при обследовании отвалов породы, изъятой из тела г. Юкспор, с помощью портативного источника УФ-излучения с длиной волны 365 нм одним из авторов были обнаружены многочисленные зерна минерала (размером до 5 мм) с яркой люминесценцией в синем спектре. Дальнейшее исследование показало, что обнаруженный минерал является арктитом. Судя по литературным данным, это первая подобная находка на горе Юкспор. В данной работе мы повторно изучили кристаллическую структуру арктита методом рентгеноструктурного анализа, а также исследовали тонкие особенности строения методами ИК- и КР-спектроскопии (в том числе при высоких температурах). Для арктита и его синтетических аналогов хорошо известна синяя люминесценция [Wilson et al., 2014; Zhou et al., 2013] при длинах волн возбуждающего излучения 254 нм и 365 нм, связанная, предположительно, с ионами Eu^{2+} и Sm^{3+}, изоморфно замещающими кальций. В этой связи нами также были изучены люминесцентные свойства арктита.

Экспериментальная часть. Определение химического состава образцов выполнено на электронно-зондовом микроанализаторе Cameca SX100 в ЦКП «Геоаналитик» (г. Екатеринбург). Анализ проводился при ускоряющем напряжении 15 кВ и токе электронного зонда 20 нА с использованием кристалл-анализаторов TAP, LPC0, LPET, LIF. Время накопления импульсов в максимуме пика составило 10 с. Эмпирическая формула, рассчитанная на 6 атомов фосфора, имеет вид (Z = 3): $BaCa_{6.62}Na_{4.4}\ Ce_{0.07}La_{0.03}(P_6O_{24})F_{2.85}$.

Рентгеноструктурные исследования арктита выполнены на монокристальном рентгеновском дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-S (HyPix-детектор; MoK_α-излучение). Параметры тригональной ячейки: a = 7.0773(1), c = 41.2197(6) Å, V = 1788.01(4) Å^3; пр. гр. $R\bar{3}m$. Структура уточнена до итогового значения R = 1.79% в анизотропном приближении атомных смещений с использованием 829 рефлексов с $I > 3\sigma(I)$.

Кристаллическая структура арктита с горы Юкспор в целом близка к ранее изученной [Соколова и др., 1984] и характеризуется наличием анионоцентрированных $[F_3M_{12}]$-тримеров (где M = Na, Ca) из связанных по граням анионоцентрированных FM_6-октаэдров [Krivovichev, 2008]. В структуре арктита можно выделить два типа слоев, которые чередуются вдоль параметра c (рис. 1 а): слой I состава $\{Ba(PO_4)_2\}$ образован крупными икосаэдрами бария, которые объединяются с помощью PO_4-тетраэдров (рис. 1 б); слой II состава $\{[F_3Ca_7Na_5](PO_4)_4\}$ образован анионоцентрированными тримерами и изолированными PO_4-тетраэдрами (рис. 1 в).

Регистрация рамановских спектров и анализ динамики решетки минерала выполнены в диапазоне температур 83–873 K с использованием спектрометра Labram HR Evolution, оборудованного термоприставкой Linkam TSM 600 (возбуждение 633 нм).

На основе структурных данных для арктита набор фононных мод в центре зоны Бриллюэна имеет вид $\Gamma = 19A_{1g} + 6A_{1u} + 6A_{2g} + 20A_{2u} + 26E_u + 25E_g$; однако их расшифровка и интерпретация соответствующих рамановских данных остается под вопросом. Основываясь на данных по минералам надгруппы арктита [Juroszek et al., 2022], наблюдаемые колебательные моды можно разделить на внешние колебания (решеточные акустические моды, колебания решетки до ~300 см$^{-1}$), связанные со сложным коллективным атомным смещением иона F, Ca–O, Na–O, Ba–O, и

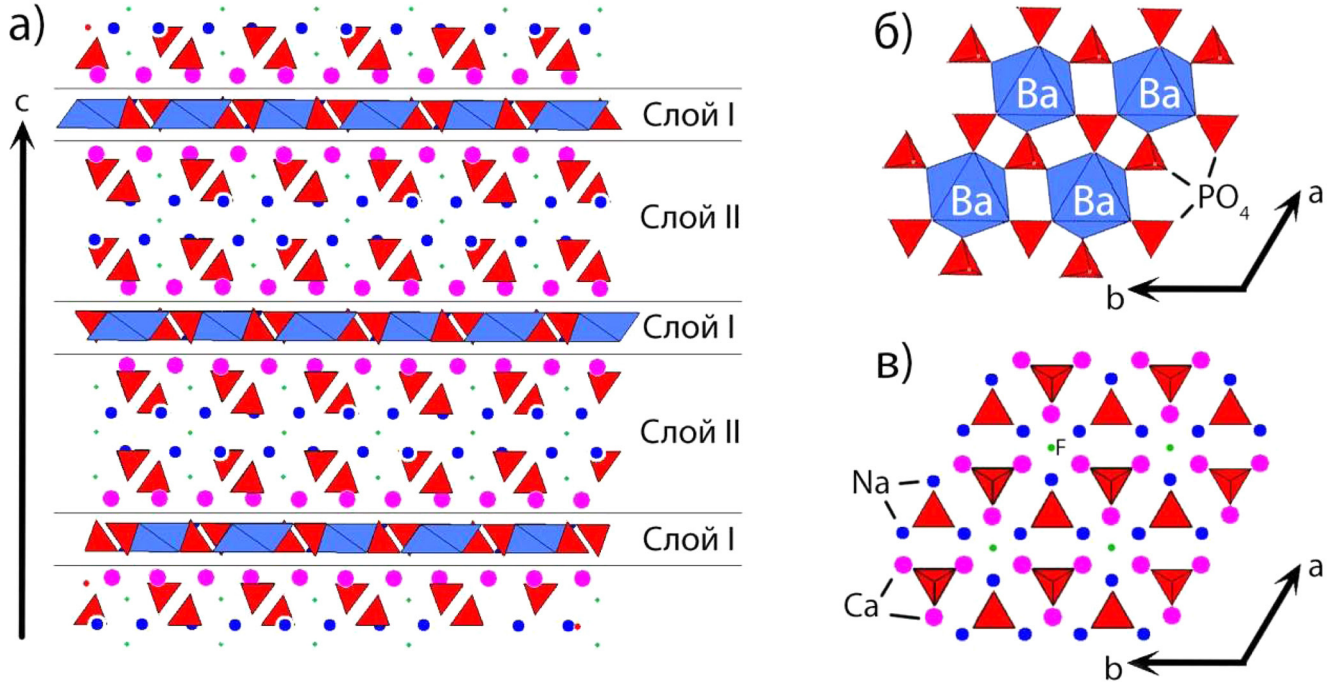


Рис. 1. Общий вид кристаллической структуры арктита (а), слоя I (б) и слоя II (в)

внутренние колебания PO_4-тетраэдров. Последние идентифицируются как $\nu_2(PO_4)$ ~429, 448 см$^{-1}$, $\nu_4(PO_4)$ ~566, 575, 606 см$^{-1}$, $\nu_1(PO_4)$ ~941, 949, 956 см$^{-1}$, $\nu_3(PO_4)$ ~1033, 1069, 1122 см$^{-1}$ (рис. 2 а). Следует отметить, что колебание $\nu_1(PO_4)$ является невырожденным из-за наличия в структуре трех неэквивалентных PO_4-тетраэдров.

По данным температурно-зависимой рамановской спектроскопии арктит стабилен до ~693 K, после чего наблюдалось его разрушение. В диапазоне температур 83–673 K для большинства мод наблюдается монотонный сдвиг в низкоэнергетическую область и уширение линий.

Инфракрасный (ИК) спектр арктита с г. Юкспор (рис. 2 б), предварительно растертого в агатовой ступке и запрессованного в таблетку с KBr, снят на ИК Фурье-спектрометре ALPHA FTIR (Bruker Optics, Германия) в диапазоне волновых чисел 360–3800 см$^{-1}$ при разрешающей способности 4 см$^{-1}$ и числе сканирований, равном 16.

Полосы в диапазонах 1000–1070, 560–610 и 420–490 см$^{-1}$ и полоса при 936 см$^{-1}$ относятся к асимметричным валентным [мода $F_2(\nu_3)$], деформационным [мода $F_2(\nu_4)$], деформационным [мода $E(\nu_2)$] и симметричным валентным [мода $A_1(\nu_1)$] колебаниям фосфатного аниона, соответственно. Очень слабое поглощение в окрестности 2000 см$^{-1}$ относится к обертонам. ИК-спектр арктита с г. Юкспор отличается от ИК-спектра голотипного образца этого минерала [Chukanov, 2014] присутствием дополнительных слабых полос валентных (при 3175 и 3320 см$^{-1}$) и либрационных (при 706 и 741 см$^{-1}$) колебаний ионов OH^-. Возможно, дефицит фтора в эмпирической формуле минерала связан с вхождением небольшого количества гидроксильных анионов в позицию F. Присутствие в ИК-спектре запрещённой для идеального тетраэдра полосы $A_1(\nu_1)$, а также запрещённых для идеального тетраэдра полос $F_2(\nu_3)$ в КР-спектре указывает на искажение группы PO_4^{3-}.

Измерение спектров возбуждения и излучения фотолюминесценции проводилось на спектрофлюориметре Cary Eclipse (Agilent Technologies), в качестве источника возбуждения использовалась ксеноновая лампа (75 кВт, длина импульса τ = 2μc, с частотой ν = 80 Гц, спектральное разрешение 0.5 нм; PMT Hamamatsu R928).

На спектрах излучения фотолюминесценции, зарегистрированных при 365 нм и 254 нм возбуждающего излучения, присутствует набор полос, профиль которых не изменяется. Спектры имеют слабую интенсивность. Полоса в области 450–550 нм, предположительно, соответствует Eu^{2+}, для которого характерны широкие полосы излучения за счет межконфигурационного перехода 5d-4f. Также в спектре можно выделить 3 полосы, относящиеся к внутриконфигурационным 4f-4f переходам иона Sm^{3+}. Данные полосы соответствуют переходам с нижнего возбужденного уровня $^5G_{5/2}$ на термы основного состояния: $^5G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ (~575 нм), $^5G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ (~600 нм), $^5G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ (~650 нм). Стоит отметить,

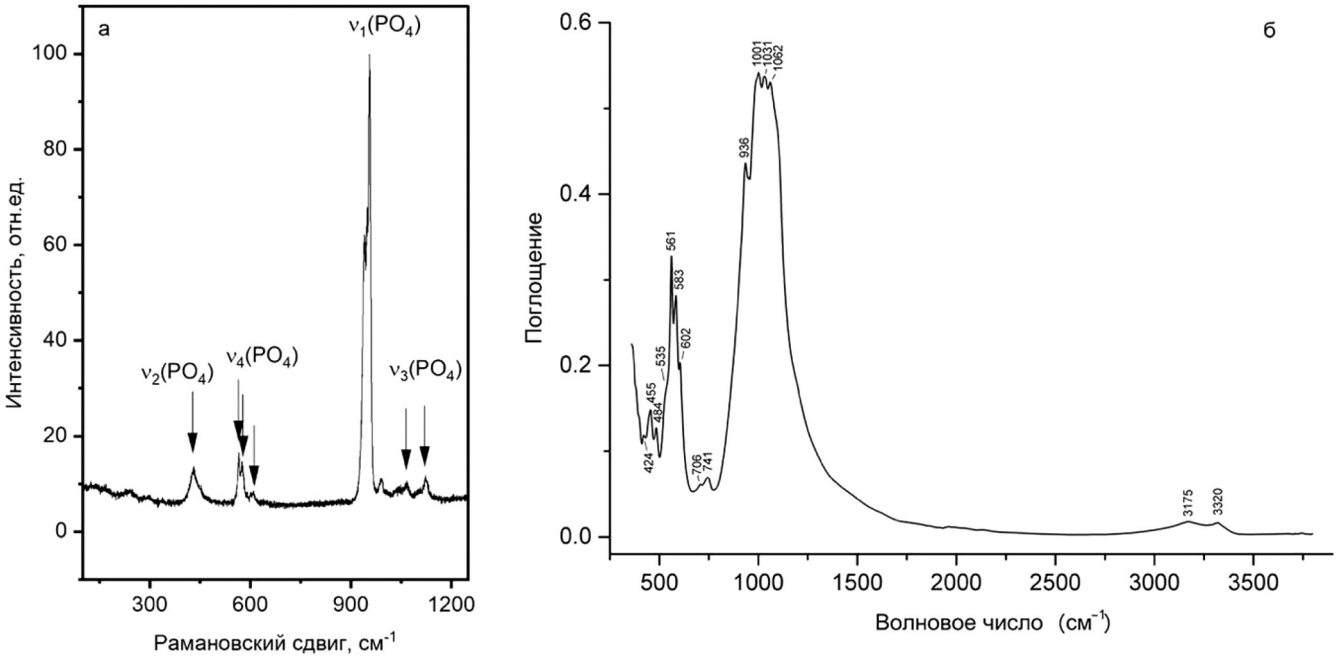


Рис. 2. Рамановский спектр кристалла арктита (а) и ИК-спектр арктита с г. Юкспор (б)

что слабо разрешенные линии иона Sm^{3+} связаны с общей низкой интенсивностью спектра.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ №20-77-10065.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соколова Е.В., Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К., Хомяков А.П. Кристаллическая структура нового фосфата Na, Ca и $Ba(Na_5Ca)Ca_6Ba[PO_4]_6F_3$ // Доклады АН СССР. 1984. Т. 274. № 1. С. 78–83.
2. Хомяков А.П., Быкова А.В., Курова Т.А. Арктит $Na_2Ca_4(PO_4)_3F$ – новый минерал // Записки ВМО. 1981. Т. 110. № 4. С. 506–508.
3. Chukanov N.V. Infrared spectra of mineral species: Extended library. Springer-Verlag GmbH, Dordrecht–Heidelberg–New York–London, 2014. 1716 p.
4. Juroszek R., Krüger B., Marciniak-Maliszewska B., Ternes B. Minerals of the arctite supergroup from the Bellerberg volcano xenoliths, Germany // Mineral. Mag. 2022. V. 86(6). P. 929–939.
5. Krivovichev S.V. Minerals with antiperovskite structure: a review // Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater. 2008. V. 223(1–2). P. 109–113.
6. Wilson N.C., MacRae C.M., Torpy A., Gaft M., Götze J., Lenz C., Nasdala L., Hanchar J.M., Barmarin G. Luminescence database – an update // Microsc. Microanal. 2014. V. 20(S3). P. 916–917.
7. Zhou J., Xia Z., You H., Shen K., Yang M., Liao L. Synthesis and tunable luminescence properties of Eu^{2+} and Tb^{3+}-activated $Na_2Ca_4(PO_4)_3F$ phosphors based on energy transfer // J. Lumin. 2013. V. 135. P. 20–25.

СУЛЬФИДНЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ ИЗ ОСАДОЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ БАССЕЙНА ФУХАНЬ (ЮЖНО-КИТАЙСКОЕ МОРЕ)

Калгин В.Ю.[1], Якимов Т.С.[2], Федоров С.А.[3, 4]

[1]Институт океанологии РАН, Москва, Россия
[2]Тихоокеанский океанологический институт ДВО РАН, Владивосток, Россия
[3]Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
[4]Уральский государственный горный университет, Екатеринбург, Россия

К одной из перспективных акваторий в мировом океане на наличие нефтегазоносных залежей относится западная часть Южно-Китайского моря, в частности, соседствующий рядом осадочный бассейн Фухань. Указанный бассейн является многообещающим на наличие нефтегазоносных структур [Калгин и др., 2022]. Формирование нефти и газа тесно связано с образованием аутигенной сульфидной минерализации [Калгин и др., 2022]. Так, над залежами углеводородного сырья в результате частичного разрушения ловушек формируется поток газов с попутным сероводородом, что является одним из ключевых элементов при формировании сульфидной аутигенной минерализации [Trung, 2012].

Таким образом, целью работы является установление геохимических особенностей пиритных образований из донных отложений осадочного бассейна Фухань.

Материал получен в ходе совместной Российско-Вьетнамской комплексной геолого-геофизической и океанографической экспедиции в Южно-Китайском море (далее ЮКМ) в 88-м рейсе НИС "Академик М.А. Лаврентьев" [Калгин и др., 2022; Сырбу и др., 2021]. Объектом исследований являлись сульфидные образования из верхнекайнозойских донных отложений. Пробоотбор отложений осуществлялся методом ударного малоглубинного бурения с помощью гравитационного пробоотборника. Сульфидные образования из проб отбирались под оптическим микроскопом из тяжелой фракции, полученной путем разделения пробы в тяжелой жидкости – бромоформе. Данные образования анализировались на содержания в них химических элементов (метод атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре iCAP 7600Duo, потери массы после прокаливания и содержание SiO_2 выполнено методом гравиметрии), изучалась их морфология и структура (растровый электронный микроскоп Tescan VEGA LMS, оборудованный энергодисперсионной приставкой Oxford Instruments Xplore 30, четырехканальный микроанализатор JEOL JXA 8100). Качественный минеральный анализ образцов выполнен на дифрактометре (XRD) MiniFlex II. Изотопный анализ серы сульфидов выполнен в лаборатории стабильных изотопов ДВГИ ДВО РАН.

Сульфидные образования из осадочного бассейна Фухань установлены в форме полых трубочек, сростков в виде ксеноморфных сгустков, сфероидальных образований (рис. 1). Нередко встречаются заполненные пиритом раковины фораминифер. Максимальный размер образований 2 мм, средний – около 0.5-1 мм. Сложены агрегаты пиритом и кварцем, отмечается небольшое присутствие альбита. Поверхность каждого исследованного образца состоит из сферических образований (глобул), формирующих псевдоколломорфную структуру, а сами глобулы состоят из микрокристаллической массы, образованной октаэдрическими кристаллами пирита.

Содержания петрогенных элементов в сульфидных образованиях из осадков бассейна Фухань следующие (в масс. %): 32.6–47.2 Fe, 1.43–19.7 SiO_2, 0.33–3.12 Al_2O_3, 0.11–1.09 CaO, 0.08–0.65 MgO, 0.19–0.57 Na_2O, 0.07–0.59 K_2O, 0.02–0.18 TiO_2 и 0.06–0.09 P_2O_5. Железо приходится на пирит, а остальные элементы на терригенные минералы: кварц, альбит, калиевые полевые шпаты, ильменит и циркон. Повышенные содержания CaO и P_2O_5 отвечают апатиту и кальциту. Количества редкоземельных элементов (далее РЗЭ) варьируются в пределах от 3.17 до 30.08 ppm, где на легкие РЗЭ приходится 2.10–20.72 ppm, на средние РЗЭ 0.24–2.47 ppm и на тяжелые РЗЭ 0.25–1.87 ppm. Отрицательная европиевая аномалия составляет 0.74-0.87, цериевая аномалия 0.90–0.93. Наблюдается обедненность пиритовых образований редкоземельными элементами и иттрием, в частности, по отношению к PAAS [Taylor S.R., McLennan, 1985].

Изотопия $\delta^{34}S$ для данного района составляет от -37.7 до +47.0‰. Такие вариации указывают на возможность в большей степени биогенного происхождения, а в малой – на мантийный источник при $\delta^{34}S$ равной +1.1 ‰ [Калгин и др., 2022].

Полученные данные показывают на формирование пирита Южно-Китайского моря в диагенетических условиях с влиянием гидротерм, связанных с разломами.

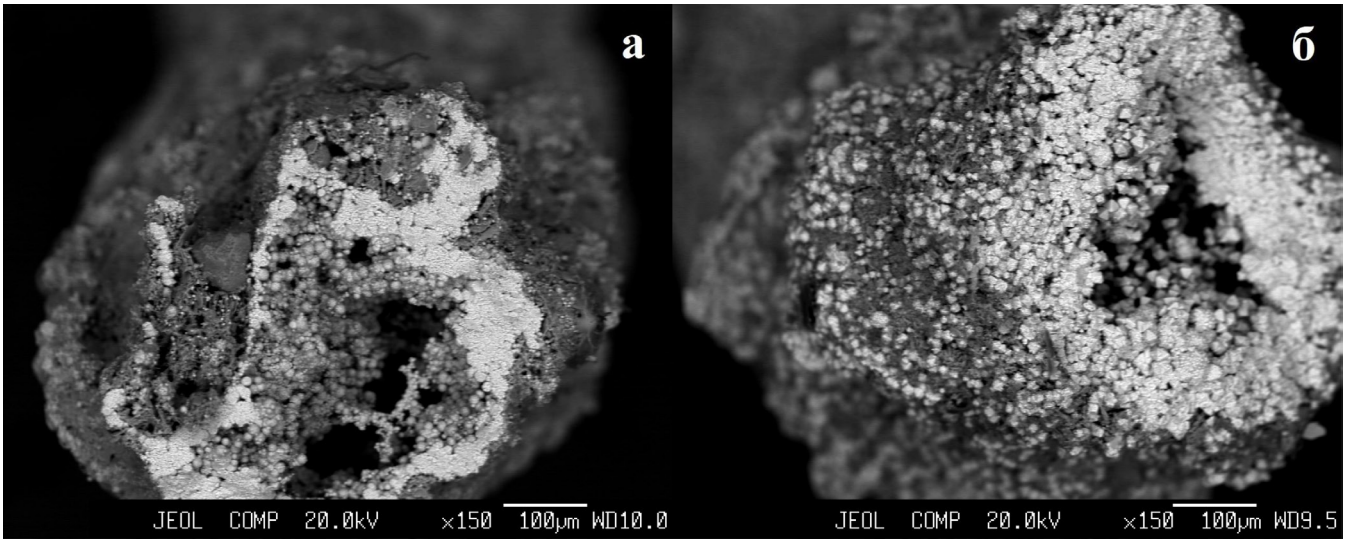


Рис. 1. Сульфидные образования из осадочного бассейна Фухань: а – трубчатый агрегат, сложенный сферическими образованиями (глобулами) пирита; б – трубчатый агрегат, сложенный октаэдрическими кристаллами пирита. Снимки сделаны в режиме BSE

Аутигенный пирит является важным индикатором минералообразования в прибрежно-морских обстановках в условиях анаэробной среды [Baldermann et al., 2022]. Наличие пирита в виде фрамбоида указывает на дефицит кислорода в момент формирования, а значит условия поровой среды были ниже границы вода-осадок. Наличие такого большого количества этих форм может свидетельствовать о совпадении хемоклина вода-осадок и благоприятной среды.

Обсуждаемые районы находятся вблизи интрузивных гранитных комплексов, возможно, являющихся источником железа, кобальта, никеля и молибдена, поскольку на данных массивах отмечаются коры выветривания. Наиболее вероятным представляется сорбция этих элементов из морской воды сульфатредуцирующими бактериями в результате формирования аутигенной минерализации [Калгин и др., 2022] и дополнительного обогащения ими вследствие гидротермальной деятельности [Choi, Hariya, 1992].

Редкоземельные элементы изучаемых сульфидов несколько выше значений хондрита, чем у гидротермальных сульфидов, но при этом находятся на одном уровне с РЗЭ гидротермальных флюидов. Отличительной особенностью в данном случае у флюидов является весьма положительная Eu-аномалия. Теоретически гидротермальные сульфиды должны быть наиболее обогащены РЗЭ в сравнении с диагенетическими, впрочем, ситуация обратная. Характер распределения РЗЭ у постархейского сланца аналогичен изучаемым сульфидам.

Таким образом полученные данные о геохимических особенностях сульфидной минерализации позволяют установить смешенный тип формирования, включающий в себя гидротермальный и диагенетический с малой долей гидротермальных процессов. Гидротермальная природа пирита отмечается на некоторых станциях вблизи разломных структур юго-западной части Южно-Китайского моря, что может свидетельствовать об активности разломов на момент формирования сульфидов. Вблизи приведенных станций располагается гранитный интрузивный комплекс, в связи с этим влияние интрузива может отражаться на концентрациях некоторых металлов.

Работа выполнена в рамках государственной темы «Газогеохимические поля Мирового океана, геодинамические процессы и потоки природных газов, влияющие на формирование геологических структур с залежами углеводородов и аутигенной минерализации» (№ 121021500055-0); гранта РНФ № 19-17-00234; реализации проекта ГЕОМИР в рамках Десятилетия науки об океане, объявленного ООН в интересах устойчивого развития (2021–2030 гг.); федеральной программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» (ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»).

ЛИТЕРАТУРА

1. Калгин В.Ю., Еськова А.И., Легкодимов А.А. Особенности распространения и генезиса аутигенной сульфидной минерализации в донных отложениях привьетнамского шельфа и склона Южно-Китайского моря // Литология и полезные ископаемые. 2022. № 5. С. 452–464.
2. Сырбу Н.С., Кыонг Д.Х., Якимов Т.С., Холмогоров А.О., Телегин Ю.А., Тсуногай У. Геологические условия формирования газогеохимических полей,

в том числе гелия и водорода, в воде и осадках привьетнамской части Южно-Китайского моря // Георесурсы. 2021. Т. 23. № 3. С. 132–142.
3. Baldermann A., Banerjee S., Czuppon G. et al. Impact of green clay authigenesis on element sequestration in marine settings // Nature Communications. 2022. V. 13. P. 1527.
4. Choi J.H., Hariya Y. Geochemistry and depositional environment of Mn oxide deposits in the Tokoro Belt, northeastern Hokkaido, Japan // Economic Geology. 1992. V. 87. P. 1265–1274.
5. Taylor S.R., McLennan S.M. The continental crust: its composition and evolution. An examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks. Oxford: Blackwell, 1985. 312 p.
6. Trung N.N. The gas hydrate potential in the South China Sea // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2012. V. 88-89. P. 41–47.

МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ОЦЕНКИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА МИНЕРАЛЬНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ПРИРОДНЫХ АЛМАЗАХ ПЕРИДОТИТОВОГО ПАРАГЕНЕЗИСА С ПОМОЩЬЮ РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Калугина А.Д.[1, 2], Зедгенизов Д.А.[1, 3]

[1]Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург, Россия, anastaskalugina@gmail.com
[2]Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск, Россия
[3]Уральский государственный горный университет, Екатеринбург, Россия

Минеральные включения в природных алмазах обычно относятся к перидотитовому или к эклогитовому парагенезисам. Перидотитовая ассоциация включает такие минералы как оливин (форстерит), ортопироксен (энстатит), высокохромистый гранат (пироп-кноррингит), хромит, клинопироксен (хромдиопсид). Высокохромистый гранат является одним из наиболее информативных минералов-индикаторов кимберлитов: по его составу можно судить о типах мантийных пород, их соотношении и положении в разрезе литосферной мантии. Составы мантийных хромдиопсидов используются при термобарометрии и при определении теплового режима литосферной мантии во время кимберлитового магматизма. Эти сведения являются основополагающими при поисково-разведочных работах на алмазы. В минералогических исследованиях рамановскую спектроскопию обычно используют для идентификации минеральных фаз. Однако, сейчас все больше работ направлено на разработку методик определения количественного химического состава силикатов на основе данных их рамановской спектроскопии [Huang et al., 2000; Kuebler et al., 2006; Bersani et al., 2009; Smith et al., 2015].

Исследованные включения оливина в алмазах демонстрируют следующие вариации химического состава: SiO_2 40.0–42.2%, Cr_2O_3<0.13%, MgO 48.2–51.5%, MnO<0.15%, FeO 6.30–9.43%, CaO<0.06% и Mg# 0.900–0.935%. В рамановском спектре оливина два наиболее интенсивных пика (BD1 ~820 см$^{-1}$) и (BD2 ~850 см$^{-1}$) отражают колебания связи Si-O и совместно образуют дублет. Для разных включений оливинов были отмечены смещения положений этих пиков от 822.4 до 824.9 см$^{-1}$ и от 854.7 до 858.3 см$^{-1}$, соответственно. Для оливинов были выявлены значимые положительные корреляции между смещениями мод валентных колебаний связи Si-O и Mg# (r = 0.66 для моды BD1 и r =0.69 для моды BD2). Наблюдаемые корреляции подтверждают, что смещение валентных колебательных мод в рамановском спектре оливина отражает изоморфизм форстерит–фаялит. Полученные зависимости были сопоставлены с результатами работы [Kuebler et al., 2006], где представлены данные по оливинам с широкими вариациями состава (Mg# 0–100%), и показали хорошую сходимость

Включения ортопироксенов в алмазах по своему составу близки к энстатиту, и для них наблюдались относительно слабые вариации содержаний главных элементов. Химический состав изученных включений ортопироксенов в природных алмазах варьирует в пределах: SiO_2 55.5–58.5 мас. %, MgO 33.6–36.7 мас. %, FeO 4.10–6.88 мас. %, Al_2O_3 0.12–0.78 мас. %, Cr_2O_3 0.13–0.45 мас. %, CaO 0.18–0.82 мас. %, Mg# 0.917– 0.932. Для рамановских спектров ортопироксенов характерно проявление нескольких интенсивных мод с частотами близкими к ~230 (ν_1), 340 (ν_3), 660 (ν_{11}), 680 (ν_{12}), 1010 (ν_{16}) и 1030 (ν_{17}) см$^{-1}$. Моды ν_1 и ν_3 связаны с проявлением трансляции металл-кислород (Me-O) в структуре ортопироксена. В рамановских спектрах ортопироксенов с различным химическим составом положение трансляционной моды ν_1 варьирует в диапазонах 235.7–238.9 см$^{-1}$, трансляционная мода ν_3 показывала смещения от 339.3 до 347.9 см$^{-1}$, пары рамановских мод ν_{11}–ν_{12} и ν_{16}–ν_{17} представляют собой дублеты и отражают валентные колебания связей Si-O. В рамановских спектрах исследованных ортопироксенов разного состава для мод валентных колебаний связи Si-O наблюдались следующие смещения: 661.5–665.9 (ν_{11}), 682.1–688.2 (ν_{12}), 1009.4–1018.1 (ν_{16}) и 1023.2–1037.5 (ν_{17}) см$^{-1}$. Для ортопироксенов были отмечены несколько значимых корреляций между смещением интенсивных мод валентных колебаний связи Si-O и изменением химического состава. Для дублета мод валентных колебаний ν_{11}–ν_{12} наблюдалась положительная корреляция со значениями Mg# (r = 0.59 и r = 0.55, соответственно). Положения валентной колебательной моды ν_{17} также положительно зависят от содержаний MgO (r = 0.57). Выявленные корреляции свидетельствуют о влиянии изоморфизма энстатит–ферросилит на смещения мод в рамановском спектре ортопироксена. Полученные зависимости имеют хорошую сходимость с результатами работ [Huang et al., 2000].

Включения клинопироксенов перидотитового парагенезиса представляют собой хромдиопсиды (Cr_2O_3 0.31–5.74 мас. %; CaO 12.8–22.9 мас. %; MgO 12.3–18.3 мас. %) с относительно низкими содержаниями FeO 1.81–3.45 мас. %, Al_2O_3 0.31–5.41 мас. %, и Na_2O 0.28–5.09 мас. %. Для таких включений характерны высокие значения Mg# 0.871–0.944 и Cr# 0.172–0.643. В рамановских спектрах исследованных клинопироксенов обычно проявлены несколько интенсивных мод в диапазонах 300–500, 670 и 1000 $см^{-1}$, отражающих трансляцию Me-O (металл-кислород), валентные колебания связи кремний–«мостиковый» кислород Si-O_{br} (ν_{11}) и связи кремний–«немостиковый» кислород Si-O_{nbr} (ν_{16}), соответственно. Для исследованных клинопироксенов разного состава наблюдалось изменение положения моды валентных колебаний Si-O_{br} (ν_{11}) вплоть до ~10 $см^{-1}$ (665.6–675.5 $см^{-1}$ для включений клинопироксенов в алмазах перидотитового парагенезиса). Положения моды валентных колебаний Si-O_{nbr} (ν_{16}) варьировали в диапазоне 1010.1–1015.3 $см^{-1}$. В работе [Smith, 2015] было отмечено, что смещения пиков в рамановском спектре клинопироксена и гетеровалентный изоморфизм $Na^{+}Al^{3+}$—$Ca^{2+}Mg^{2+}$ показывают зависимости близкие к линейным. Сопоставление данных по смещению основной интенсивной моды Si-O_{br} (ν_{11}) в рамановских спектрах клинопироксена и химическим составом (данные рентгеноспектрального микроанализа) позволили выявить ряд линейных зависимостей для ряда главных компонентов: Na_2O (r = 0.95) и Al_2O_3 (r = 0.97) и CaO (r = –0.88) и MgO (r = –0.92). Наблюдаемые линейные зависимости делают возможным создание методики количественной оценки содержаний (CaO, MgO, Na_2O, Al_2O_3).

Исследованные включения гранатов в алмазах попадают в области составов гранатов гарцбургитовых, лерцолитовых и верлитовых разновидностей. Для них характерны повышенные содержания Cr_2O_3 (3.91–17.1 мас. %) и MgO (16.1–23.9 мас. %), а также широкие вариации содержаний CaO (0.92–9.75 мас. %) и FeO (5.92–8.44 мас. %). Содержание MnO варьирует в пределах 0.24–0.46 мас. %; TiO_2 и Na_2O не превышает 0.63 мас. % и 0.18 мас. %, соответственно. В рамановских спектрах включений гранатов в алмазах наиболее сильные интенсивные моды проявлены в частотных диапазонах вращательных R[SiO_4] (~360 $см^{-1}$), деформационных ν_2 (~550 $см^{-1}$) и валентных ν_1 (~910 $см^{-1}$) колебаний в SiO_4-тетраэдре. Также для спектров высокохромистых перидотитовых гранатов характерна относительно высокая интенсивность моды валентных колебаний ν_3 (~860 $см^{-1}$). Мода валентных колебаний ν_1 обычно показывает самую высокую относительную интенсивность в рамановских спектрах гранатов мантийных парагенезисов, однако по мере увеличения содержания Cr ее интенсивность снижается, а для сильно высокохромистых перидотитовых гранатов может наблюдаться раздвоение этой моды с проявлением пика ~930 $см^{-1}$ [Bersani et al., 2009]. Характерный рамановский спектр с раздвоением моды ν_1 наблюдался для высокохромистого (Cr_2O_3 17.1 мас. %) включения пиропа с проявлением цветового реверса в окрасе (эффект смены цвета обусловлен наличием ионов хрома Cr^{3+}). В рамановских спектрах включений наблюдались смещения в диапазонах 361.2–365.2 $см^{-1}$ для R[SiO_4], 546.7–559.6 $см^{-1}$ для ν_2, 910.9–928.8 $см^{-1}$ для ν_1 и 854.9–870.2 $см^{-1}$ для ν_3. Для исследованных включений гранатов были выявлены несколько наиболее значимых корреляций между смещениями мод валентных (ν_1, ν_3) и деформационных (ν_2) колебаний и химическим составом. Для валентных колебательных мод (ν_1, ν_3) наблюдались сильные смещения в зависимости от содержаний Ca и Mg. Рамановская мода валентных колебаний (ν_1) имеет отрицательную корреляцию с содержанием Ca (r = –0.85) и положительную корреляцию с содержанием Mg (r = 0.83). В рамановских спектрах перидотитовых гранатов смещения валентной колебательной моды (ν_3) также коррелируют с содержаниями Ca (r = –0.92) и Mg (r = 0.87). Деформационная колебательная мода (ν_2) показывает отчетливые линейные зависимости от содержаний Al (r = 0.89) и Cr (r = –0.87). На основании выраженных отрицательной зависимости положений основных валентных колебательных мод (ν_1, ν_3) от содержания Ca и положительной – от Mg, а также отрицательной корреляции положения деформационных колебательных мод с Cr и положительной – с Al, можно полагать, что наблюдаемые смещения валентных мод в большей степени отражают изоморфизм пары Ca-Mg в позиции MeO_8, а смещение моды ν_2 в гранатах перидотитового парагенезиса в большей степени отражает изоморфизм пары Al-Cr в позиции MeO_6.

Выявленные корреляции между химическим составом и положением основных рамановских мод для минеральных включений в алмазах перидотитового парагенезиса и построенные для них регрессионные линии были использованы при создании программы в Wolfram Mathematica, которая позволяет идентифицировать минералы и определять количественные содержания главных химических компонентов в клинопироксене и гранате *in situ* на основе данных рамановской спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Российского научного фонда (грант РНФ № 22-17-00177).

ЛИТЕРАТУРА

1. Bersani D., Ando S., Vignola P., Moltifiori G., Marino I.-G., Lottici P.P., Diella V. Micro-Raman spectroscopy as a routine tool for garnet analysis // Spectrochimica Acta. 2009. V. 73. P. 484–491.
2. Huang E., Chen C.H., Huang T., Lin E.H., Xu J.A. Raman spectroscopic characteristics of Mg-Fe-Ca pyroxenes // American Mineralogist. 2000. V. 85. P. 473–479.
3. Kuebler K.E., Jolliff B.L., Wang A., Haskin L.A. Extracting olivine (Fo–Fa) compositions from Raman spectral peak positions // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2006. V. 70. P. 6201–6222.
4. Smith D.C. The RAMANITA method for non–destructive and in situ semi– quantitative chemical analysis of mineral solid–solutions by multidimensional calibration of Raman wavenumber shifts // Spectrochimica Acta. 2015. V. 61. P. 2299–2314.

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛОХИМИИ РЕДКИХ СИЛИКАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ ПОРОД МУРУНСКОГО МАССИВА

Канева Е.В., Радомская Т.А., Богданов А.И., Шендрик Р.Ю.

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, Россия, kev604@mail.ru

Редкие силикаты, кристаллизующиеся в породах щелочного Мурунского массива, обнаруживают конституционное родство, характеризующее условия их образования и состав минералообразующей среды.

Кристаллические структуры щелочных силикатов, рассматриваемых в докладе, содержат кремнекислородные анион-радикалы редких типов: они представляют собой цепочки, изогнутые ленты, трубки, слои из кремнекислородных колец, имеющие широкие полости или каналы. Катионы K или Na скрепляют кремнекислородные цепочки, сконденсированные в трубки или слои [Канева, 2020]. С химический точки зрения отмечается, что минералы Мурунского массива по сравнению с аналогичными минералами из других месторождений содержат больше F в позициях, обычно занятых (OH)-группой и F.

Силикаты с изолированными тетраэдрическими слоями, даванит $K_2Ti(Si_6O_{15})$ [Lazebnik et al, 1984] и делиит $K_2Zr(Si_6O_{15})$ [Lazebnik and Makhotko, 1982], в качестве анион-радикала содержат неразветвленный слой $[Si_6O_{15}]^{6-}$, образованный сконденсированными волластонитовыми $[Si_3O_9]^{6-}$-цепочками. Владыкинит $Na_3Sr_4(Fe^{2+}Fe^{3+})(Si_8O_{24})$ имеет разветвленный слой $[Si_8O_{24}]^{16-}$, дополненный тетраэдрами $[Fe^{2+},Fe^{3+}O_4]$ [Chakhmouradian et al., 2014]. Силикат с изолированными тетраэдрическими цепочками нунканбахит $BaKNaTi_2(Si_4O_{12})O_2$ строится на основании неразветвленной изолированной батиситовой цепочки $[Si_4O_{12}]^{8-}$ [Uvarova et al., 2010].

Силикаты с гибридными тетраэдрическими анион-радикалами, тинаксит и токкоит [Lacalamita et al., 2017; Kaneva and Shendrik, 2022], $K_2Ca_2NaTi(Si_7O_{18}OH)O$ и $K_2Ca4(Si_7O_{18}OH)(OH,F)$, отличаются очень редким типом гибридной цепочки $[Si_7O_{18}]^{8-}$, являющейся результатом конденсирования волластонитовой $[Si_3O_9]^{6-}$- и власовитовой $[Si_4O_{11}]^{6-}$-цепочек.

Нарсарсукит [Schingaro et al., 2017] $Na_4Ti_2(Si_8O_{20})O_2$ с неразветвленной двойной $[Si_8O_{20}]^{8-}$-цепочкой, агреллит [Kaneva et al., 2020a; Kaneva et al., 2020d] $NaCa_2(Si_4O_{10})F$ с разветвленной изолированной $[Si_8O_{20}]^{6-}$ цепочкой (две сконденсированные власовитовые $[Si_4O_{11}]^{6-}$-цепочки), франкаменит [Rozhdestvenskaya et al., 1996] $K_3Na_3Ca_5(Si_{12}O_{30})(F,OH)_4 \cdot nH_2O$ с неразветвленной $[Si_{12}O_{30}]^{12-}$-цепочкой и мизерит [Kaneva et al., 2014] $KCa_6(Si_8O_{22})(OH,F)_2 \cdot nH_2O$ с неразветвленной $[Si_{12}O_{30}]^{12-}$-цепочкой и $[Si_3O_9]^{6-}$-диортогруппой являются представителями силикатов с трубчатыми тетраэдрическими анион-радикалами.

Кольцевой бериллосиликат одинцовит [Расцветаева и др., 1995] $K_2Na_4Ca_3Ti_2Be_4Si_{12}O_{38}$ содержит шестерные одинарные тетраэдрические кольца $[Si_6O_{18}]^{12-}$ в структуре.

К силикатам с двойными тетраэдрическими слоями, встречающимися на Мурунском массиве, принадлежат федорит [Kaneva et al., 2020e] $(Na,K)_{2-3}Ca_4Na_3(Si_{16}O_{38})(OH,F)_2 \cdot nH_2O$ с неразветвленным слоем $[Si_{16}O_{38}]^{12-}$ и недавно обнаруженные на месторождении минералы карлтонит и фторкарлтонит [Kaneva et al., 2020c; Kaneva et al., 2022; Kaneva et al., 2023], $KNa_4Ca_4(Si_8O_{18})(CO_3)_4(OH) \cdot H_2O$ и $KNa_4Ca_4(Si_8O_{18})(CO_3)_4F \cdot H_2O$, имеющие разветвленный слой $[Si_8O_{18}]^{4-}$.

Наконец, наиболее структурно сложные денисовит [Rozhdestvenskaya et al., 2017] $K_{14+x}(Ca,Na,Mn,Fe)_{48}(Si_{60}O_{162})F_{16}(O_x,OH_{4-x}) \cdot 2H_2O$ и чароит [Rozhdestvenskaya et al., 2011, Kaneva et al., 2020b] содержат несколько типов тетраэдрических анион-радикалов в структуре. Денисовит имеет два типа цепочек: отдельные неразветвленные ксонотлитовая $[Si_6O_{17}]^{10-}$- и $[Si_{12}O_{30}]^{12-}$-цепочки, а чароит характеризуется тремя: отдельными неразветвленными ксонотлитовой $[Si_6O_{17}]^{10-}$- и $[Si_{12}O_{30}]^{12-}$-цепочками и гибридной $[Si_{17}O_{43}]^{18-}$-цепочкой.

Биоактивная стеклокерамика на основе минеральных фаз с трубчатыми структурными единицами является перспективным материалом и имеет широкий спектр применения благодаря своей прочности на растяжение и высокой вязкости. Минералы щелочных пород, содержащие дополнительные ионы, входящие в кристаллическую структуру, могут найти применение в различных областях фотоники.

Исследование кристаллохимических и спектроскопических особенностей минералов имеет важное значение как для поиска новых перспективных материалов, так и для понимания условий образования данных минералов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22–27–00183, https://rscf.ru/project/22-27-00183/.

ЛИТЕРАТУРА

1. Канева Е.В. Редкие силикаты со сложными структурами (Мурунский массив): кристаллохимический обзор. Материалы XI Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования», 25-28 мая 2020 г. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2020. С. 113–115.
2. Расцветаева Р.К., Евсюнин В.Г., Кашаев А.А. Кристаллическая структура нового природного K,Na,Ca-титаноберриллосиликата // Кристаллография. 1995. Т. 40 (2). С. 253–257.
3. Chakhmouradian A.R., Cooper M.A., Ball N., Reguir E.P., Medici L., Abdu Y.A. and Antonov A.A. Vladykinite, $Na_3Sr_4(Fe^{2+}Fe^{3+})Si_8O_{24}$: A new complex sheet silicate from peralkaline rocks of the Murun complex, eastern Siberia, Russia // American Mineralogist. 2014. V. 99(1). P. 235–241.
4. Kaneva E., Bogdanov A., Radomskaya T., Belozerova O., Shendrik R. Crystal-chemical characterization and spectroscopy of fluorcarletonite and carletonite // Mineralogical Magazine. 2023. P. 1–28.
5. Kaneva E., Bogdanov A. and Shendrik R. Structural and vibrational properties of agrellite // Scientific reports. 2020a. V. 10(1). P. 1–15.
6. Kaneva E., Lacalamita M., Mesto E., Schingaro E., Scordari F. and Vladykin N. Structure and modeling of disorder in miserite from the Murun (Russia) and Dara-i-Pioz (Tajikistan) massifs // Physics and Chemistry of Minerals. 2014. V. 41(1). P. 49–63.
7. Kaneva E., Radomskaya T., Shendrik R. Fluorcarletonite – a new blue gem material // The Journal of Gemmology. 2022. V. 38(4). P. 342–351.
8. Kaneva E.V., Radomskaya T.A., Shendrik R.Y., Chubarov V.M., Amosova A.A. and Mitichkin M.A. FTIR, XRF and powder XRD experimental study of charoite: Crystal chemical features of two associated generations. In Minerals: Structure, Properties, Methods of Investigation, Springer, Cham. 2020b. P. 97–104.
9. Kaneva E., Radomskaya T., Suvorova L., Sterkhova I. and Mitichkin M. Crystal chemistry of fluorcarletonite, a new mineral from the Murun alkaline complex (Russia) // European Journal of Mineralogy. 2020c. V. 32(1). P. 137–146.
10. Kaneva E. and Shendrik R. Tinaksite and tokkoite: X-ray powder diffraction, optical, and vibrational properties // Crystals. 2022. V. 12(3). P. 377.
11. Kaneva E., Shendrik R., Mesto E., Bogdanov A. and Vladykin N. Spectroscopy and crystal chemical properties of $NaCa_2[Si_4O_{10}]F$ natural agrellite with tubular structure // Chemical Physics Letters. 2020d. V. 738. P. 136868.
12. Kaneva E.V., Shendrik R.Y., Radomskaya T.A. and Suvorova L.F. Fedorite from Murun alkaline complex (Russia): Spectroscopy and crystal chemical features // Minerals. 2020e. V. 10(8). P. 702.
13. Lacalamita M., Mesto E., Kaneva E., Scordari F., Pedrazzi G., Vladkyn N. and Schingaro E. Structure refinement and crystal chemistry of tokkoite and tinaksite from Murun massif (Russia) // Mineralogical Magazine. 2017. V. 81. P. 251–272.
14. Lazebnik K.A., Lazebnik Yu.D. and Makhotko V.F. Davanite ($K_2TiSi_6O_{15}$) – a new alkaline titanosilicate // Zapiski Vsesoyuznogo Mineralogicheskogo Obschestva. 1984. V. 113(1). P. 95–97.
15. Lazebnik K.A. and Makhotko V.F. Dalyite, the first finding in the USSR // Zapiski Vsesoyuznogo Mineralogicheskogo Obschestva. 1982. V. 111. P. 587–593.
16. Rozhdestvenskaya I.V., Mugnaioli E., Czank M., Depmeier W., Kolb U. and Merlino S. Essential features of the polytypic charoite-96 structure compared to charoite-90 // Mineralogical Magazine. 2011. V. 75(6). P. 2833–2846.
17. Rozhdestvenskaya I.V., Mugnaioli E., Schowalter M., Schmidt M.U., Czank M., Depmeier W. and Rosenauer A. The structure of denisovite, a fibrous nanocrystalline polytypic disordered 'very complex' silicate, studied by a synergistic multi-disciplinary approach employing methods of electron crystallography and X-ray powder diffraction // IUCrJ. 2017. V. 4(3). P. 223–242.
18. Rozhdestvenskaya I.V., Nikishova L.V., and Lazebnik K.A. The crystal structure of frankamenite // Mineralogical Magazine. 1996. V. 60(403). P. 897–905.
19. Schingaro E., Mesto E., Lacalamita M., Scordari F., Kaneva E. and Vladykin N.V. Single-crystal X-ray diffraction, EMPA, FTIR and X-ray photoelectron spectroscopy study of narsarsukite from Murun Massif, Russia // Mineralogical Magazine. 2017. V. 81(2). P. 339–354.
20. Uvarova Y.A., Sokolova E., Hawthorne F.C., Liferovich R.P., Mitchell R.H., Pekov I.V. and Zadov A.E. Noonkanbahite, $BaKNaTi_2(Si_4O_{12})O_2$, a new mineral species: description and crystal structure // Mineralogical Magazine. 2010. V. 74. P. 441–450.

КРИСТАЛЛОХИМИЯ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОВЕДЕНИЕ Fe-ОБОГАЩЕННОГО СОГДИАНИТА

Канева Е.В., Шендрик Р.Ю., Богданов А.И., Белозёрова О.Ю., Радомская Т.А.

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, Россия, kev604@mail.ru

Согдианит, $Zr_2\square KLi_3Si_{12}O_{30}$, представляет собой силикат группы осумилита с кристаллической структурой миларитового типа (общая формула: $^{VI}A_2^{IX}B_2^{XII}C^{XVIII}D^{IV}(T2)_3^{IV}(T1)_{12}O_{30}$). Полученный в [Geiger and Grodzicki, 2012] Мёссбауэровский спектр согдианита показал, что Fe^{3+} находится в октаэдрической позиции *A*, а Fe^{2+} отсутствует в согдианите. Исследования [Park et al., 2007] и [Röska et al., 2018] показали, что фазы согдианитового структурного типа можно рассматривать в свете перспективы их применения в виде высокотемпературных суперионных проводников.

Объект и методы исследования. В настоящем исследовании использовался образец согдианита, найденный на массиве Дара-й-Пиоз (Таджикистан).

Рентгеноструктурный анализ выбранного монокристалла был проведен на автоматическом дифрактометре Bruker AXS D8 VENTURE (Bruker AXS, Берлин, Германия) с использованием Mo*Ka* излучения при комнатной температуре. Химический состав определен с помощью электронно-зондового микроанализа (микроанализатор Jeol JXA-8200, JEOL Ltd, Токио, Япония). Данные высокотемпературной порошковой рентгеновской дифракции были получены на воздухе с помощью порошкового дифрактометра Bruker D8 ADVANCE (Bruker AXS, Берлин, Германия) (излучение Cu*Ka*), оснащенного нагревательной камерой HTK16. Дифрактограммы были сняты в диапазоне между 8° и 65° 2θ с размером шага 2θ – 0.02° и скоростью 1 сек/шаг, температурным шагом скорости ступенчатого нагрева и охлаждения – 25 °C/мин, дискретными ступенями – 50 °C до 750 °C и 100 °C до 30 °C. Уточнение параметров элементарной ячейки выполнено с помощью программного пакета TOPAS 4.2 [Bruker, 2008]. Коэффициенты тензора теплового расширения и ориентация главных осей тензора теплового расширения относительно кристаллографических осей определялись с помощью программы TEV [Langreiter and Kahlenberg, 2015].

Результаты исследования и их обсуждение. Кристаллохимическая формула исследуемого образца: $(Fe^{3+}_{0.74}Zr_{0.64}Ti_{0.46}Al_{0.15})(\square_{1.02}Na_{0.98})K[Li_3Si_{12}O_{30}]$.

Так же как и кристаллы, исследованные в [Cooper et al., 1999] (с формулой $((Zr_{0.75}Fe^{3+}_{0.72}Ti_{0.38}Al_{0.13})(\square_{1.15}Na_{0.85})K[Li_3Si_{12.02}O_{30}])$ и в [Park et al., 2007] $((Zr_{1.18}Fe^{3+}_{0.55}Ti_{0.24}Al_{0.03})(\square_{1.64}Na_{0.36})K_{0.85}[Li_3Si_{12.02}O_{30}])$, наш образец минерала представляет собой твердый раствор (преимущественно между сугилитом (Su) и согдианитом (So) с примесью беразанскита (Be) и алюмосугилита (Sa)). Поскольку в полученном составе четырехвалентных катионов в положении *A* больше, чем трехвалентных, а Na в положении *B* не преобладает над вакансией, согласно [Hawthorne, 2002] и [Hawthorne, 2023], исследуемый образец имеет конечный члена изоморфного ряда – «согдианит» с $A_2 = M^{4+}_2$; $B_2 = \square_2$.

Исходные параметры элементарной ячейки изучаемого Fe-обогащенного согдианита, полученные при уточнении порошковых данных, следующие: a = 10.144(7) Å, c = 14.339(9) Å и V = 1277.9(8) Å^3 (при 30 °C), и близки к значениям, полученным с помощью монокристального рентгеноструктурного анализа. Кристаллическая структура согдианита показана на рис. 1 а.

В исследованном диапазоне температур (30–750 °C) не наблюдалось никаких свидетельств фазового перехода, и все дифракционные картины были успешно проиндицированы в пространственной группе *P6/mcc*. Изменение объема элементарной ячейки в зависимости от T показано на рис. 2 а, изменение параметров элементарной ячейки показано на рис. 2 б. Тепловое расширение согдианита является анизотропным (графическое представление теплового расширения согдианита показано на рис. 1 б, в). При T = 30–50 °C минерал демонстрирует положительное расширение во всех направлениях (рис. 1 б) (коэффициенты теплового расширения равны $\alpha a{=}\alpha b{:}\alpha c$ (10^{-5}) = 1.70:1.49 при 50 °C), тогда как сжатие в направлении перпендикулярно оси *c* происходит при T = 150 °C (рис. 1 б). Коэффициенты теплового расширения равны $\alpha a{=}\alpha b{:}\alpha c$ (10^{-6}) = –3.69:7.69 при 150 °C. В диапазоне температур 250–400 °C согдианит вновь предпочтительно расширяется в плоскости (*a*-*b*) с увеличением объема элементарной ячейки (рис. 1 б, 2). Коэффициенты теплового расширения: $\alpha a{=}\alpha b{:}\alpha c = 5.73\times10^{-6}{:}{-}8.54\times10^{-7}$ при 250 °C и $6.89\times10^{-6}{:}{-}2.76\times10^{-7}$ при 400 °C. Начиная с 450 °C минерал проявляет сильное отрицательное тепловое расширение в той же плоскости (рис. 1 в), которое уменьшается при достижении температуры 650 °C и вновь становится положительным при 750 °C

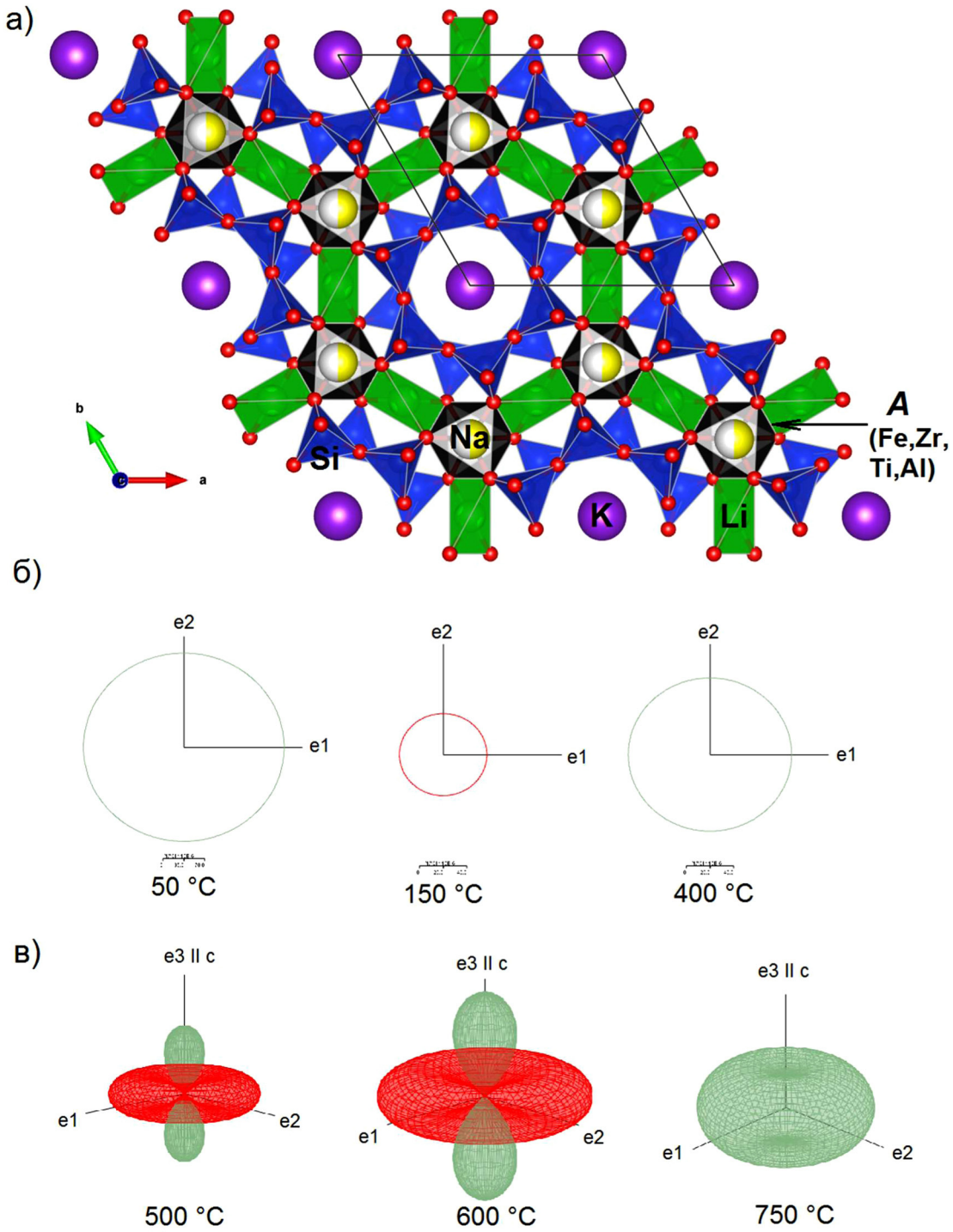


Рис. 1. Кристаллическая структура исследуемого образца согдианита в проекции вдоль оси *c* (а) и графическое изображение тензоров теплового расширения согдианита при указанных температурах: б) сечение e1–e2 (перпендикулярно оси *c*); в) трехмерный вид

(рис. 1 в). Коэффициенты теплового расширения равны αa=αb:αc (10^{-5}) = –2.39:2.55 при 600 °C и 6.57:2.92 при 750 °C.

Сравнивая полученные результаты с ранее опубликованными данными ([Park et al., 2007] и [Röska et al., 2018]) (рис. 2), отмечается, что важным отличием являются показатели температурных барьеров начала и окончания процессов теплового расширения и сжатия в разных направлениях кристаллической структуры. Термическое расширение структуры в работах [Park et al., 2007] и [Röska et al., 2018] при повышении температуры происходит нелинейно с положительными коэффициентами теплового расширения объема элементарной ячейки (рис. 2 а). Параметр элементарной ячейки *a* немного уменьшается в диапазоне температур от 27 до 150 °C, а затем увеличивается

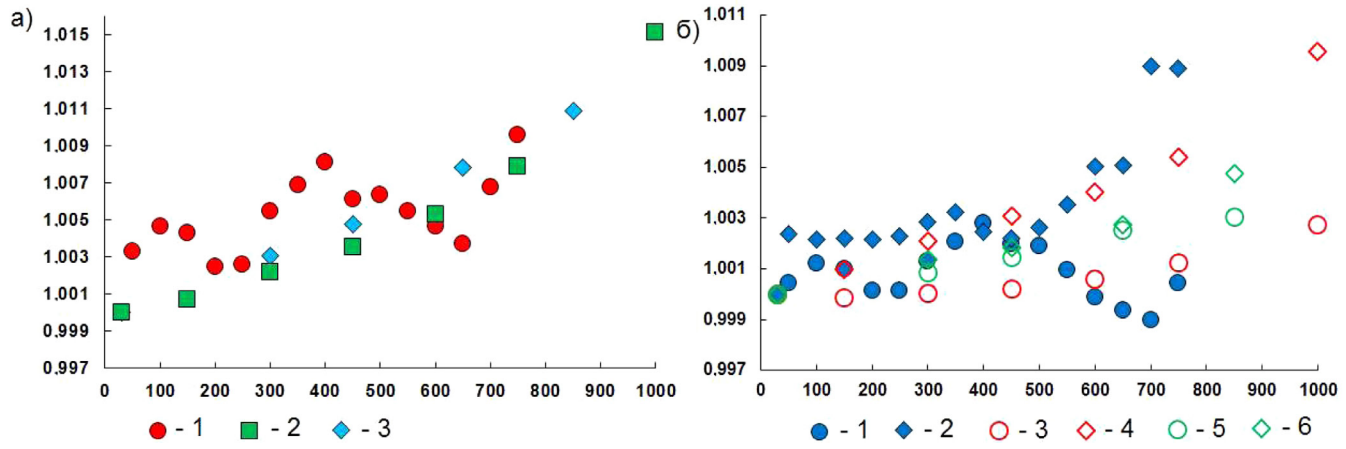


Рис. 2. Нормированные объем (а) и параметры (б) элементарной ячейки согдианита в зависимости от температуры. Для сравнения приведены данные для согдианита состава $(Zr_{0.75}Fe^{3+}_{0.72}Ti_{0.38}Al_{0.13})(\square_{1.15}Na_{0.85})K[Li_3Si_{12.02}O_{30}]$ из работы [Park et al., 2007] и синтетического аналога сугилита состава $Fe_2Na_2K[Li_3Si_{12}O_{30}]$ из работы [Röska et al., 2018]: а) 1 – V/V_{RT} (Å^3) данная работа, 2 – V/V_{RT} (Å^3) [Park et al., 2007], 3 – V/V_{RT} (Å^3) [Röska et al., 2018]; б) 1 – a/a_{RT} (Å) данная работа, 2 – c/c_{RT} (Å) данная работа, 3 – a/a_{RT} (Å) [Park et al., 2007], 4 – c/c_{RT} (Å) [Park et al., 2007], 5 – a/a_{RT} (Å) [Röska et al., 2018], 6 – c/c_{RT} (Å) [Röska et al., 2018]

до 1000 и 850 °C, соответственно (рис. 2 б). В нашем эксперименте уменьшение значения *a* происходит при более высоких температурах – от 100 до 250 °C (рис. 2 б). В диапазоне 400–700 °C также отмечается сжатие, не проявляющееся в экспериментах [Park et al., 2007] и [Röska et al., 2018]. Плавное увеличение значения параметра *c* в нашем эксперименте происходит до температуры 350 °C, прекращаясь в диапазоне 350–450 °C, и дальнейший рост его происходит довольно резко, сопоставимо с трендом роста значений для *c* в работах [Park et al., 2007] и [Röska et al., 2018] (рис. 2 б).

Наблюдаемое термоупругое поведение порошкового образца Fe-обогащенного согдианита может быть объяснено протеканием в структуре предполагаемого в работах [Park et al., 2007] и [Röska et al., 2018] механизма диффузии ионов Li^+ и Na^+. По данным [Röska et al., 2018], образец синтетического сугилита уже при 670 °C показывает значение ионной проводимости $\sigma_{DC} = 1.7\times10^{-3}$ См·см$^{-1}$ в плоскости (*a*–*b*), а согдианит в эксперименте [Park et al., 2007] при 650 °C достигает проводимости $\sigma_{DC} = 4.1\times10^{-5}$ См·см$^{-1}$.

В рамках повышенного интереса к минералогии группы миларита и роли легких литофильных элементов в минералах, важное значение имеют детальные исследования данной группы минералов для дальнейшего применения их в качестве перспективных материалов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-27-00183, https://rscf.ru/project/22-27-00183/.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bruker AXS Topas V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. User's Manual, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany. 2008.
2. Cooper M.A., Hawthorne F.C., Grew E.S. The crystal chemistry of sogdianite, a milarite-group mineral // American Mineralogist. 1999. V. 84(5–6). P. 764–768.
3. Geiger C.A., Grodzicki M. A ^{57}Fe Mössbauer spectroscopic study of sogdianite: an example of a symmetric electric field gradient around Fe^{3+} // Physics and Chemistry of Minerals. 2012. V. 39. P. 73–78.
4. Hawthorne F.C. On the definition of distinct species: a critique of current IMA-CNMNC procedures // Mineralogical Magazine. 2023. P. 1–11.
5. Hawthorne F.C. The use of end-member charge-arrangements in defining new mineral species and heterovalent substitutions in complex minerals // Canadian Mineralogist. 2002. V. 40(2). P. 699–710.
6. Langreiter T., Kahlenberg V. TEV – a program for the determination of the thermal expansion tensor from diffraction data // Crystals. 2015. V. 5. P. 143–153.
7. Park S.H., Hoelzel M., Boysen H., Schmidbauer E. Lithium conductivity in an Li-bearing double-ring silicate mineral, sogdianite // Journal of Solid State Chemistry. 2007. V. 180(4). P. 1306–1317.
8. Röska B., Akter I., Hoelzel M., Park S.-H. Na^+/Li^+-ionic conductivity in $Fe_2Na_2K[Li_3Si_{12}O_{30}]$ // Journal of Solid State Chemistry. 2018. V. 264. P. 98–107.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ МЕТЕОРОВ ПО НАЗЕМНЫМ НАБЛЮДЕНИЯМ

Карташова А.П.[1], Ефремов В.В.[2]

[1]Институт астрономии Российской академии наук, Москва, Россия, akartashova@inasan.ru
[2]Институт динамики геосфер Российской академии наук им. М.А. Садовского, Москва, Россия

Метеороиды имеют размеры от 30 мкм до 1 м в диаметре. В настоящее время единственным способом их регистрации является наблюдение этих частиц при столкновении с атмосферой Земли (метеоров). Метеорные явления длятся несколько секунд, и заранее неизвестно, в какой области неба и когда они произойдут.

Несмотря на длительную историю изучения метеорных явлений, задача точного определения параметров метеорных частиц остается по-прежнему актуальной. Различные методы и виды наблюдений используются для исследования метеорных частиц. Каждый способ регистрации метеорных явлений (например, фотографический, телевизионный, радиолокационный и др.) имеет свои достоинства и недостатки. Обычно параметры метеороидов оцениваются на основе данных различных наблюдений при тех или иных допущениях. Эти допущения оказывают заметное влияние на оценку параметров метеороидов, которые определяются с большой неопределенностью.

Различные оптические установки, которые используются в настоящее время, предназначены для регистрации метеоров в разных диапазонах яркостей (и, соответственно, разных масс) [Bland et al., 2012; Kokhirova et al., 2015; Jenniskens et al., 2016; Colas et al., 2020; Hankey et al., 2020]. Как правило, различают два основных типа таких установок. Метеорные камеры позволяют регистрировать мелкие метеорные тела с размером, не превышающим 1 см, на высотах 130–70 км с максимальными яркостями до примерно -2^m -4^m. Более крупные тела проникают в атмосферу на более низкие высоты, их яркость значительно выше и может достигать -17 зв. величины и даже более. Такие болиды регистрируют болидными камерами; болиды ярче -17 зв. величины называются суперболидами и могут регистрироваться спутниковыми системами наблюдений. Для получения хороших результатов необходимо проводить базисные наблюдения, где один и тот же метеор должен быть зарегистрирован двумя и более камерами, чьи поля зрения перекрываются (обычно на расстояниях от 20 до 100 км). Обработка наблюдений, полученных при базисных наблюдениях, позволяет получить абсолютную яркость, координаты метеорного трека, высоту вдоль трека, скорость входа, координаты радианта, орбитальные параметры, кривую блеска для каждого зарегистрированного метеора.

Метеорные наблюдения в Институте астрономии РАН (совместно с ИДГ РАН) проводятся с помощью метеорных установок. Эти установки состоят из следующих компонентов: черно-белой видеокамеры высокого разрешения Watec LCL-902HS Ultimate, широкоугольного объектива Computar 6/0.8 (F=6 мм, светосила 1:0.8), персонального компьютера и системы видеозахвата UFOCapture. Поле зрения камер 50°×40°, предельная звездная величина для метеоров +4m (для Московской области) [Kartashova et al., 2015a]. Полученные многолетние наблюдения позволили получить индивидуальные оценки метеорных частиц и провести анализ метеорных потоков [Kartashova et al., 2015b].

В последнее время, особенно после 15 февраля 2013 г., когда произошло Челябинское событие, популярны стали ролики с болидами, зарегистрированными камерами наружного наблюдения и видеорегистраторов из машин. Для исследования нескольких болидов использовался подобный материал. На примере Челябинского события [Popova et al., 2013] и метеорита Озерки [Kartashova et al., 2020] были продемонстрированы возможности определения параметров подобных событий, их особенности и недостатки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bland P.A., Spurný P., Bevan A.W.R. et al. The Australian Desert Fireball Network: a new era for planetary science // Australian Journal of Earth Sciences. 2012. V. 59(2). P. 177–187.
2. Colas F., Zanda B., Bouley S. et al. FRIPON: a worldwide network to track incoming meteoroids // Astronomy and Astrophysics. 2020. V. 644. P. A53.
3. Hankey M., Perlerin V., Meisel D. The all-sky-6 and the Video Meteor Archive system of the AMS Ltd. // Planetary and Space Science. 2020. V. 190. P. 105005.
4. Jenniskens P., Nénon Q., Gural P.S. et al. CAMS newly detected meteor showers and the sporadic background // Icarus. 2016. V. 266. P. 384–409.
5. Kartashova A., Bolgova G. Double-station meteor observations by INASAN // Proceedings of the

International Meteor Conference. 2015a. P. 147–148.
6. Kartashova A.P., Bolgova G.T. TV observations of the Perseid meteor shower in 2012–2013 // Planetary and Space Science. 2015b. V. 118. P. 120–126.
7. Kartashova A., Golubaev A., Mozgova A., Chuvashov I., Bolgova G. et.al. Investigation of the Ozerki meteoroid parameters // Planetary and Space Science. 2020. V. 193. P. 105034.
8. Kokhirova G.I., Babadzhanov P.B., Khamroev U.Kh. Tajikistan fireball network and results of photographic observations // Solar System Research. 2015. V. 49(4). P. 275–283.
9. Popova O.P., Jenniskens P., Emel'yanenko V., Kartashova A. et al. Chelyabinsk Airburst, Damage Assessment, Meteorite Recovery and Characterization // Science. 2013. V. 342(6162). P. 1069–1073.

ПАРАГЕНЕЗИСЫ АПОДОЛОМИТОВОГО НЕФРИТА КАВОКТИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ, СРЕДНЕ-ВИТИМСКАЯ ГОРНАЯ СТРАНА: ЗАЛЕЖЬ 1 УЧАСТКА ПРОЗРАЧНЫЙ

Кислов Е.В.

Геологический институт им. Н.Л. Добрецова СО РАН, Улан-Удэ, Россия, evg-kislov@ya.ru

Светлоокрашенный нефрит бассейна р. Кавокта найден в 1983 г. при проведении экспедицией «Байкалкварцсамоцветы» поисковых работ на нефрит в районе нижнего течения р. Ципа. Первый аллювиальный валун нефрита обнаружил Ю.С. Вепрев. В.И. Стругов и В.Я. Беляев выявили и оконтурили ореол распространения валунов нефрита в русловых отложениях р. Кавокта. В 1984 г. В.И. Стругов и Н.В. Секерина нашли коренные выходы. В 1984–1993 гг. в бассейне верхнего течения р. Кавокта было разведано Кавоктинское коренное месторождение с Прозрачным и Медвежьим участками. С 2007 г. семейно-родовой эвенкийской общиной «Дылача» проводились добыча с эксплуатационной разведкой. АО «Забайкальское горнорудное предприятие» с 2014 г. ведет геологоразведочные работы и добычу [Гомбоев и др., 2017]. В 2021 г. поставлены на баланс запасы Левобережного участка месторождения.

В этой работе геологическая обстановка, минеральный состав, особенности формирования и преобразования нефрита месторождения изучены на примере залежи № 1 участка Прозрачный.

Кавоктинское – наиболее крупное месторождение аподоломитового нефрита России: на 01.01.2022 запасы по C_2 346.81 т. В 2021 г. добыто 70.36 т или 28.58 % добычи нефрита России, в 2022 г. добыто уже 290.16 т. Месторождение выделяется высоким качеством нефрита.

Площадь месторождения сложена гранитами, диоритами 1-ой фазы позднепалеозойского витимканского комплекса. В меньшей степени проявлены небольшие тела лейкократовых гранитов 2-ой фазы витимканского комплекса. В гранитах залегают ксенолиты сложной формы, останцы в провисах кровли пород талалинской толщи (ранее – суванихинской свиты), как сейчас считается, нижнего протерозоя. Они представлены метапесчаниками, кристаллическими сланцами, амфиболитами, доломитовыми мраморами. Степень метаморфизма отвечает амфиболитовой и эпидот-амфиболитовой фациям. Полная метасоматическая зональность: доломитовый мрамор – кальцифир – кальцит-тремолитовый скарн с нефритом – эпидот-тремолитовый скарн – амфиболит или диорит. Чаще наблюдаются сокращенные варианты зональности.

На месторождении выделено 3 участка, состоящих из 6 нефритоносных зон, включающих в себя залежи нефрита. Участок Прозрачный на северо-западе месторождения включает нефритоносные зоны 1 и 2. Нефритоносная зона 1 субширотного простирания находится на южном фланге участка и объединяет залежи № 1, 4, 9.

Залежь № 1 – нефритовое тело с тектоническими контактами сложной морфологии с пережимами, раздувами в районе контакта доломитовых мраморов с эпидотизированными амфиболитами. Длина залежи 15 м, мощность 0.2–2.8 м, падение крутое на юго-запад под углом 60–70°. Вскрыта на глубину 15 м. На глубине выявляется сложная пропеллерообразная морфология за счет изменения углов падения от 20 до 65° [Гомбоев и др., 2017].

Доломитовые мраморы слагают относительно небольшие тела удлиненной и неправильной формы. Это белые, светло-серые, средне-крупнозернистые породы с массивной, участками полосчатой текстурой. Состоят они из доломита (50–60%) и кальцита. В скарнированных мраморах отмечается до 5% форстерита, диопсида, тремолита, серпентина.

Амфиболиты пространственно тяготеют к телам доломитовых мраморов. Внешне это полосчатые и пятнистые породы зеленоватых тонов, сложены крупными призматическими зернами роговой обманки и неправильно-таблитчатыми – плагиоклаза. В незначительных количествах присутствует магнетит, микроклин, хлорит, титанит. Вторичные изменения выражаются в замещении амфибола эпидот-клиноцоизитовым агрегатом, хлоритизации, актинолитизации, соссюритизации.

Вмещающие ксенолит гранитоиды витимканского комплекса представлены порфировидными и крупнозернистыми слабо гнейсовидными разностями.

Кальцит-тремолитовые скарны, продуктивные на нефрит, слагают узкие зоны мощностью до 3–4 м. Распространены относительно простые линзо- и жилообразные формы тел различной протяженности и мощности, как правило, с четкими, достаточно прямолинейными контактами, выдержанным падением на глубину. Кальцит-тремолитовые скарны – белые массивные, полосчатые, пятнистые скрыто-

кристаллические породы. Они сложены агрегатом тонкозернистого, тонколучистого кальцита и микроволокнистого тремолита.

Распределение нефрита в телах скарнов крайне неравномерное. Наиболее характерна прожилковая и линзовидная форма обособлений нефрита мощностью от n мм до n см с постепенными переходами к кальцит-тремолитовым скарнам. Более крупные обособления нефрита обычно имеют тектонические контакты с кальцит-тремолитовыми скарнами, часто с зеркалами скольжения, вдоль которых развивается длинноволокнистый тремолит. Окраска нефрита серовато-белая, светло-салатная, серовато-салатная до зеленой и серовато-медовой (бурой). Просвечиваемость от 1 до 5 см. Две системы крутопадающих трещин субширотного и северо-западного простирания разбивают нефрит и вмещающие породы на плоскопараллельные блоки толщиной 5–15 см и длиной 70–80 см.

Минеральный состав 16 образцов керна залежи № 1 изучен в шлифах под петрографическим микроскопом «ПОЛАМ Л-213» и в аншлифах на растровом электронном микроскопе LEO-1430VP с системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 350 в ГИН СО РАН, Улан-Удэ.

Структура нефрита в шлифах разнообразная часто с участками разных структур в одном шлифе: фибробластовая до гранонематобластовой, микроволокнистая до спутанно-микроволокнистой, радиально-лучистая, метельчатая, реликтовая до псевдоморфной. Текстура пятнистая, неоднородная, беспорядочная, реже массивная, сланцеватая, реликтовая, решётчатая.

Зафиксировано 25 минералов. Реликтовые минералы доломитов и амфиболитов: алланит, доломит, хромшпинелид, титанит, скаполит (мейонит), циркон, эпидот. Метасоматические минералы донефритовой стадии: диопсид (корродированные реликты), форстерит. Метасоматические минералы нефритовой стадии: апатит (отмечены включения кальцита), кальцит I (отмечены включения тремолита и фторапатита), тремолит, флогопит. Минералы гидротермальной стадии: ангидрит, барит, галенит, молибденит, пирит, сфалерит, флюорит, шеелит. В сульфидах за редким исключением не фиксируются изоморфные примеси, что говорит об их низкотемпературном происхождении. Минералы вторичных изменений: кальцит II, пренит, романешит(?), серпентин, хлорит.

Широкое развитие фторфлогопита и фторапатита объясняет отмечавшиеся ранее высокие содержания F в аподоломитовом нефрите. Редкие мелкие зерна флюорита не могут обеспечить этот феномен.

В тремолите 12 образцов различной окраски FeO не обнаружено. В серовато-салатных 550101 – 0–1.45%, 519703 – 0–4.64%, серовато-зеленых 915902 – 0.78–1.24%, 916202 – 0.82–3.91%, в черной части образца 916202 до 14.23%. Зеленая окраска определяется примесью Fe в тремолите: по мере увеличения содержания Fe тон становится насыщеннее, что отмечалось и ранее [Гомбоев и др., 2017]. Черная окраска нефрита в образце 916202 объясняется высоким содержанием Fe из-за близкого контакта с амфиболитом – только этот образец содержит титанит и хромшпинелид. Черный участок сложен тремолитом и актинолитом с крайне неравномерным распределением Fe.

Формирование нефрита, судя по взаимоотношениям минералов, проходит в несколько стадий. Первоначально доломит на прогрессивной стадии с участием содержащих кремнезем из амфиболитов флюидов замещается диопсидом:

$$CaMg(CO_3)_2 + 2Si^{4+} + 2O_2 \rightarrow CaMgSi_2O_6 + 2CO_2.$$

На регрессивном этапе уже диопсид при участии магния и кремнезема из амфиболитов замещается агрегатом тремолита (нефритом):

$$2CaMgSi_2O_6 + 3Mg^{2+} + 4Si^{4+} + H_2O + 5.5O_2 \rightarrow \rightarrow Ca_2Mg_5(Si_4O_{11})_2(OH)_2.$$

В другом варианте диопсид замещается кальцит-тремолитовым скарном – углекислота из первой реакции, кислород из вмещающих пород:

$$5CaMgSi_2O_6 + H_2O + 3CO_2 \rightarrow Ca_2Mg_5(Si_4O_{11})_2(OH)_2 + + 3CaCO_3 + 2SiO_2.$$

При этом кальцит скарна также может замещаться тремолитом с образованием нефрита:

$$2CaCO_3 + 5Mg^{2+} + 8Si^{4+} + H_2O + 10.5O_2 \rightarrow \rightarrow Ca_2Mg_5(Si_4O_{11})_2(OH)_2 + 2CO_2.$$

В некоторых образцах диопсид не установлен – либо он весь заместился, либо тремолит образуется непосредственно по доломиту:

$$2CaMg(CO_3)_2 + 8Si^{4+} + 3Mg^{2+} + H_2O + 9.5O_2 \rightarrow \rightarrow Ca_2Mg_5(Si_4O_{11})_2(OH)_2 + 4CO_2.$$

При продолжении регрессивного процесса тремолит замещается хлоритом и кальцитом с привносом глинозема из амфиболита:

$$Ca_2Mg_5[Si_4O_{11}]_2(OH)_2 + Al^{3+} + 3H_2O + 2CO_2 \rightarrow \rightarrow Mg_5Al[Si_3AlO_{10}](OH)_8 + 2CaCO_3 + SiO_2 + 2.5O_2.$$

При этом роль гранитов сводится к региональному повышению температуры, обеспечивающему метасоматические реакции. Непосредственное

участие в метасоматозе не гранита, а амфиболита, содержащего больше Fe, определяет разнообразие цветовой гаммы нефрита. Роль метаморфизма сводится к тектоническому дроблению, облегчающему проникновение флюидов, и стрессу, обеспечивающему спутанно-волокнистую скрытокристаллическую текстуру нефрита.

Выводы. Изучены 16 образцов нефрита из керна залежи № 1 участка Прозрачный Кавоктинского месторождения аподоломитового нефрита в Средне-Витимской горной стране. Диагностированы 25 минералов, отнесенные к реликтовым, метасоматическим донефритовой и нефритовой стадий, гидротермальным и вторичным парагенезисам. Высокие содержания F в аподоломитовом нефрите объяснены широким развитием фторапатита и фторфлогопита. Интенсивность зеленой окраски нефрита объяснена примесью Fe в тремолите, а черная окраска – развитием актинолита в участках контакта с амфиболитом. Приведена модель формирования нефрита: развитие по доломиту диопсида, замещение диопсида тремолитом, замещение призматического тремолита спутанно-волокнистым. В отдельных случаях тремолит может развиваться непосредственно по доломиту. В дальнейшем тремолит замещается хлоритом. Граниты обеспечивают теплом метасоматоз. Участие в образовании нефрита амфиболита определяет разнообразие цветовой гаммы нефрита. Метаморфизм вызывает тектоническое дробление, облегчающее проникновение флюидов, и стресс, обеспечивающий спутанно-волокнистую скрытокристаллическую текстуру нефрита.

Автор признателен за предоставленные материалы АО «Забайкальское горнорудное предприятие», персонально А.П. Суздальницкому, Е.В. Раевской, за выполнение анализов – Е.А. Хромовой, Е.В. Ходыревой. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-27-20003, https://rscf.ru/project/22-27-20003.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гомбоев Д.М., Андросов П.В., Кислов Е.В. Кавоктинское месторождение светлоокрашенного нефрита: условия залегания и особенности вещественного состава // Разведка и охрана недр. 2017. № 9. С. 44–50.

РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ ФРАКЦИИ PM10 ОБРАЗЦОВ ПОЧВ

Козырчикова К.А.[1], Рянская А.Д.[2], Киселева Д.В.[1, 2]

[1]Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия, kozyrchikova99@gmail.com
[2]Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого, Екатеринбург, Россия

Изучение химического состава почв и их отдельных гранулометрических фракций, особенно микрочастиц, важно с экологической точки зрения из-за обогащения многими поллютантами, в том числе тяжелыми металлами, что представляет высокий риск для респираторной системы человека [Rissler et al., 2012; Khan, Strand, 2018; Ramírez et al., 2019]. Мелкодисперсные фракции, в особенности диаметром < 1 мкм (PM1), < 2 мкм (PM2) и < 10 мкм (PM10), представляют наибольшую опасность, обладая повышенной сорбционной емкостью ко многим поллютантами [Wang et al., 2006; Madrid et al. 2008; Liu et al., 2018].

При проведении экологического мониторинга загрязнения атмосферного воздуха хорошим индикатором выступают микрочастицы PM10. В различных компонентах ландшафта микрочастицы аккумулируют большинство поллютантов, что представляет опасность для населения [Zhu et al., 2011].

В данной работе представлен способ выделения фракции PM10 из образцов почв с целью дальнейшего определения ее минерального, химического состава, в том числе тяжелых металлов, и изотопов стронция.

Исследованы образцы почв (Ростовская область, МалМар-3, с. Малая Мартыновка и Цимл-3, г. Цимлянск).

Поступающая на анализ исходная проба должна обеспечивать выделение не менее 0.2 г фракции PM10 для исследования. Навеску измельченной пробы массой 4 г переносят в полипропиленовую пробирку для центрифугирования с винтовой крышкой объемом 50 см^3 и добавляют порцию воды до метки, интенсивно встряхивают в течение 1 мин. Центрифугируют мин

Таблица. Минеральный состав почв (мас. %)

Образец/минерал	Кварц	Плагиоклаз	Гидрослюда	КПШ	Кальцит
МалМар-3	55.2	23.6	9.8	11.3	
Цимл-3	74.5	10.2	10.1		5.2

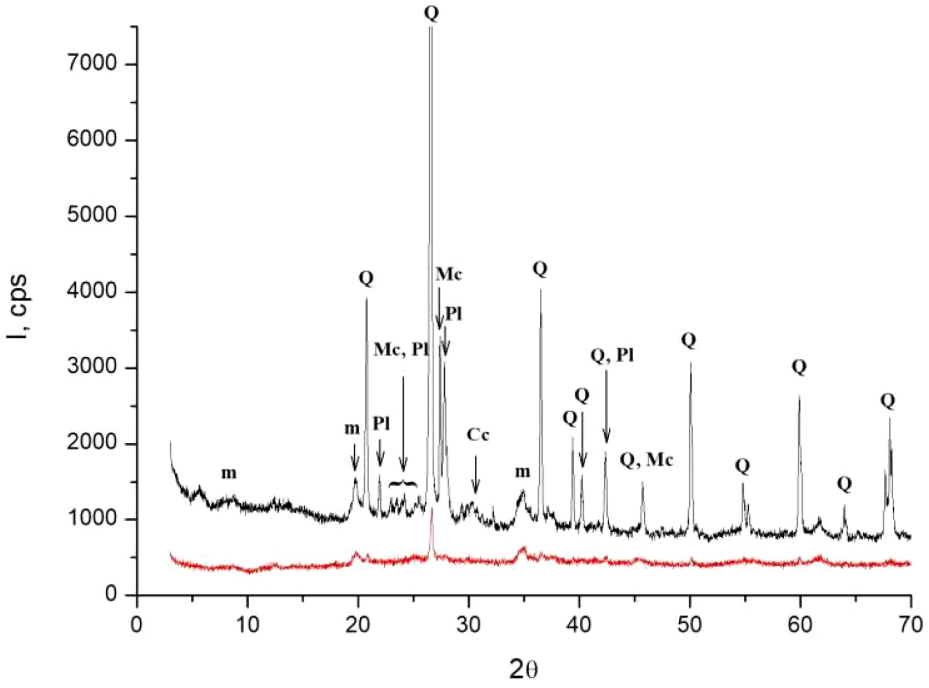


Рис. 1. Дифрактограммы образца МалМар-3, где m – гидрослюда, Q – кварц, Mc – КПШ, Cc – кальцит, Pl – плагиоклаз. Черная линия – исходный образец, красная линия – выделенная фракция PM-10

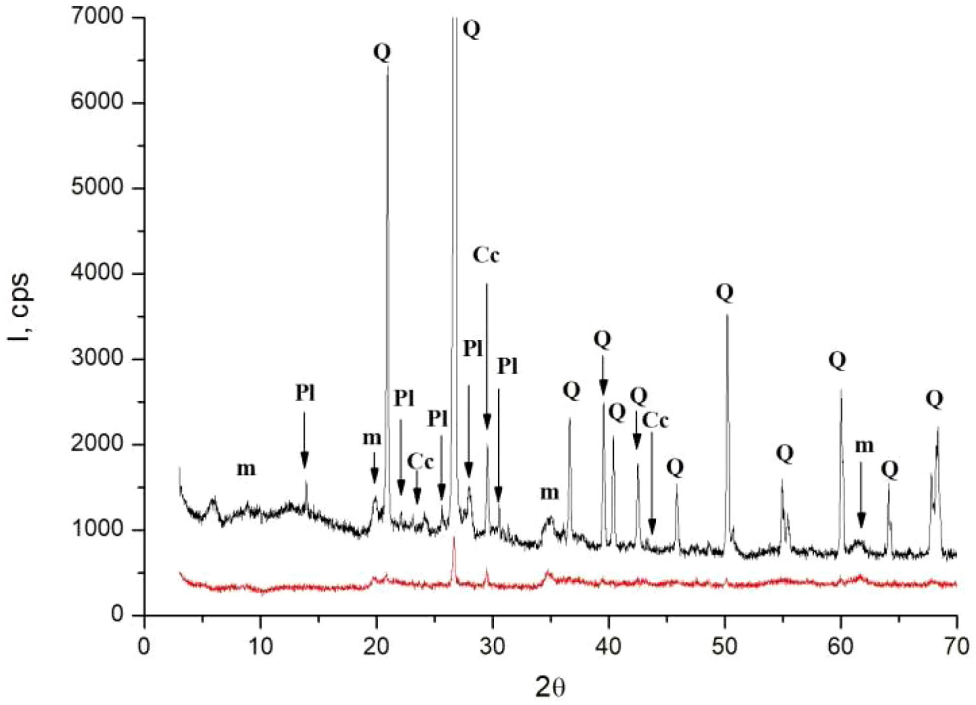


Рис. 2. Дифрактограммы образца Цимл-3, где m – гидрослюда, Q – кварц, Cc – кальцит, Pl – плагиоклаз. Черная линия – исходный образец, красная линия – выделенная фракция PM-10

со скоростью 1400 об/мин. Выделение фракции PM-10 прошло успешно, если полученная взвесь устойчива по истечении не менее 30 мин. Затем раствор над осадком аккуратно переливают в стакан, избегая взмучивания осадка. Процедуру считают завершенной, когда раствор становится прозрачным, а на дне остался осадок. Лишнюю жидкость убирают из стакана автоматическим дозатором, стакан переносят на нагревательную плитку. Образцы сушат в стакане при температуре 45–50 °C.

Полученные образцы были исследованы на рентгеновском дифрактометре SHIMADZU XRD-7000 с фильтрованным медным излучением в диапазоне брэгговских углов от 3 до 70° 2Θ, скорость съемки 1°/мин. Результаты рентгенофазового анализа образцов почв МалМар-3 и Цимл-3 исходных и выделенных фракций PM-10 приведены в таблице и на рисунках 1 и 2.

По результатам рентгенофазового анализа основным компонентом почв является кварц, примеси – плагиоклаз, гидрослюда, КПШ, кальцит. На дифрактограммах видно, что после процедуры выделения фракции PM10 в ней остается гидрослюда, кальцит и, вероятно, тонкодисперсный кварц, что согласуется с литературными данными.

Образцы почв отобраны в рамках проекта РФФИ № 20-09-00194.

ЛИТЕРАТУРА

1. Khan R.K., Strand M.A. Road dust and its effect on human health: a literature review // Epidemiology and Health. 2018. V. 40. P. e2018013.
2. Liu G., Wang J., Liu X., Liu X., Li X., Ren Y., Wang J., Dong L. Partitioning and geochemical fractions of heavy metals from geogenic and anthropogenic sources in various soil particle size fractions // Geoderma. 2018. V. 312. P. 104–113.
3. Madrid F., Biasioli M., Ajmone–Marsan F. Availability and Bioaccessibility of Metals in Fine Particles of Some Urban Soils // Archives of Environmental Contamination and Toxicology. 2008. V. 55(1). P. 21–33.
4. Ramírez O., Sanchez de la Campa A.M., Amato F., Moreno T., Silva L.F., de la Rosa J.D. Physicochemical characterization and sources of the thoracic fraction of road dust in a Latin American megacity // Science of the Total Environment. 2019. V. 652. P. 434–446.
5. Rissler J., Swietlicki E., Bengtsson A., Boman C., Pagels J., Sandstrom T., Blomberg A., Londahl J. Experimental determination of deposition of diesel exhaust particles in the human respiratory tract // Journal of Aerosol Science. 2012. V. 48. P. 18–33.
6. Wang X.S., Qin Y., Chen Y.K. Heavy meals in urban roadside soils, part 1: effect of particle size fractions on heavy metals partitioning // Environmental Geology. 2006. V. 50(7). P. 1061–1066.
7. Zhu L., Huang X., Shi H., Cai X., Song Y. Transport pathways and potential sources of PM10 in Beijing // Atmospheric Environment. 2011. V. 45(3). P. 594–604.

НОВЫЙ УГЛИСТЫЙ ХОНДРИТ CK3 ТИПА NORTHWEST AFRICA 14914 (NWA14914)

Коновалова К.А.[1], Плечов П.Ю.[1], Булатов В.А.[2], Щербаков В.Д.[3]

[1]Минералогический Музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Москва, Россия, spacelikeyou@yandex.ru
[2]Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург, Россия, vladislavtalica@gmail.com
[3]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет, Музей землеведения, Москва, Россия

Фрагмент нового метеорита весом 79 грамм был передан для изучения и дальнейшей регистрации в международной базе данных MetBul в Минералогический Музей им. А.Е. Ферсмана РАН частным коллекционером. Метеорит был классифицирован как углистый хондрит CK3 типа и зарегистрирован под номером Northwest Africa 14914. Для исследования метеорита было изготовлено два прозрачно-полированных шлифа (номер препаратов в коллекции научно-исследовательского фонда МинМузея FN666, номер фрагмента в коллекции основного фонда МинМузея – FMM_10_205, рис. 1).

Шлифы были изучены с помощью поляризационного микроскопа Olympus BX53 (МинМузей РАН, Москва). Определение химического состава образцов выполнено на электронно-зондовом микроанализаторе Cameca SX100 в ЦКП «Геоаналитик», г. Екатеринбург и при помощи сканирующего электронного микроскопа JEOL JXA-6480LV (лаборатория локальных методов исследования вещества кафедры петрологии и вулканологии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва).

Метеорит имеет неравновесную хондритовую структуру и содержит крупные (500–1500 мкм) PO и POP-хондры, единичную составную хондру (рис. 2) и колосниковую хондру, обломки хондр, а также Ca-Al-включение (CAIs) и плагиоклаз-оливиновое включение (POI), которые погружены в мелко-среднезернистое межхондровое пространство. Основными минералами межхондрового пространства метеорита являются оливин, пироксены, плагиоклаз и магнетит.

Оливин в матрице имеет узкие вариации состава (Fo 62.83–66.33), в отличие от оливина в хондрах, зерна которого часто обладают зональным строением с экстремально магнезиальным составом оливина в центральных частях (Fo>96) (рис. 2, 3). Низкокальциевый пироксен содержит $Fs_{24.02\pm1.42}Wo_{0.73\pm0.33}$. Для высококальциевого пироксена характерна широкая вариация составов (рис. 4). Состав плагиоклаза варьирует в широких пределах $An_{19.2\text{-}55.6}Ab_{30.6\text{-}77.6}Or_{0.6\text{-}3.1}$. Магнетит содержит 2.84–3.54 мас. % Cr_2O_3, 2.15–3.17 мас. % Al_2O_3, 0.51–0.88 мас. % MgO и 0.25–0.55 мас. % NiO.

Рис. 1. Фото фрагмента углистого хондрита NWA 14914

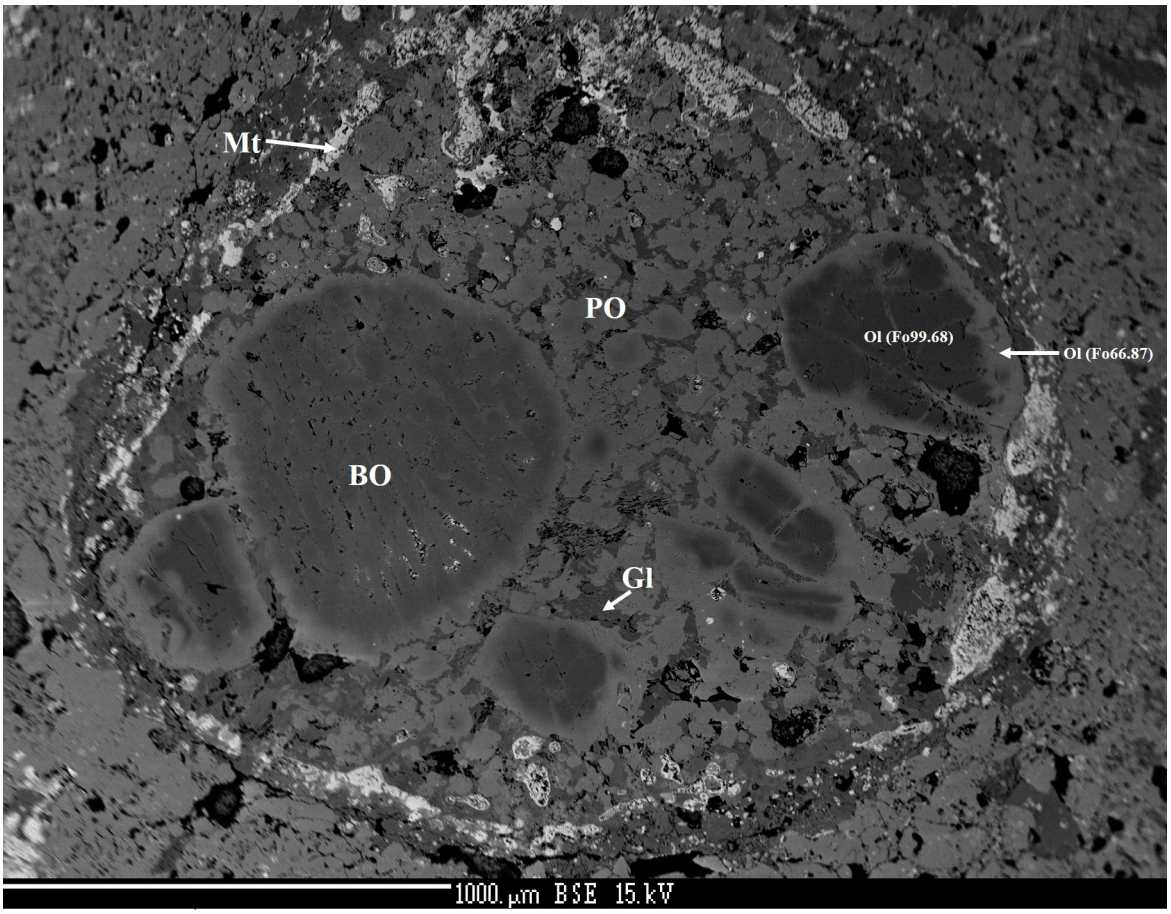


Рис. 2. BSE изображение составной хондры, где более крупная оливин-порфировая хондра (PO) включает в себя колосниковую хондру (BO). Gl – стекло плагиоклазового состава, ol – оливин, mt – магнетит

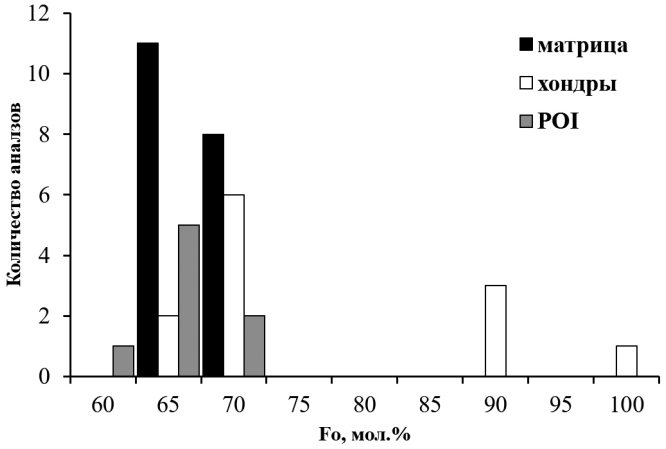


Рис. 3. Гистограмма распределения состава оливина в метеорите NWA 14914

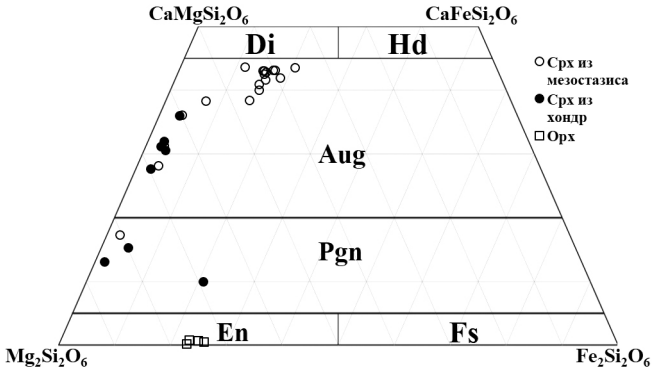


Рис. 4. Треугольная диаграмма химических составов пироксенов в метеорите NWA 14914

Округлое плагиоклаз-оливиновое включение (POI) обладает размером около 1 мм в диаметре. Для внешней части характерна равномерно-зернистая обломочная структура с мелко-среднезернистыми кристаллами и их обломками, в то время как центральная часть сложена поликристаллическим оливин-плагиоклаз-шпинелевым агрегатом (рис. 5). Состав оливина чуть менее магнезиальный по сравнению с матричным оливином (рис. 3).

Вытянутое Ca-Al-включение (CAIs) в краевой части шлифа обладает размерам 2.5×1 мм и окружено непрерывной каймой Варка-Ловеринга. Включение зональное, центральная часть минералов включения представлена крупными (300–400 мкм) кристаллами

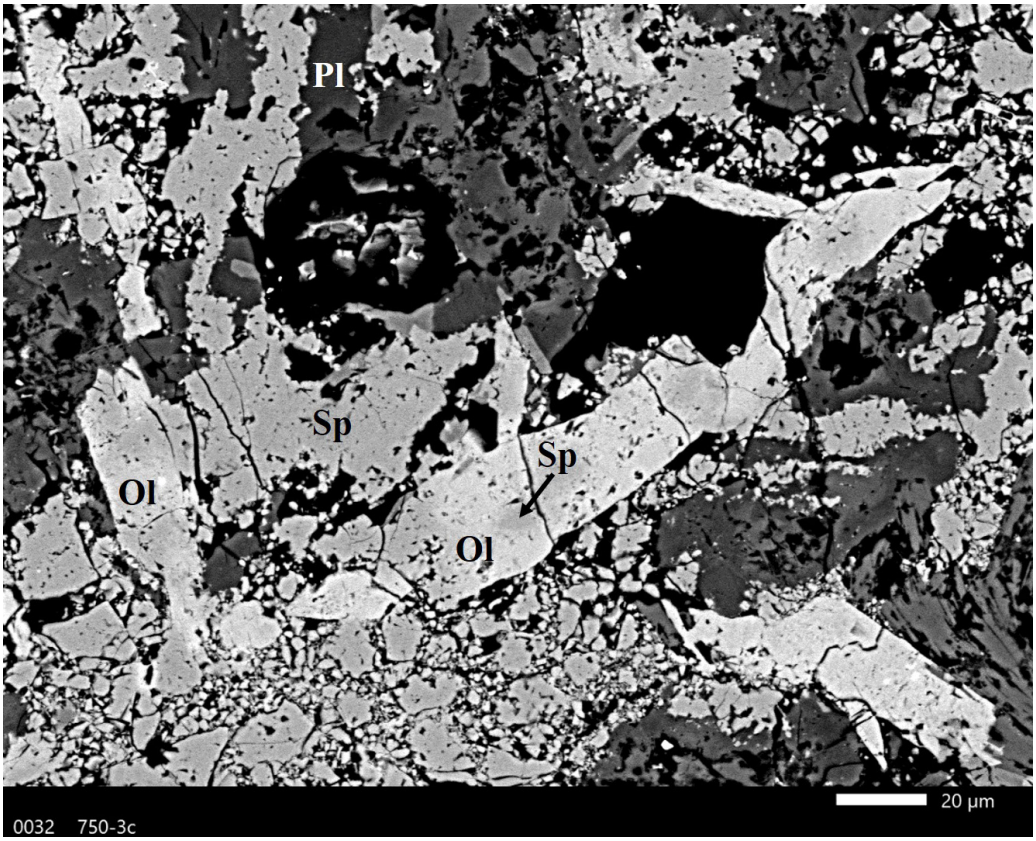


Рис. 5. BSE изображение фрагмента центральной части оливин-плагиоклаз-шпинелевого агрегата в POI

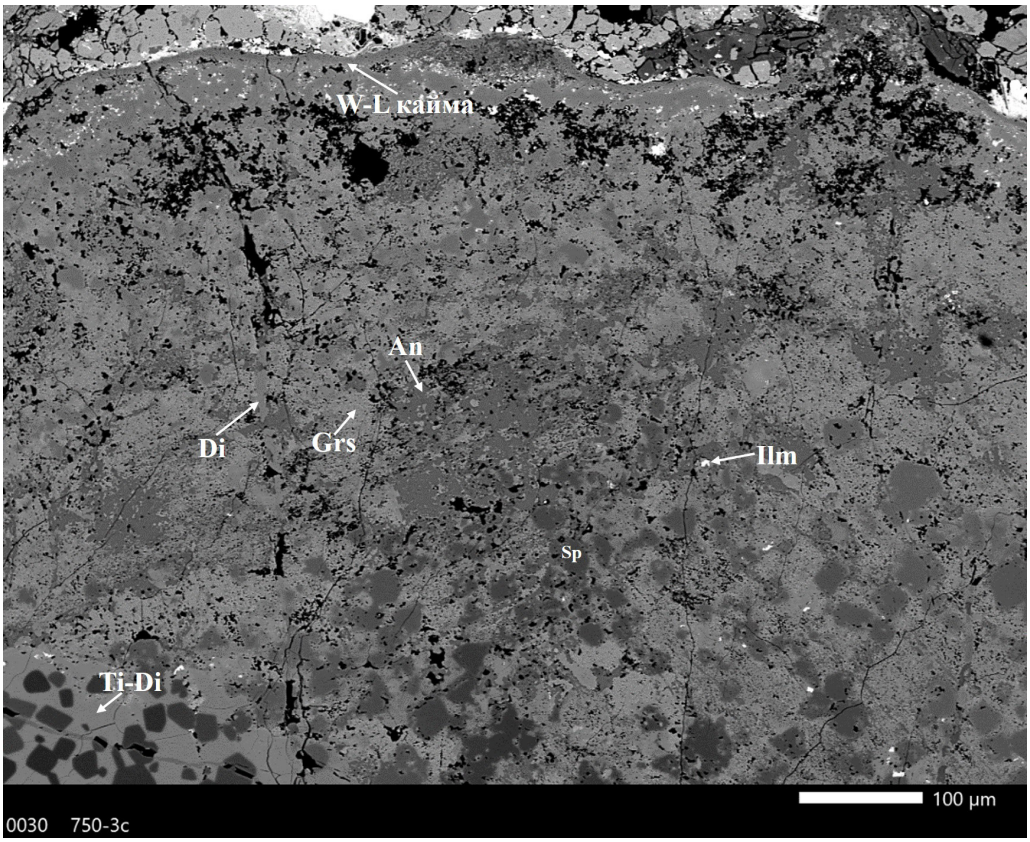


Рис. 6. BSE изображение фрагмента Ca-Al-включения. W-L кайма – кайма Варка-Ловеринга, Ilm – ильменит, Grs – гроссуляр, An – анортит, Di – диопсид, Ti-Di – титанистый диопсид

Ti-диопсида, вмещающего идиоморфные и субидиоморфные зерна шпинели. Внешняя часть включения сложена диопсидом и единичными кристаллами Ti-диопсида, анортитом, шпинелью и гроссуляром. По всему включению наблюдаются мелкие выделения ильменита (рис. 6).

Изученный фрагмент метеорита похож на углистые хондриты CV3 типа, для которых характерны крупные миллиметровые хондры преимущественно порфирового типа, большим количеством матрицы и наличием Ca-Al-включений. Однако, в отличие от CV3 типа, данный метеорит отличается большей степенью окисленности в момент формирования, что отражается в полном отсутствии Fe-Ni-металла, присутствием магнетита в матрице и хондрах, ильменита внутри CAI и более железистого оливина в матрице метеорита (Fo 65.45±0.89). Эти признаки позволяют отнести к CK-группе хондритов [Scott, Krot, 2014]. Выделение 3 петрографического типа основано на широкой вариации составов плагиоклаза, оливина в хондрах (Fo 64.71–99.68) и химическом составе магнетита, для которого характерны повышенные содержания MgO, Al_2O_3, Cr_2O_3 и NiO [Dunn et al., 2016]. С поступлением этого метеорита в коллекцию музея был получен полный ряд CV-CK клана метеоритов, в котором можно изучать процессы, происходившие при формировании родительского тела и влияние на него фугитивности кислорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dunn T.L., Gross J., Ivanova M.A., Runyon S.E., Bruck A.M. Magnetite in the unequilibrated CK chondrites: Implications for metamorphism and new insights into the relationship between the CV and CK chondrites // Meteoritics & Planetary Science. 2016. V. 51(9). P. 1701–1720.
2. Scott E.R.D., Krot A.N. Chondrites and their components // Meteorites and cosmochemical processes. 2014. V. 1. P. 65–137.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ И СВОЙСТВА ФАЗ СЕМЕЙСТВА *Ln*$BSiO_5$ (*Ln* = La, Ce, Nd) ТИПА СТИЛЛУЭЛЛИТА

Копылова Ю.О.[1, 2], Кржижановская М.Г.[1, 2]

[1]Кафедра кристаллографии, институт наук о Земле, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия, yuliua.kopylova@gmail.com
[2]Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Российская академия наук, Санкт-Петербург, Россия, krzhizhanovskaya@mail.ru

Соединения со структурой типа стиллуэллита *Ln*B*T*O_5 (*T* = Si, Ge) обладают полезными сегнетоэлектрическими и нелинейно-оптическими свойствами, в частности, уникальными лазерными свойствами, подходящими для практического применения в различных областях техники [Stefanovich et al., 1997; Li et al., 2022]. Основу структуры стиллуэллита составляют тетраэдры BO_4 и SiO_4, соединенные между собой в спиральные цепи, а также многогранники лантаноидов [Voronkov, Pyatenko et al., 1967]. К настоящему времени в соответствии с химическим составом минерала были получены синтетические аналоги с различными редкоземельными катионами (La, Ce, Pr, Nd, Sm) и элементами, замещающими кремний в *T* позиции (Ge, P, As) [Nekrasov, Nekrasova, 1971; Belokoneva et al., 1996, 1997; Juwhari, White, 2010]. Для ряда синтетических стиллуэллитов описано фазовое превращение при различных температурах [Onodera et al., 1992; Uesu et al., 1993; Belokoneva et al., 1996; Ono et al., 1996; Stefanovich et al., 1997; Strukov et al., 1998], однако его природа изучена не до конца.

В данной работе представлены результаты исследования динамической кристаллохимии фаз семейства *Ln*$BSiO_5$ (*Ln* = La, Ce, Nd), эволюция кристаллической структуры представлена в зависимости от температуры и типа нететраэдрического катиона. На монокристаллах получены спектры комбинационного рассеяния и фотолюминесценции. В данной группе фаз наиболее изученным является лантановый представитель, $LaBSiO_5$, для которого определены кристаллическая структура и ее изменения при увеличении температуры методом монокристальной дифрактометрии, изучены оптические и сегнетоэлектрические свойства. Соединение $LaBSiO_5$, легированное различными РЗЭ, имеет высокоэффективные люминесцентные характеристики. Кристаллическая структура, ее динамические и электрические свойства для природного соединения – минерала стиллуэллита-Ce – в зависимости от температуры представлены нами в недавней публикации [Krzhizhanovskaya et al., 2023]. Наименее изучен Nd-аналог, для которого определена лишь кристаллическая структура по порошковым данным [Shi et al., 1997]. В данной работе представлено исследование термического поведения фаз *Ln*$BSiO_5$ (*Ln* = La, Ce, Nd) по данным монокристальной и порошковой терморентгенографии. Показано, что при высоких температурах все три фазы испытывают обратимый переход типа порядок-беспорядок, при этом температура перехода резко возрастает при уменьшении радиуса лантаноида от 150 °C для $LaBSiO_5$ и 450 °C для природного стиллуэллита-Ce до ~ 900 °C для $NdBSiO_5$. В структуре низкотемпературной модификации положение одного из четырех атомов кислорода в тетраэдре BO_4 расщеплено на две подпозиции с заселенностями по 0.5, в области перехода происходит резкое сближение расщепленных атомов, высокотемпературная фаза полностью упорядочена. Обе синтетические фазы (La и Nd), аналогично природному стиллуэллиту-Ce, испытывают максимальное термическое расширение вдоль [001] во всем температурном интервале; в области фазового перехода отмечается сжатие в перпендикулярном направлении, что наиболее выражено у $LaBSiO_5$; после перехода структура расширяется только положительно за счет увеличения координационного полиэдра РЗЭ.

По данным ряда авторов, $LaBSiO_5$ при 150 °C испытывает обратимое полиморфное превращение из полярной (сегнетоэлектрической) пространственной группы $P3_1$ в неполярную $P3_12$, при этом полярность низкотемпературной фазы $LaBSiO_5$ подтверждена при измерении электрических свойств на ориентированной пластине [Li et al., 2017, 2022]. По данным проведенной нами монокристальной дифрактометрии при 30 °C, структуры для всех трёх фаз *Ln*$BSiO_5$ (*Ln* = La, Ce, Nd) одинаково хорошо уточняются как в группе $P3_1$, так и в группе $P3_12$. Характер изменения параметров ячейки при нагреве до и после перехода подобен для всех трёх фаз, что может говорить об идентичности характера превращения $P3_1 \leftrightarrow P3_12$. Нам не удалось зафиксировать сегнетоэлектрического поведения при исследовании монокристаллической пластины природного $CeBSiO_5$, что, однако, не исключает наличие полярности для Ce-фазы.

Соединения $Ln BSiO_5$ (Ln = La, Ce, Nd) стабильны вплоть до температур 900–1000 °C, выше которой происходит твердофазный распад. На термическое поведение стиллуэллита-Ce влияет окисление церия при повышении температуры, при его распаде фиксируются пики $Ce^{4+}O_2$, $Ce_2Si_2O_7$.

Авторы приносят благодарность Пекову И.В. (МГУ) и Верещагину О.С. (СПбГУ) за предоставленные образцы, а также ресурсным центрам «Рентгенодифракционных методов исследований» и «Геомодель» СПбГУ за возможность осуществления инструментальных исследований. Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (22-27-00430).

ЛИТЕРАТУРА

1. Belokoneva E.L., David W.I.F., Forsyth J.B., Knight K.S. Structural aspects of the phase transition in $LaBGeO_5$ // J. Phys.-Condens. Mat. 1997. V. 9. P. 3503–3519.
2. Belokoneva E.L., Shuvaeva V.A., Antipin M.Yu., Leonyuk N.I. Crystal structure of a high-temperature modification of $LaBSiO_5$, a synthetic analog of stillwellite // Zh. Neorg. Khim. 1996. V. 41. P. 1097–1101.
3. Juwhari H.K., White W.B. Luminescence of rare earth borosilicates with the stillwellite and related structures // Mater. Lett. 2010. V. 64(15). P. 1751–1754.
4. Krzhizhanovskaya M.G., Kopylova Yu.O., Obozova E.D., Zalesskii V.G., Lushnikov S.G., Gorelova L.A., Shilovskikh V.V., Ugolkov V.L., Britvin S.N., Pekov I.V. Thermal evolution of stillwellite, $CeBSiO_5$, a natural prototype for a family of NLO-active materials // J. Solid State Chem. 2023. V. 318. P. 123786.
5. Li L., Huang F., Shi Y., Luo Z.-Z., Wang G.-Q., Li X.-X., Li B., Zhang L., Yu Y., Feng Ya-N., Yang Ch., Yu Y., Poeppelmeier K.R. Triple-Wavelength Lasing with a Stabilized β-$LaBSiO_5$:Nd^{3+} Crystal // J. Am. Chem. Soc. 2022. V. 144. P. 11822–11830.
6. Li L., Lin Y., Zhang L., Cai Q., Yu Y. Flux exploration, growth and optical spectroscopic properties of large size $LaBSiO_5$ and Eu^{3+} doped $LaBSiO_5$ crystals // Cryst. Growth Des. 2017. V. 17(12). P. 6541–6549.
7. Nekrasov I.I., Nekrasova R.A. Conditions of formation of synthetic analogs of stillwellite $LnBO[SiO_4]$ // Dokl. Akad. Nauk SSSR. 1971. P. 1202.
8. Ono Y., Takayama K., Kajiatani T. X-Ray Diffraction Study of $LaBSiO_5$ // J. Phys. Soc. JPN. 1996. V. 65. P. 3224–3228.
9. Onodera A., Haga H., Strukov B.A., Belov A.A., Taraskin S.A., Yamashita H., Uesu Y. Thermal and Dielectric Properties of a New Ferroelectric $LaBGeO_5$ // J. Phys. Soc. JPN. 1992. V. 62(12). P. 4311–4315.
10. Shi Y., Liang J.-K., Zhang H., Yang J.-L., Zhuang W.D., Rao G.-H. Crystal structure and vibrational spectra studies of stillwellite $NdBSiO_5$ // Alloy Compd. 1997. V. 259. P. 163–169.
11. Stefanovich S.Yu., Mill B., Sigaev V.N. Processing and characterisation of ferro/piezoelectrics in the stillwellite family // Ferroelectrics. 1997. V. 201. P. 285–294.
12. Strukov B.A., Ragula E.P., Stefanovich S.Yu., Shnaidshtein I.V., Arkhangel'skaya S.V., Onodera A. Ferroelectric phase transition in $LaBSiO_5$ crystals from results of thermal and dielectric measurements // Phys. Solid State. 1998. V. 40(7). P. 1193–1195.
13. Uesu Y., Horiuchi N., Osakabe E., Omori S., Strukov B.A. On the Phase Transition of New Ferroelectric $LaBGeO_5$ // J. Phys. Soc. Japan. 1993. V. 62(7). P. 2522–23.
14. Voronkov A.A., Pyatenko Y.A. X-ray diffraction study of the atomic structure of stillwellite $CeBO[SiO_4]$ // Sov. Phys. Crystallogr. 1967. V. 12. P. 214–220.

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И ИСТОЧНИКИ ФЛЮИДОВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЖИЛЬНОГО КВАРЦА (СРЕДНИЙ И ЮЖНЫЙ УРАЛ)

Корекина М.А.

ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, Миасс, Россия, maria@mineralogy.ru

Важность понимания P-T условий образования месторождений кварца обусловлена взаимосвязью минералообразующих факторов с наличием в кварце структурных, минеральных и флюидных включений (ФВ), оказывающих непосредственное влияние на промышленную перспективность кварцевого сырья. В связи с этим вопросы изучения термодинамических параметров, в частности, температурного режима и солевого состава флюидов, являются значимыми для определения промышленных и потенциально перспективных кварцево-жильных объектов Урала. Традиционным методом определения P-T условий формирования кварца является термометрия флюидных включений [Ермаков, Долгов, 1979; Юсупов и др., 1979; Реддер, 1987; Wilkinson, 2001].

В работе для определения особенностей формирования кварцевых жил и месторождений Урала были проанализированы флюидные включения в плоскополированных кварцевых пластинах толщиной 0.2-0.3 мм. Термобарометрические измерения выполнены в термокамере TMS-600 (Linkam) с программным обеспечением LinkSystem 32 DV-NC и оптическим микроскопом Olympus BX-51, позволяющим производить измерения температур фазовых переходов в интервале от -196 до +600 °C (Геологический факультет Южно-Уральского государственного университета, г. Миасс, аналитик Н.К. Никандрова). Точность измерений составляет ±0.1 °C в интервале температур от -20 до +80 °C и ±1 °C за пределами этого интервала.

Изучен жильный кварц из месторождений гидротермально-метаморфогенно-метасоматического генезиса: Кыштымское (жилы № 175, 179) и Уфимское (жила № 2136) (Уфалейский гнейсово-амфиболитовый комплекс) [Анфилогов и др., 2016; Корекина, Савичев, 2023]; а также жильный кварц гидротермально-метаморфогенного генезиса: жила Толстиха (Большеталовский массив), месторождение Гора Хрустальная (Сысертско-Ильменогорский комплекс), проявление Песчаное (окраина Джабык-Карагайского гранитного массива) [Анфилогов и др., 2012; Анфилогов и др., 2017; Кабанова и др., 2019].

В изученных образцах кварца диагностированы четыре типа флюидных включений: первичные двухфазовые (водно-солевые); первичные трехфазовые (водно-углекислотные); первично-вторичные двухфазовые (водно-солевые); вторичные двухфазовые (водно-солевые). Двухфазовые водно-солевые включения представлены фазами: жидкий раствор + газ. Трехфазовые (водно-углекислотные): жидкий раствор + газ + жидкая углекислота. Первичные включения единичные, отдельные и располагаются в зернах кварца бессистемно. Их образование связано с зонами микродефектов и происходит одновременно с формированием кварцевых тел. Первично-вторичные и вторичные включения образуют поля, линейные участки, плоскости. Первично-вторичные включения возникают так же, как и первичные, во время кристаллизации кварцевого тела в зонах микродефектов и за счет первичных включений при их перераспределении в данных зонах. Вторичные включения расположены в межзерновом пространстве, по трещинам и, в отличие от первично-вторичных включений, пересекают границы минеральных зерен.

В результате выполненных исследований установлено, что изученные кварцевые объекты отражают процессы кварцеобразования, которые охватывают широкие интервалы значений температур на фоне незначительных различий значений давления. Температуры кварцеобразования, с учетом поправки на давление, на месторождениях гидротермально-метаморфогенно-метасоматического генезиса изменяются в пределах 230–440 °C, при давлении 1.2–1.4 кбар; для жил гидротермально-метаморфогенного генезиса характерные температуры гомогенизации 435–335 °C и давление 1.3–2.3 кбар.

Определенные с помощью флюидных включений параметры температур и давлений в разных типах кварца соответствуют уровню фации зеленых сланцев. Это находит отражение в изменении структурно-текстурных особенностей кварца, связанных, прежде всего, с давлением: широким развитием трещиноватости, катаклазом и перекристаллизацией (грануляцией) кварцево-жильной массы. Следует отметить разный состав растворов в первичных и вторичных включениях, что свидетельствует о формировании кварцевых тел из одного Na, K, Mg и Fe флюида, обедненного Mg и Fe за счет отложения их в виде магнезиально-железистых карбонатитов [Кабанова и др., 2017].

Образование жил гидротермально-метаморфогенно-метасоматического генезиса происходило с участием K-Na-хлоридного флюида с соленостью 1.2–8.7 мас. % NaCl-экв. Жилы гидротермально-метаморфогенного генезиса образовались с участием существенно K-Na-Mg хлоридного флюида с соленостью 0.2–15.5 мас. % NaCl-экв. Различие в составе флюидов связано с влиянием на их состав материнских источников гидротермальных растворов: в первом случае – это интрузивные породы кислого и щелочного состава; во-втором – интрузивные породы среднего, основного и ультраосновного состава.

Выражаю большую благодарность Никандровой Н.К. за выполнение аналитических исследований.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда и Челябинской области в рамках научного проекта № 22-27-20077.

ЛИТЕРАТУРА

1. Анфилогов В.Н., Кабанова Л.Я., Игуменцева М.А., Насыров Р.Ш., Штенберг М.В, Лебедев А.С., Рыжков В.М., Ардышев П.А. Геологическое строение, петрография и технологические характеристики кварца кварцевого месторождения «жила Толстиха» // Разведка и охрана недр. 2012. № 12. С. 12–16.
2. Анфилогов В.Н., Кабанова Л.Я., Игуменцева М.А., Никандрова Н.К. Геологическое строение и генезис кварцевых жил Уфалейского комплекса на примере жилы 2136 // Доклады Академии наук. 2016. Т. 466. № 4. С. 443–446.
3. Анфилогов В.Н., Кабанова, Л.Я., Игуменцева, М.А., Никандрова Н.К. Геологическое строение, петрография и генезис кварцевого месторождения Гора Хрустальная // Отечественная геология. 2017. № 1. С. 68–74.
4. Ермаков Н.П., Долгов Ю.А. Термобарогеохимия. М.: Недра, 1979. 271 с.
5. Кабанова Л.Я., Анфилогов В.Н., Игуменцева М.А., Никандрова Н.К. Проявления карбонатитов на кварцевом месторождении «Жила № 175» (Уфалейский блок, Южный Урал) // Литосфера. 2017. Т. 17. № 4. С. 110–119.
6. Кабанова Л.Я., Игуменцева М.А., Никандрова Н.К., Анфилогов В.Н., Рыжков В.М. Геологическое строение и петрография месторождения жильного кварца Песчаное (Южный Урал) // Разведка и охрана недр. 2019. № 5. С. 18–24.
7. Корекина М.А., Савичев А.Н. Элементы-примеси в кварце гидротермально-метаморфогенного и гидротермально-метаморфогенно-метасоматического генезиса (Южный Урал) // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2023. Т. 334. № 2. С. 185–195.
8. Реддер Э. Флюидные включения в минералах. М.: Мир, 1987. 558 с.
9. Юсупов С.Ш., Мельников Е.П., Фатахутдинов С.Г. Р-Т условия грануляции жильного кварца Урала. Доклады Президиума Башкирского филиала АН СССР. Уфа, 1979. 48 с.
10. Wilkinson J.J. Fluid inclusions in hydrothermal ore deposits // Lithos. 2001. V. 55. P. 229–272.

ЧТО МЫ ЗНАЕМ ОБ ИСТОРИИ ФОРМИРОВАНИЯ И ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ВЕЩЕСТВА ЧЕЛЯБИНСКОГО МЕТЕОРИТА?

Костицын Ю.А.

ГЕОХИ РАН, Москва, Россия, kostitsyn@geokhi.ru

Сразу после падения наш Институт организовал экспедицию в Челябинскую область, и мы провели первые комплексные исследования, в том числе изотопными методами, прежде всего рассчитывая разобраться с хронологией событий, с историей этого тела.

Фрагменты метеоритного дождя выпадали на достаточно рыхлый снежный покров толщиной 50–70 см с тонкой коркой наста наверху. Места падения легко опознавались по круглым отвесным отверстиям глубиной 10–30 см, далее переходящим в столбики смёрзшегося снега (фирна) длиной 20–30 см (и более), на нижнем конце которых находились метеоритные обломки. Масса обломков от 1 г до 1.8 кг, большинство менее 20 г, хотя позднее со дна озера Чебаркуль был поднят кусок массой более 500 кг. Таким образом, нам в руки попал свежий материал метеорита, не затронутый выветриванием и контаминацией веществом земных горных пород.

В принципе, изотопные методы позволяют уверенно датировать события, если в образце представлены минеральные ассоциации, образованные или полностью преобразованные в этом событии. Но в случае хондрита Челябинск это совсем не так.

Примерно треть собранных фрагментов состоит из ударно-расплавной брекчии, состоящей из почерневших хондритовых обломков в тонкозернистой матрице. Темноцветные минералы хондритовых обломков рассечены неправильными или плоскопараллельными трещинами, заполненными тончайшими прожилками троилита и металла, придающими общий чёрный цвет этим обломкам. Для них также характерно присутствие хорошо оформленного и полностью изотропного полевого шпата.

Главные минеральные фазы оливин и ортопироксен. Хондры составляют примерно 60% и хорошо различимы в матрице, которая, в свою очередь, сложена мелкими обломками хондр и минеральных зёрен. Хондры крупные, в среднем около 0.9 мм, что характерно для LL хондритов. Хондры редко имеют округлые очертания, чаще их форма угловатая, очевидно, приобретённая в результате деформации и дробления.

Таким образом, было априори понятно, что вещество метеорита несёт в себе отпечатки нескольких разных событий. Для изотопных исследований были приготовлены аликвота породы в целом (WR1), лёгкая немагнитная (LN), лёгкая слабомагнитная (LM), тяжёлая немагнитная (HN) и тяжёлая слабомагнитная (HM) фракции. Такой подход мы вынуждены были применить ввиду невозможности выделить чистые минеральные фракции из мелкозернистой породы метеорита. Кроме того, из пластины были механически выделены фрагменты породы в целом, свободные от стекла (WR0) и тёмное импактное стекло (BG) из прожилков мощностью 1–2 мм.

Исследование Sm-Nd изотопной системы показало следующее. Валовый состав в Sm-Nd изотопной системе близок (в пределах разброса данных) к составу хондритового однородного резервуара (CHUR) [Wasserburg et al., 1981], а изотопная система минералов радикально нарушена. Близкие по смыслу результаты были получены и другими исследователями [Popova et al., 2013; Bogomolov et al., 2013; Righter et al., 2015].

Соответствие валового состава Челябинского метеорита составу CHUR можно рассматривать в данном случае как модельную оценку его исходного возраста, не отличающегося от возраста Солнечной системы.

На основании исследования Rb-Sr системы породы в целом и обогащённых минеральных фракций вывод такой же, как и по Sm-Nd системе: модельный (исходный в данном случае) возраст метеорита близок к возрасту Солнечной системы, но внутри метеорита Rb-Sr изотопная система полностью нарушена, и сейчас это единственная полезная информация, которую эта изотопная система несёт.

В докладе рассмотрены данные, полученные по другим изотопным системам (U-Th-Pb, K-Ar, U-He), на основании чего можно сделать следующие заключения. Rb-Sr, Sm-Nd, U-Pb и K-Ar изотопные системы LL5 хондрита Челябинск нарушены, что согласуется с петрографическими признаками сильного импактного воздействия на него. Оценки времени нарушения изотопных систем (времени импакта?) не согласуются между собой:

Sm-Nd ~0.29 млрд лет;

K-Ar ~1.7 млрд лет и ~30 млн лет;

U-Pb по циркону ~0.84 млрд лет;

U-Pb по апатиту ~0.59 млрд лет.

Скорее всего, ни одно из этих значений возраста не отражает реального события.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bogomolov E.S., Skublov S.G., Marin Yu.B., Stepanov S.Yu., Antonov A.V., Galankina O.L. Sm-Nd age and isotope geochemistry of minerals of the Chelyabinsk meteorite // Doklady Earth Sciences. 2013. V. 452. P. 1034–1038.
2. Popova O.P., Jenniskens P., Emel'yanenko V. et al. Chelyabinsk Airburst, Damage Assessment, Meteorite Recovery, and Characterization // Science. 2013. V. 342. P. 1069–1073.
3. Righter K., Abell P., Agresti D. et al. Mineralogy, petrology, chronology, and exposure history of the Chelyabinsk meteorite and parent body // Meteoritics & Planetary Science. 2015. V. 50. P. 1790–1819.
4. Wasserburg G.J., Jacobsen S.B., DePaolo D.J., McCulloch M.T., and Wen T. Precise determination of Sm/Nd ratios, Sm and Nd isotopic abundances in standard solutions // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1981. V. 45. P. 2311–2323.

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КАК МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ АЛМАЗА

Кудряшова К.А., Васильев Е.А.

Санкт-Петербургский Горный университет, Санкт-Петербург, Россия,
s190161@pers.spmi.ru, Vasilev_EA@pers.spmi.ru

Фотолюминесцентная спектроскопия имеет фундаментальное значение для изучения реальной структуры алмазов, поскольку позволяет выявлять дефекты кристаллической структуры алмаза, зачастую никак не проявляющиеся в морфологии и окраске кристаллов. Изучение дефектов расширяет возможности определения условий роста алмаза и истории его образования и постростовых изменений.

Цвет фотолюминесценции

При облучении ультрафиолетовыми лучами алмазы могут светиться синим, жёлтым, жёлто-зелёным, розовым, оранжевым, оранжево-красным, иногда почти белым цветом. В алмазах, светящихся синим цветом, в спектре излучения при комнатной температуре выделяется головная линия 415 нм, в алмазах с голубой люминесценцией наблюдается также полоса с максимумом в области 470 нм. Центры, ответственные за эту люминесценцию, ориентированы вдоль <111>. В спектрах излучения алмазов, люминесцирующих жёлтым цветом, головной является линия 503.8 нм при T=77 K, сопровождающаяся системой ряда линий. Центры, ответственные за эту систему линий, ориентированы вдоль <110>. Нередко наряду со сравнительно простыми спектрами люминесценции в алмазах наблюдаются очень сложные электронные спектры с несколькими системами линий и полос, соотношение интенсивности которых обусловливает различные цвета свечения, наблюдаемые визуально. В некоторых кристаллах алмаза, особенно в выпиленных из них пластинах, хорошо виден зональный характер свечения [Орлов, 1984].

Основные системы фотолюминесценции и их природа

Природные алмазы содержат множество примесей и дефектов ростовой природы. После окончания роста кристаллы подвергаются естественному отжигу, пластической деформации, облучению. Все особенности ростовой природы и от вторичных процессов на спектрах фотолюминесценции отражаются в виде характеристических максимумов (пиков) и их систем.

Главным ***примесным*** атомом в структуре алмаза является азот (N), образующий более двадцати различных центров. К основным азотным дефектам относятся C-, A-, B_1-, B_2-, N3-центры, первые четыре обладают характерными спектрами ИК-поглощения в однофононной области. N3-центр (415.2 нм) является одним из наиболее изученных дефектов, поскольку связанные с ним поглощение и голубая люминесценция доминируют в спектрах многих природных алмазов, в особенности содержащих B-дефекты, по отношению к которым N3-центры являются дополнительными. Центр N3 образован тремя замещающими атомами азота и вакансией (N_3V). Среди азотсодержащих центров можно выделить H3 (503.2 нм) и H4 (496.2 нм), которые схожи по электронной структуре и возникают при захвате вакансий A- и B_1- дефектами, соответственно (VN_2V структура). Дефекты H3 и H4 могут возникнуть также в результате облучения или отжига [Кваскov, 1997; Zaitsev, 2001].

В природных алмазах нередко также встречаются системы фотолюминесценции, ассоциирующие с Ni, например, S1, S3, 700, 787 нм. Одним из простейших дефектов выступает ион Ni^+ в положении дивакансии, который выявляется по дублету 883.15/884.85 нм [Zaitsev, 2001].

Под действием температуры (***отжиг***), радиационного ***облучения*** или ***пластической деформации***, сопровождающих процесс роста кристаллов, возникают собственные дефекты – вакансии, междоузельные атомы и их комплексы. К таким дефектам относятся: GR1–GR8, ND1, TR12–TR17 и др. Центр GR1 (740.9 и 744.4 нм) представляет собой нейтральную вакансию V^0 и возникает при облучении алмазов любого типа. Концентрация GR1 дефектов линейно зависит от дозы облучения. В спектре фотолюминесценции кристаллов, подвергшихся пластической деформации, наблюдается широкая бесструктурная полоса с максимумом 730 нм [Кваскov, 1997].

Методика исследований

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) при температуре 77 K (температуре жидкого азота) регистрировались на спектрометре InVia (Renishaw) с лазерами 405, 450, 488, 787 нм; при комнатной температуре – на люминесцентном спектрометре FluorologFL3 с возбуждением Xe лампой. Исследование люминесценции проводилось на аппарате ALROSA DIAMOND INSPECTOR VIEW PRO в двух диапазонах УФ излучения LWUV, SWUV.

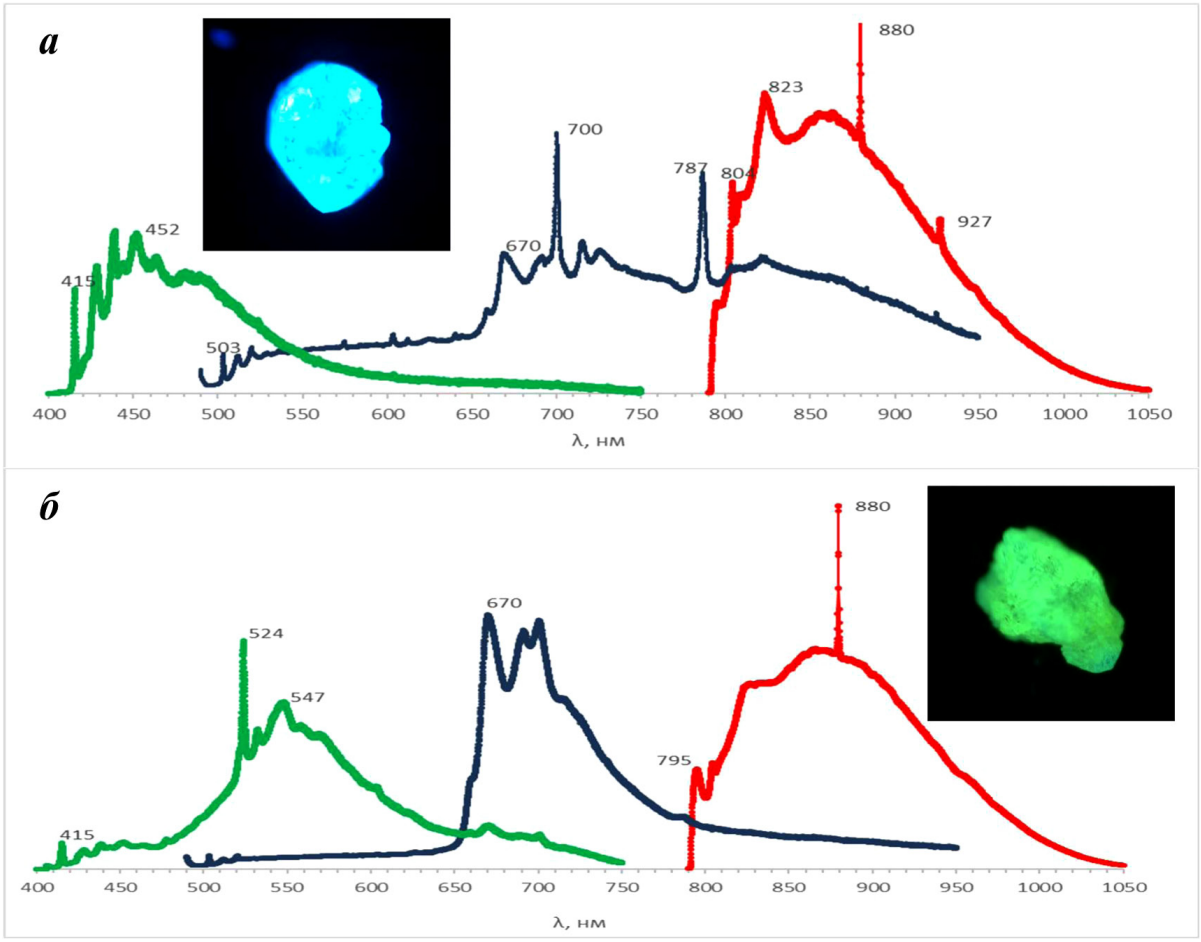


Рис. 1. Спектры ФЛ кристаллов алмаза с синей (а) и зелёной (б) люминесценцией (зелёным показан спектр при возбуждении лазером 405 нм, синим – лазером 488 нм, красным – лазером 787 нм) при 77 К. Относительные интенсивности ФЛ изменены для наглядности

Результаты изучения

Основными системами люминесценции в изученных алмазах являются: система ***H3***, линия ***700 нм*** и линия ***787 нм*** (см. рис. 1 а), указывающие на высокую концентрацию примесных азотсодержащих и никелевых дефектов; а также линия ***612 нм*** и линия ***933 нм***. Характерно, что интенсивность пика 700 нм на спектре люминесценции положительно коррелирует с общим содержанием азота (N) в кристаллах, которое было определено методом ИК-спектроскопии. В кристаллах с высоким содержанием азота наблюдается низкая интенсивность центров люминесценции H3 (происходит тушение люминесценции).

В спектрах некоторых кристаллов алмаза встречается также пик ***575 нм***, структурно выражающийся атомом азота, смещённым в направлении <100> вблизи вакансии, расположенной в центре тетраэдра. Центр возникает в алмазах в результате радиационного облучения или отжига. Также в исследованных алмазах встречается собственный центр ***GR1***. Помимо никелевых центров 700 нм и 787 нм наблюдается дублет ***883/885 нм***; установлено, что он возникает непосредственно после облучения ионами Ni [Orwa et al., 2010]. В некоторых кристаллах регистрируется система с максимумом **670 нм** (см. рис. 1 б), появление которой, по-видимому, присуще кристаллам алмаза, имеющим высокую степень агрегации азота.

Заключение

Для комплексного изучения фотолюминесценции кристаллов алмаза необходимо использовать различные условия возбуждения. В спектрах люминесценции проявляются дефекты кристаллической структуры, набор которых позволяет восстановить условия образования и постростовых воздействий на кристаллы. Установлено, что изученные алмазы характеризуются значительным разнообразием центров люминесценции. Информативным, но пока слабо исследованным остается диапазон 800–1100 нм, в котором проявляются дефекты, специфические для алмазов, выросших в разных условиях, имеющих примесь Ni (дублета 883/885 нм), подвергнутых пластической деформации и облучению.

ЛИТЕРАТУРА

1. Квасков В.Б. (ред.). Природные алмазы России: Научно-справ. изд. М.: ПОЛЯРОН, 1997. 304 с.
2. Орлов Ю.Л. Минералогия алмаза. Изд. 2-е. М.: Наука, 1984. 170 с.
3. Orwa J., Aharonovich I., Jelezko F., Balasubramanian G., Balog P., Markham M et al. Nickel related optical centres in diamond created by ion implantation // Journal of applied physics. 2010. V. 107(9). P. 093512.
4. Zaitsev A.M. Optical properties of diamond: a data handbook. Berlin Heidelberg New York: Springer-Verlag, 2001. 502 p.

ОЦЕНКА ВОЗРАСТА ПАР АСТЕРОИДОВ ГРУППЫ ФАЭТОНА

Кузнецов Э.Д., Галиуллин М.И., Левитская Т.И.

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия, eduard.kuznetsov@urfu.ru

Известно, что метеорный поток Геминиды связан с астероидом (3200) Phaethon, который относится к астероидам, сближающимся с Землей. В работе [Ohtsuka et al., 2006] высказано предположение, что астероид (155140) 2005 UD является фрагментом астероида (3200) Phaethon. Эта же точка зрения обсуждается в работе [Devogèle et al., 2020]. Астероиды (3200) Phaethon и (155140) 2005 UD являются основной и вторичной целями космического проекта Destiny+ японского аэрокосмического агентства JAXA. Запуск космического аппарата Destiny+ запланирован на 2024 финансовый год.

В работе [Hanuš et al., 2016] сделан вывод о том, что орбитальная эволюция астероидов (155140) 2005 UD и (225416) 1999 YC подобна орбитальной эволюции астероида (3200) Phaethon. Анализ разности угловых элементов орбит (долгот узлов и перигелиев) исключает отделение (155140) 2005 UD и (225416) 1999 YC от (3200) Phaethon в недавнем прошлом. Вероятно, эти события имели место более 100 тыс. лет назад.

В работе [Ryabova et al., 2019] было исследовано поведение минимального расстояния пересечения орбиты MOID между орбитами астероидов (3200) Phaethon, (155140) 2005 UD и (225416) 1999 YC на интервале 5 тыс. лет в прошлое. Сделан вывод, что астероиды (155140) 2005 UD и (225416) 1999 YC не являются членами метеороидного комплекса Фаэтон–Геминиды. Также отмечено очень тесное сближение между астероидами (155140) 2005 UD и (225416) 1999 YC, имевшее место в 1422 г.

В настоящей работе выполнено исследование вероятностной эволюции астероидов группы Фаэтона: (3200) Phaethon, (155140) 2005 UD и (225416) 1999 YC на интервалах времени до 1 млн лет с целью получения оценок возраста пар астероидов. Мы используем термин «группа Фаэтона», чтобы отличать ее от «метеороидного комплекса Фаэтон–Геминиды».

Моделирование вероятностной эволюции выполнялось с помощью программы Orbit9, входящей в программный комплекс OrbFit (http://adams.dm.unipi.it/orbfit/). Учитывались возмущения от восьми больших планет, карликовой планеты Плутон, влияние эффекта Ярковского, сжатие Солнца и релятивистские эффекты. Для каждого астероида генерировалось 50 клонов орбит на основе разложения Холецкого для многомерных нормальных распределений (см., например, [Kuznetsov et al., 2022]). Для этого использовались оскулирующие элементы орбиты и ковариационные матрицы на эпоху MJD 59000 (31.05.2020) с сайта AstDyS (https://newton.spacedys.com/astdys/).

Суточный эффект Ярковского учитывался в форме дрейфа большой полуоси орбиты $\mathrm{d}a/\mathrm{d}t$. Для (3200) Phaethon использовалось значение $\mathrm{d}a/\mathrm{d}t = -(6.9 \pm 1.9)\cdot10^{-4}$ a.e./(млн лет) [Hanuš et al., 2018]. Для (155140) 2005 UD скорость дрейфа $\mathrm{d}a/\mathrm{d}t$ полагалась равной нулю, т.к. угол наклона оси вращения астероида к плоскости его орбиты $\varphi \approx 87°$ [Huang et al., 2021]. Для астероида (225416) 1999 YC оценок скорости дрейфа большой полуоси по результатам наблюдений нет, поэтому была получена оценка максимума модуля скорости дрейфа $|\mathrm{d}a/\mathrm{d}t|_{\max} = 7.8\cdot10^{-5}$ a.e./(млн лет) с использованием нормировки физических и динамических параметров астероида по отношению к соответствующим параметрам астероида (101955) Bennu [Spoto et al., 2015; Del Vigna et al., 2018]. Для (225416) 1999 YC рассматривалось пять вариантов эволюции при значениях скорости дрейфа, соответствующих различной ориентации оси вращения астероида относительно плоскости его орбиты: $\mathrm{d}a/\mathrm{d}t = 0$ при $\varphi = 90°$ или 270°; $\mathrm{d}a/\mathrm{d}t = \pm1/2\ |\mathrm{d}a/\mathrm{d}t|_{\max}$ при $\cos(\varphi) = \pm1/2$ соответственно; $\mathrm{d}a/\mathrm{d}t = \pm|\mathrm{d}a/\mathrm{d}t|_{\max}$ при $\phi = 0°$ и 180° соответственно.

К стандартным методам определения возраста пар астероидов на близких орбитах относятся: анализ низкоскоростных сближений астероидов (см., например, [Pravec et al., 2019]), анализ минимальных расстояний между орбитами (см., например, [Kuznetsov et al., 2020]), анализ одновременных сближений линий узлов и линий апсид орбит астероидов (см., например, [Rosaev, Plávalová, 2017]).

По результатам моделирования на интервале времени 1 млн лет не были выявлены парные низкоскоростные сближения для астероидов группы Фаэтона. Это связано с тем, что большие полуоси орбит испытывают резкие скачкообразные изменения вследствие частых сближений с планетами земной группы – процесс гравитационного рассеяния. Анализ эволюции расстояний между орбитами, вычисленных с помощью метрик Холшевникова [Kholshevnikov et al., 2016], не выявил тесных сближений орбит. Ин-

тересные результаты были получены при анализе вековой эволюции угловых элементов – долготы восходящего узла Ω и аргумента перицентра g. Моменту образования пары должны соответствовать условия схождения орбит – одновременного обращения в нуль разностей долгот восходящих узлов $\Delta\Omega$ и аргументов перицентров Δg сравниваемых орбит.

Анализ эволюции разностей долгот восходящих узлов $\Delta\Omega$ и аргументов перицентров Δg показал следующее. Для пары (3200) Phaethon – (155140) 2005 UD на рассматриваемом интервале времени 1 млн лет возможность выполнения условия схождения орбит наступает после момента 100 тыс. лет при интегрировании в прошлое. Это связано с тем, что оба астероида находятся в метастабильном резонансе Лидова-Козаи [Michel, Thomas, 1996], защищающем астероиды от очень тесных сближений с планетами. В случае астероидов, сближающихся с Землей, либрация аргумента перицентра может происходить относительно значений 0° или 180°, а не 90° или 270°, как в классическом случае. Для астероида (3200) Phaethon при интегрировании в прошлое в первые 100 тыс. лет для всех клонов реализуется либрация аргумента перицентра g относительно 0°, а после этого момента возможны переходы к либрации относительно 180°. В случае астероида (155140) 2005 UD на интервале 700 тыс. лет g либрирует относительно 180°, после чего возможны переходы к либрации относительно 0°. Такое поведение аргумента перицентра допускает сближение орбит астероидов (3200) Phaethon и (155140) 2005 UD не ранее 100 тыс. лет назад.

Астероид (225416) 1999 YC также находится в метастабильном резонансе Лидова-Козаи. В отличие от (3200) Phaethon и (155140) 2005 UD аргумент перицентра орбиты астероида (225416) 1999 YC изменяет положение либрации между 0° и 180°, что делает возможным схождение орбиты (225416) 1999 YC как с орбитой (3200) Phaethon, так и с орбитой (155140) 2005 UD. В случае, если астероид (225416) 1999 YC – результат фрагментации астероида (155140) 2005 UD, возраст пары может составлять 100 тыс. лет или более. Если астероид (225416) 1999 YC является фрагментом (3200) Phaethon, то возраст пары превышает 350 тыс. лет, что не противоречит выводам работы [Hanuš et al., 2016].

Полученные результаты указывают на сложную стохастическую и резонансную динамику астероидов группы Фаэтона. В дальнейшем планируется продолжить исследование с применением уточненной модели негравитационных сил, учитывающей влияние эффекта Ярковского и YORP-эффекта на основе теплофизических параметров астероидов.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, тема FEUZ-2020-0038.

ЛИТЕРАТУРА

1. Del Vigna A., Faggioli L., Milani A., Spoto F., Farnocchia D., Carry B. Detecting the Yarkovsky effect among near-Earth asteroids from astrometric data // Astron. and Astrophys. 2018. V. 617. P. A61.
2. Devogèle M., MacLennan E., Gustafsson A., Moskovitz N., Chatelain J., Borisov G., Abe S., Arai T., Fedorets G., Ferrais M., Granvik M., Jehin E., Siltala L., Pöntinen M., Mommert M., Polishook D., Skiff B., Tanga P., Yoshida F. New Evidence for a Physical Link between Asteroids (155140) 2005 UD and (3200) Phaethon // The Planetary Science Journal. 2020. V. 1(1). P. 15.
3. Hanuš J., Delbo M., Vokrouhlický D., Pravec P., Emery J.P., Alí-Lagoa V., Bolin B., Devogèle M., Dyvig R., Galád A., Jedicke R., Kornoš L., Kušnirák P., Licandro J., Reddy V., Rivet J.-P., Világi J., Warner B.D. Near-Earth asteroid (3200) Phaethon: Characterization of its orbit, spin state, and thermophysical parameters // Astron. and Astrophys. 2016. V. 592. P. A34.
4. Hanuš J., Vokrouhlický D., Delbo M., Farnocchia D., Polishook D., Pravec P., Hornoch K., Kučáková H., Kušnirák P., Stephens R., Warner B. (3200) Phaethon: Bulk density from Yarkovsky drift detection // Astron and Astrophys. 2018. V. 620. P. L8.
5. Huang J.-N., Muinonen K., Chen T., Wang X.-B. Photometric study for near-Earth asteroid (155140) 2005 UD // Planetary and Space Science. 2021. V. 195. P. 105120.
6. Kholshevnikov K.V., Kokhirova G.I., Babadzhanov P.B., Khamroev U.H. Metrics in the space of orbits and their application to searching for celestial objects of common origin // Mon. Not. R. Astron. Soc. 2016. V. 462. P. 2275–2283.
7. Kuznetsov E.D., Al-Shiblawi O.M., Gusev V.D. Dynamic Evolution of Pairs of Trans-Neptunian Objects // Solar System Research. 2022. V. 56(2). P. 122–134.
8. Kuznetsov E.D., Rosaev A.E., Plavalova E., Safronova V.S., Vasileva M.A. A Search for Young Asteroid Pairs with Close Orbits // Solar System Research. 2020. V. 54(3). P. 236–252.
9. Michel P., Thomas F. The Kozai resonance for near-Earth asteroids with semimajor axes smaller than 2AU // Astron. and Astrophys. 1996. V. 307. P. 310–318.
10. Ohtsuka K., Sekiguchi T., Kinoshita D., Watanabe J.-I., Ito T., Arakida H., Kasuga T. Apollo asteroid 2005 UD: split nucleus of (3200) Phaethon? // Astron. and Astrophys. 2006. V. 450. P. L25–L28.

11. Pravec P., Fatka P., Vokrouhlický D., Scheirich P., Ďurech J., Scheeres D.J., Kušnirak P., Hornoch K., Galad A., Pray D.P., Krugly Yu. N., Burkhonov O., Ehgamberdiev Sh. A., Pollock J., Moskovitz N., Thirouin A., Ortiz J.L., Morales N., Husarik M., Inasaridze R. Ya., Oey J., Polishook D., Hanuš J., Kučakova H., Vraštil J., Vilagi J., Gajdoš Š., Kornoš L., Vereš P., Gaftonyuk N.M., Hromakina T., Sergeyev A.V., Slyusarev I.G., Ayvazian V.R., Cooney W.R., Gross J., Terrell D., Colas F., Vachier F., Slivan S., Skiff B., Marchis F., Ergashev K.E., Kim D.-H., Aznar A., Serra-Ricart M., Behrend R., Roy R., Manzini F., Molotov I.E. Asteroid pairs: a complex picture // Icarus. 2019. V. 333. P. 429–463.
12. Rosaev A., Plávalová E. On the young family of 18777 Hobson // Icarus. 2017. V. 282. P. 326–332.
13. Ryabova G.O., Avdyushev V.A., Williams I.P. Asteroid (3200) Phaethon and the Geminid meteoroid stream complex // Mon. Not. R. Astron. Soc. 2019. V. 485(3). P. 3378–3385.
14. Spoto F., Milani A., Knezevic Z. Asteroid family ages // Icarus. 2015. V. 257. P. 275–289.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИТОФИЛЬНЫХ И СИДОРОФИЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В МИНЕРАЛЬНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ ИЗ НЕРАВНОВЕСНОГО ЭНСТАТИТОВОГО ХОНДРИТА ABEE EH4

Лаврентьева З.А.[1], Люль А.Ю.[1], Лаврентьев М.Д.[2]

[1]Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия, lavza@mail.ru
[2]Fern Universität in Hagen, Хаген, Германия, lawrence@bk.ru

Принято считать, что энстатитовые хондриты – наиболее восстановленное вещество в Солнечной системе. Это заключение подтверждается высоким отношением Mg/(Mg + Fe) в оливине и пироксене, присутствием Si в Fe,Ni металле, наличием типичных литофильных элементов, таких как Ca, Mg, Mn и K в сульфидных минералах в энстатитовых хондритах [Weisberg et al., 2009]. Энстатитовые хондриты подразделяются на две основные группы – EH и EL, обоснованные высокой и низкой распространенностями Fe, Ni металла; обе группы проявляют метаморфическую последовательность от типа 3 до 6, сходную с таковой в обыкновенных хондритах [Baedecker, Wasson, 1975; Sears et al., 1982]. Со времени его первого описания [Dawson et al., 1960] метеорит Abee стал объектом более 31 исследования, сосредоточенных на брекчировании, на новом типе алмаза, найденного в энстатитовых хондритах [Russell et al., 1992], на решении вопроса, где образовалась обедненная кислородом среда [Clayton et al., 1984] и многих исследований, касающихся образования родительских тел метеоритов. Метеорит Abee представляет собой импактно-расплавленную брекчию, EH хондрит. Его внутренняя структура состоит из множества гранулированных разного размера кластов, окаймленных металлом, внедренных в темно-серую тонкозернистую основную массу. Проведено изучение химического состава немагнитных размерных фракций из энстатитового хондрита Abee EH4.

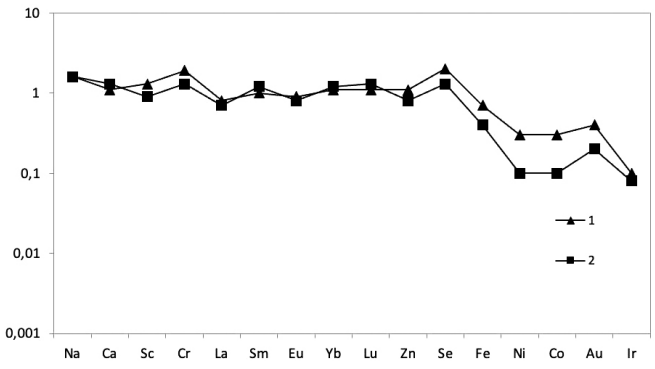


Рис. 1. Нормированные к CI хондритам содержания микроэлементов в немагнитных «тонкозернистых» фракциях, выделенных из энстатитового хондрита Abee. 1 – фракция (1<d<45 мкм); 2 – фракция (45<d<71 мкм)

Экспериментальная часть. Минеральные фракции были выделены вручную и с помощью физических методов сепарации. Определения содержаний элементов во фракциях проводились в Центральной лаборатории анализа вещества ГЕОХИ РАН оптимизированным вариантом инструментального нейтронно-активационного анализа. Метод разработан для анализа внеземного вещества [Колесов и др., 2001].

Результаты и их обсуждение. Все размерные немагнитные фракции в метеорите Abee обогащены тяжелыми редкоземельными элементами (РЗЭ) относительно легких $[(Lu/La)_F/(Lu/La)_{CI}]$=1.2–3.0 и имеют как положительные, так и отрицательные Eu аномалии $[(Eu/Sm)_F/(Eu/Sm)_{CI}]$=0.7–1.4. Основная часть редкоземельных элементов сконцентрировалась в немагнитных фракциях с размером зерен 1<d<45 и 45<d<71мкм. Концентраторами редкоземельных элементов, по-видимому, являются акцессорные минералы, которыми наиболее обогащены тонкозернистые фракции.

Обогащение тонкозернистых фракций Na, Ca, Sc, Cr и РЗЭ (редкоземельными элементами) (рис. 1), возможно, связано с тем, что они содержат акцессорные минералы – плагиоклаз и сульфиды, которые являются концентраторами многих редких элементов.

Тонкозернистые фракции отличаются от других размерных фракций повышенными содержаниями РЗЭ, что может быть обусловлено процессами испарения и переконденсации тонкозернистых силикатных частиц в веществе матрицы в результате ударных процессов. В метеорите Abee наблюдается обогащение Zn, Na и Ca тонкозернистой фракции (<45мкм). Вероятно, эта фракция содержит найнинджерит и рихтерит. Летучий элемент Se (2.0×CI) показывает отчетливую тенденцию концентрироваться в этой фракции, что свидетельствует о взаимодействии тонкозернистой фракции с газовой фазой при относительно низкой температуре.

Среднезернистые фракции (рис. 2) обеднены тугоплавкими литофильными элементами: Ca (0.6–0.8×CI) и Sc (0.9×CI), легкими и тяжелыми РЗЭ – La (0.6×CI); Sm (0.5–0.7×CI); Eu (0.6–0.7×CI); Yb (0.6–0.8×CI); Lu (0.6–0.8×CI) и обогащены нетугоплавкими летучим Na (1.0–1.2×CI) и нелетучим Cr (1.4–1.5×CI).

Близкие по средним значениям распространенности (0.2–0.6×CI) для «нормальных» сидерофильных

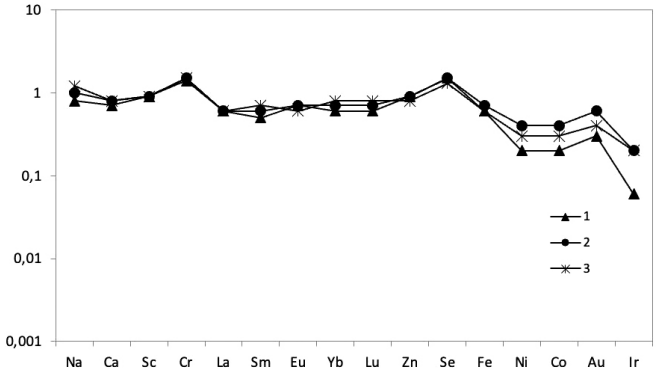


Рис. 2. Нормированные к CI хондритам содержания микроэлементов в немагнитных «среднезернистых» фракциях, выделенных из энстатитового хондрита Abee. 1 – фракция (71<d<100 мкм); 2 – фракция (100<d<160 мкм); 3 – фракция (160<d<260 мкм)

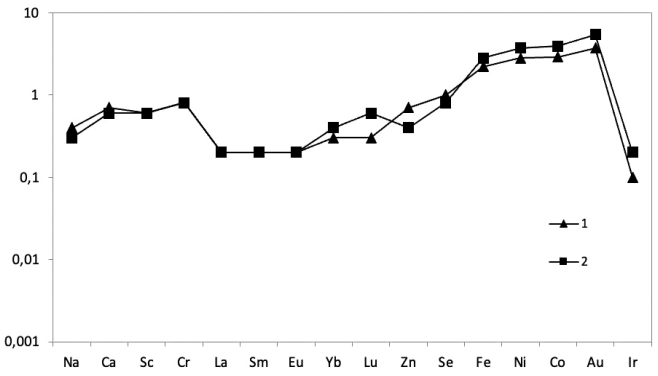


Рис. 3. Нормированные к CI хондритам содержания микроэлементов в немагнитных «крупнозернистых» фракциях, выделенных из энстатитового хондрита Abee. 1 – фракция (260<d<360 мкм); 2 – фракция (>360 мкм)

элементов Ni и Co и тугоплавкого Ir и нетугоплавкого летучего Au наблюдаются во всех среднезернистых фракциях, свидетельствующие об отсутствии сильного фракционирования между сидерофильными элементами, что характерно для частиц, не претерпевших фракционную кристаллизацию. Такая распространенность сидерофильных элементов позволяет сделать предположение о первичности состава металла, включенного в силикаты этих фракций.

Одной из особенностей распределения тугоплавких элементов в самой крупной немагнитной фракции размером >360 мкм является соотношение $(Sc/Ca)_F/(Sc/Ca)_{Cl}=1.0$, соответствующее C1 хондритам. Такое распределение высокотемпературных элементов Sc и Ca с близкой температурой конденсации свидетельствует об отсутствии фракционирования этих элементов в веществе-предшественнике.

В отличие от других фракций, в «крупнозернистых» немагнитных фракциях (рис. 3) наблюдается обеднение как летучими элементами – Na (0.3–0.4×CI); Zn (0.4–0.7×CI); Se (0.8×CI), так и тугоплавкими литофильными – Ca (0.6–0.7×CI); Sc (0.6×CI) и РЗЭ: La, Sm, Eu (0.2×CI) и Yb (0.3–0.4×CI) и Lu (0.3–0.6×CI). При фракционировании РЗЭ в сторону обогащения тяжелыми редкоземельными элементами $(Lu/La)_{Abee}/(Lu/La)_{CI}=1.5–3.0$ наблюдаются положительные Eu аномалии: $(Eu/Sm)_{фракции}/(Eu/Sm)_{CI}=1.0$. В немагнитных крупнозернистых фракциях по сравнению с другими фракциями наблюдается обогащение всеми сидерофильными элементами: Fe (2.2–2.8×CI); Ni (2.8–3.7×CI); Co (2.9–3.9×CI); Au (3.7–5.4×CI), кроме Ir (0.1–0.2×CI).

Заключение. На основании особенностей распределения литофильных и сидерофильных элементов в гранулометрических фракциях энстатитового хондрита Abee EH4 сделано предположение, что основное распределение микроэлементов происходило при небулярном фракционировании. Процессы метаморфизма и ударное переплавление вещества метеорита также сыграли существенную роль в перераспределении микроэлементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колесов Г.М., Шубина Н. А., Люль А.Ю. Оптимизация инструментального нейтронно-активационного анализа внеземного вещества: фрагментов лунных пород, метеоритов, хондр и ультратугоплавких включений // Журнал аналитической химии. 2001. Т. 56. № 11. С. 1169–1172.
2. Baedecker P.A. and Wasson J.T. Elemental fractionations among enstatite chondrites // Geochim. Cosmochim. Acta. 1975. V. 38. P. 735–765.
3. Clayton R.N., Mayeda T.K. and Rubin A.E. Oxygen isotopic compositions of enstatite chondrites and aubrites // Journal of geophysical research. 1984. V. 89. P. 245–C249.
4. Dawson K.R., Maxwell J.A., Parsons R.E. A description of the meteorite which fell near Abee, Alberta, Canada // Geochim. Cosmochim. Acta. 1960. V. 21. P. 127–144.
5. Russell S.S., Pillinger C.T., Arden J.W., Lee M.R., Ott U. A new type of meteoritic diamond in the enstatite chondrite Abee // Science. 1992. V. 256. P. 206–209.
6. Sears D.W., Kallemeyn G.W., Wasson I.T. The compositional classification of chondrites II. The enstatite chondrite groups // Geochim. Cosmochim. Acta. 1982. V. 46. P. 597–608.
7. Weisberg M.K., Ebel D.S., Connoly H.C.Jr., Kita N.T., Ushikubo T. Petrologic-geochemical study of chondrules in enstatite chondrites // Program with abstracts of the 40th Lunar and Planetary Science Conference. Woodlands, Texas, USA, March 23–27 2009. P. 1886.

МИНЕРАЛОГО-ПЕТРОГРАФИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КОМПОНЕНТОВ ЛУННОГО МАТЕРИКОВОГО МЕТЕОРИТА NWA 11828

Лахманова Л.А.[1], Демидова С.И.[2], Сандалов Ф.Д.[1]

[1]Геологический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия, lakhmanova.lida@list.ru
[2]Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия, demidova.si@yandex.ru

Аннотация. Метеорит NWA 11828 является лунной реголитовой брекчией полевошпатового полимиктового состава. Он содержит большое количество крупных кластов различных пород и минеральных фрагментов, находящихся в криптокристаллической матрице.

Образцы и методы исследования. В данной работе был изучен плоскополированный шлиф метеорита NWA 11828. Исследование образца производилось на оптическом поляризационном микроскопе LeicaDMRX, оснащенном камерой Leica DFC320 в лаборатории метеоритики ГЕОХИ РАН. Часть анализов и изображений в обратно рассеянных электронах (BSE) была получена на сканирующем электронном микроскопе TESCAN MIRA 3FEG в ГЕОХИ РАН. Минеральный состав был изучен с помощью энергодисперсионного анализатора Oxford при ускоряющем напряжении 20 кВ и диаметре пучка 1 мкм. Для уточнения фазового состава пород была получена карта распределения элементов всего шлифа при 20 кВ в рентгеновских лучах: Ti, Cr, K, Fe, Ca, Al, Mg. Частично образец анализировался в лаборатории локальных методов исследования вещества геологического факультета МГУ на электронном сканирующем микроскопе JSM IT-500. Для количественного анализа применялся энергодисперсионный спектрометр X-MaxN со сверхтонким окном и площадью активной зоны кристалла 50 мм^2.

Результаты. На основании изображения шлифа в BSE и карты элементов в рентгеновских лучах

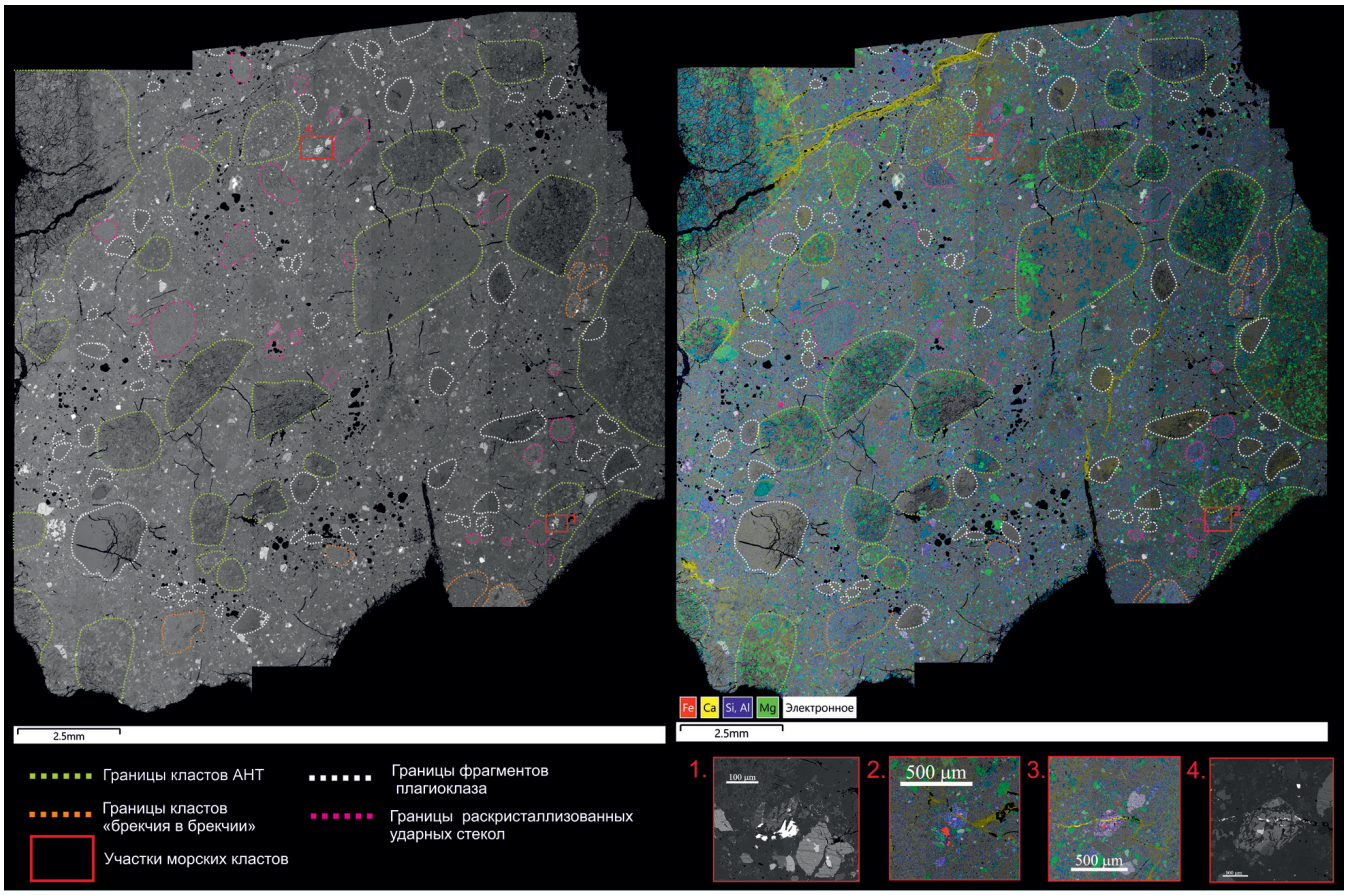


Рис. 1. Картирование наиболее крупных кластов (компонентов) метеорита NWA 11828. Слева – изображение в BSE. Справа – карта распределения хим. элементов в рентгеновских лучах. Выноски: 1, 2, 3, 4 – участки морских кластов

была проведена классификация наиболее крупных компонентов метеорита NWA 11828, а также изучены редкие мелкие класты, отличающиеся по составу и структуре (рис. 1).

В метеорите преобладают катаклазированные обломки материковых пород анортозит–габбро-норит–норит–троктолитового состава размером от 300 мкм до 4 мм в диаметре. Основными минеральными фазами в них являются: оливин, орто- и клинопироксены, плагиоклаз состава анортита. В качестве акцессорных минералов присутствует хромит. Встречены также более редкие и мелкие обломки кластов базальтового состава размером 250 мкм. Они состоят из тех же минералов, но отличаются по составу фемических минералов, которые имеют широкие вариации состава и обогащены железистым миналом. В метеорите встречаются включения Fe-Ni металла с мелкими выделениями троилита и шрейберзита. Они иногда сконцентрированы по краям раскристаллизованных ударных расплавов. Считается, что большая часть таких фрагментов имеет метеоритный состав, т.е. может нести информацию о составе ударника [Демидова и др., 2020]. Был обнаружен единичный обломок, имеющий состав норитового анортозита, обогащенный KREEP-компонентом. В качестве акцессорных минералов в нем присутствуют мериллит и ильменит. В метеорите присутствуют обломки минеральных фаз, имеющие широкий диапазон по магнезиальности. Наибольшим размером обладают обломки плагиоклаза (до 2 мм), встречаются и обломки фемических минералов: оливина и пироксена. Среди компонентов выделяются также вторичные частицы, образующиеся в результате импактных процессов. К ним относятся раскристаллизованные ударные стекла и стеклянные сферулы. Метеориту присущи обломки со структурой «брекчия в брекчии». В образце фиксируется присутствие земного материала. По трещинам развиты вторичные минералы, такие как кальцит, барит, целестин, гетит – продукты земного выветривания.

Сравнение минерального состава изученных крупных фрагментов с первичными породами материковой коры показало, что источником крупных фрагментов пород метеорита NWA 11828 являются, главным образом, материковые породы магнезиальной серии, менее распространены класты, относящиеся к ферроанортозитам и породам щелочной серии. Редким, но характерным компонентом лунной материковой брекчии являются базальтовые породы.

Исследования выполнены при поддержке государственного задания № 137-2019-0002 (С.И. Демидова).

ЛИТЕРАТУРА

1. Демидова С.И., Бадеха К.А., Рязанцев К.М., Зиновьева Н.Г., Кононкова Н.Н. Особенности химического состава и структуры Fe-Ni металла лунной полевошпатовой реголитовой брекчии NWA 11828 // Материалы Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2020). 2020. С. 223–226.
2. Papike J., Taylor L., Simon S. Lunar minerals. In Lunar sourcebook: A users guide to the Moon (Eds. Heiken G.H. et al.). Cambridge University Press, 1991. P. 121–182.
3. Taylor G.J., Warren P., Ryder G., Delano J., Pieters C., Lofgren G. Lunar rocks. In Lunar sourcebook: A users guide to the Moon (Eds. Heiken G.H. et al.). Cambridge University Press. 1991. P. 183–284.

НИЗКО- И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ *IN SITU* ИССЛЕДОВАНИЯ ОКСОБОРАТА ЛЮДВИГИТА $Mg_2Fe^{3+}O_2(BO_3)$

Левашова И.О.[1, 2], Бирюков Я.П.[1], Шаблинский А.П.[1], Бубнова Р.С.[1], Филатов С.К.[2]

[1]Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, РАН, Санкт-Петербург, Россия, st063699@student.spbu.ru
[2]Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

Ромбический оксоборат людвигит является конечным Mg-членом изоморфного ряда людвигит $Mg_2Fe^{3+}O_2(BO_3)$–вонсенит $Fe^{2+}{}_2Fe^{3+}O_2(BO_3)$, которые принадлежат к группе людвигита $M^{2+}{}_2M^{3+}O_2(BO_3)$. Магнезиально-железистые бораты часто встречаются в месторождениях магнезиальных скарнов, могут рассматриваться как индикаторы температуры образования минеральных парагенезисов, а также использоваться в качестве руды на железо и бор [Александров, 1976; Геохимия бора…, 1965]. В то же время синтетические аналоги боратов данной группы являются перспективными магнитными материалами [Ivanova et al., 2011].

Методом монокристального рентгеноструктурного анализа была уточнена кристаллическая структура, а методом ЭДС – химический состав и формула минерала. В настоящей работе людвигит был исследован *in situ* методами терморентгенографии и термического анализа (ДСК).

По данным монокристальных исследований было установлено, что в структуре минерала выделяются четыре независимые позиции *M* для катионов металлов, которые заселены Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mg и Al. По данным мёссбауэровской спектроскопии было определено соотношение Fe^{3+}/Fe^{2+}, а также установлено нахождение Fe^{2+} в позиции *M*(3) *(*4*g)* и Fe^{3+} в позиции *M*(4) (4*h*). По результатам исследований было установлено, что людвигит плавится при температуре выше 1300 °C. По данным терморентгенографии выявлено анизотропное термическое расширение минерала. В диапазоне температур исследования людвигит претерпевает твердофазное разложение, что было обнаружено ранее в обогащенных Fe^{2+} и Fe^{3+} вонсените и халсите [Biryukov et al., 2020, 2021]. Рассчитаны коэффициенты термического расширения минерала.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-77-00038). Рентгеновские эксперименты проведены в РЦ «РДМИ» СПбГУ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александров С.М. Магнезиально-железистые бораты, их природные модификации и аналоги // Труды Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана. 1976. Т. 25. С. 3–26.
2. Геохимия бора. Условия образования и размещения борных месторождений. Ред. В.В. Щербина. Москва: Недра, 1965. 333 с.
3. Biryukov Y.P., Zinnatullin A.L., Bubnova R.S. et al. Investigation of thermal behavior of mixed-valent iron borates vonsenite and hulsite containing $[OM_4]^{n+}$ and $[OM_5]^{n+}$ oxocentered polyhedra by *in situ* high-temperature Mössbauer spectroscopy, X-ray diffraction and thermal analysis // Acta Crystallographica Section B. 2020. V. 76(4). P. 543–553.
4. Biryukov Y.P., Zinnatullin A.L., Cherosov M.A. et al. Low-temperature investigation of natural iron-rich oxoborates vonsenite and hulsite: thermal deformations of crystal structure, strong negative thermal expansion and cascades of magnetic transitions // Acta Crystallographica Section B. 2021. V. 77(6). P. 1021–1034.
5. Ivanova N.B., Kazak N.V., Knyazev Y.V. et al. Crystal structure and magnetic anisotropy of ludwigite $Co_2FeO_2BO_3$ // Journal of Experimental and Theoretical Physics. 2011. V. 113(6). P. 1015–1024.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДЕФЕКТНО-ПРИМЕСНОГО СОСТАВА ЖЁЛТЫХ ЗОНАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА ИЗ РОССЫПЕЙ КРАСНОВИШЕРСКОГО РАЙОНА УРАЛА

Лепеха С.В.[1], Васильев Е.В.[2], Зедгенизов Д.А.[1], Сушанек Л.Я.[1]

[1]Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург, Россия, Lepekha@igg.uran.ru

[2]Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия

Набор и распределение дефектов кристаллической структуры в объёме природных кристаллов алмаза несёт в себе информацию об условиях роста и вторичных процессах, является важным типоморфным признаком их месторождения и причиной фантазийной окраски драгоценных камней. Самой распространённой и наиболее изученной структурной примесью в природных и синтетических кристаллах является азот, атомы которого формируют различные дефекты в ходе природного или искусственного отжига. На основе экспериментальных данных о трансформации азотных центров для алмаза строятся модели температурного режима в мантии.

Помимо вхождения лёгких элементов таких как азот, бор, водород в кристаллическую решётку алмаза, достоверно установлено присутствие структурных примесей переходных металлов – никеля и титана [Nadolinny et al., 2017]. В работах по синтезу и отжигу кристаллов с помощью ЭПР спектроскопии выявлены структурные модели Ni-содержащих дефектов и их трансформация с повышением температуры [Yelisseyev et al., 2002; Yelisseyev and Kanda, 2007]. Показано изменение энергии активации перехода С-центров (один атом азота) в А-центры (два соседних атома азота) из-за присутствия примеси никеля и других элементов [Yelisseyev and Kanda, 2007]. Однако, поведение центров в природных Ni-содержащих кристаллах алмаза при отжиге несколько сложнее, чем в синтетических, и для понимания генезиса отдельных групп кристаллов требуются разносторонние исследования.

Особенности уникальных жёлтых зональных кристаллов алмаза кубического габитуса из россыпей Красновишерского района Урала обсуждались в работах [Клепиков и др., 2019; Vasilev et al., 2020]. Подробно представлено описание морфологии кристаллов, результаты инфракрасной Фурье спектроскопии и фотолюминесценции. Тем не менее, нет однозначной модели, объясняющей условия роста и послеростовой термической истории этих кристаллов.

Целью нашей работы является продолжение изучения дефектно-примесного состава никельсодержащих кристаллов алмаза из Уральских россыпей.

Образцы и методы анализа. В данной работе исследовались зональные кристаллы алмаза с жёлтой центральной частью и светло-жёлтой периферией из россыпей Красновишерского района Урала. Кристаллы были вырезаны и отполированы в пластинки параллельно плоскости {100}.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) записаны на спектрометре Horiba LabRAM HR 800 Evolution при температуре 77 К и с лазерным возбуждением λ_{ex}=633 нм и λ_{ex}=488 нм. Использовался 50× объектив и дифракционная решётка 600 шт/мм. Спектры записаны с центральной зоны пластин образцов.

Результаты. В предыдущих работах [Клепиков и др., 2019; Vasilev et al., 2020] при описании оптических центров кристаллов алмаза не применяли фотолюминесцентную спектроскопию при λ_{ex}=633 нм. Поэтому актуально привести спектры (рис. 1) и значения положения линий ФЛ для λ_{ex}=633 нм в текущем исследовании (таблица 1).

Помимо центра фотолюминесценции S2 (477.8; 489.1; 523.3 нм) и дублета 1.4 эВ (883/885 нм), представленных в работе [Vasilev et al., 2020], на присутствие Ni-содержащих дефектов указывают несколько дополнительных линий [Dobrinets et al., 2013]. Присутствие Ti в центральной части пластин следует из наличия центра S1 (503.2; 510.9 нм) в спектрах фотолюминесценции [Nadolinny et al., 2009].

В представлении Ni-содержащих дефектов кристаллической структуры как индикаторов искусственного отжига кристаллов алмаза центры S2 и 794 нм являются признаками температурного воздействия свыше 1700 °С. Эти дефекты очень стабильны и выдерживают обработку до 2500 °С [Dobrinets et al., 2013; Yelisseyev et al., 2002]. С другой стороны, в наших образцах наблюдаются переходные центры 694 нм, 759 нм и 753 нм, появляющиеся при искусственном отжиге от 1700 °С и исчезающие при 1900 °С [Dobrinets et al., 2013; Yelisseyev et al., 2002]. Центр 1.4 эВ (883/885 нм) представлен как низкотемпературный ростовой дефект [Dobrinets et al., 2013; Yelisseyev et al., 2002], исчезающий на спектрах фотолюминесценции при искусственном отжиге более 1700 °С. Однако, по

Таблица 1. Положения линий фотолюминесценции при λ_{ex}= 633нм

Образец	Положения линий ФЛ (нм) при λ_{ex} = 633нм											
126-76	637.1	653.1 749.6	665.3 **753.4**	668.1 **758.7/759.4**	**676.8**	685.1 783.2	687.3 791.1	**694.6** **793.8**	698.1 799.7	699.3 819.1	718.1 **883.1/884.8**	730.9
600-66	637.1	673.2	677.7	718	749.6 838.3	**758.7/759.4** **883.1/884.8**	783.2	791.1	**793.8**	799.7	819.1	
610-66		637.1	653.1	654.1	669	672.9/673.4	683.6	689.1	**758.9**		**793.5**	

*Жирным шрифтом выделены линии, отнесённые к Ni-содержащим центрам.

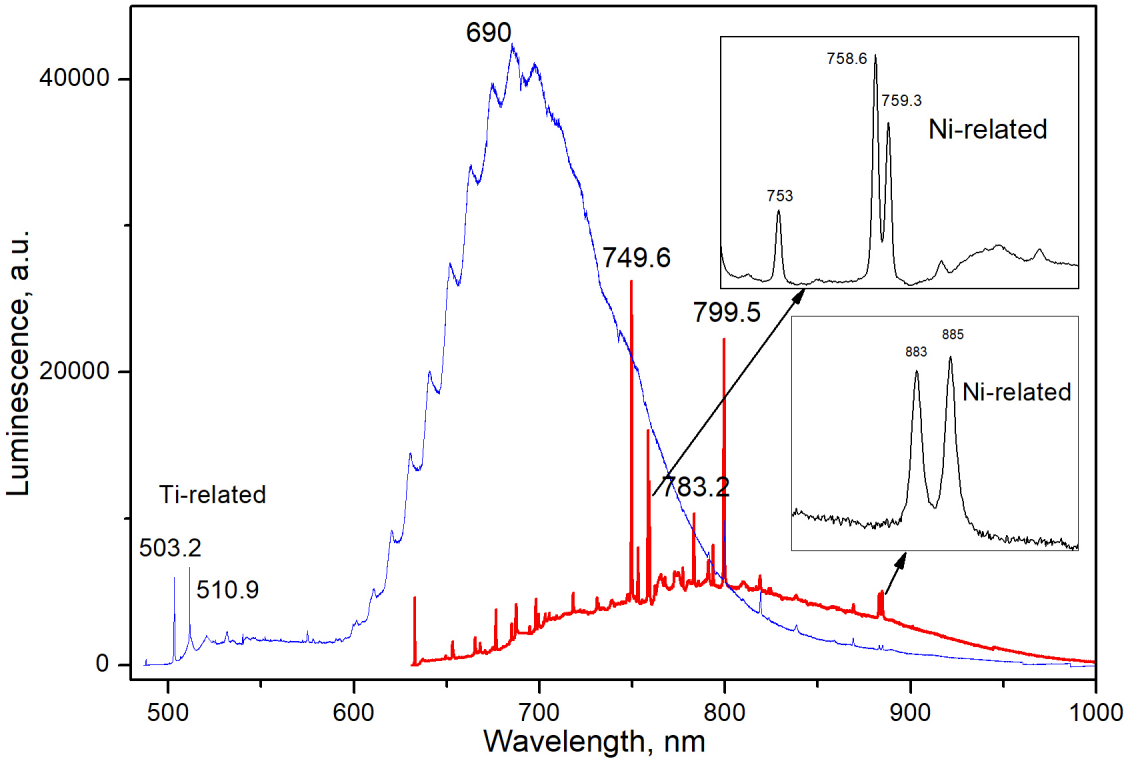


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции с центральной зоны пластинки 126-76. Синим обозначен спектр при λ_{ex}= 488 нм, красным при λ_{ex} = 633 нм

другим наблюдениям [Kupriyanov et al., 1999], центр 1.4 эВ выдерживает температурное воздействие до 2500 °C и проявляет высокую стабильность. Приведенные литературные данные о температурных диапазонах стабильности центров показывают, что набор никельсодержащих дефектов в природных кристаллах алмаза в перспективе может стать дополнительным индикатором температурного режима мантии.

Не менее важным вопросом является определение причины неоднородной жёлтой окраски кристаллов. Из опубликованной работы геммологического общества [Breeding et al., 2020] основными дефектами, придающими жёлтый цвет, являются С-центры (одиночный замещающий атом азота), Н3-центры (два соседних замещающих атома азота и вакансия), N3-центры (три соседних замещающих атома азота и вакансия), а также оптический центр 480 нм. Все три дефекта выявляются в наших образцах [Vasilev et al., 2020], но Н3- и N3-центры не коррелируют с интенсивностью цвета кристаллов. Причиной жёлтой окраски представляется центр 480 нм, проявляющийся в спектрах поглощения, а в спектрах ФЛ (рис. 1) он всегда сопутствует широкой полосой с максимумом 680–700 нм [Dobrinets et al., 2013; Breeding et al., 2020]. Природа соответствующего дефекта является предметом дискуссий. Но в кристаллах с центром 480 нм, как и в нашем случае, отмечается присутствие никельсодержащих центров [Titkov et al., 2015; Breeding et al., 2020]. Таким образом, выявляемый по спектрам ФЛ набор никельсодержащих дефектов является перспективным температурным индикатором ростовой истории алмаза.

Работа выполнена в ЦКП УрО РАН «Геоаналитик» в рамках темы № 123011800012-9 государ-

ственного задания ИГГ УрО РАН. Дооснащение и комплексное развитие ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН осуществляется при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования РФ, соглашение № 075-15-2021-680.

ЛИТЕРАТУРА

1. Клепиков И.В., Васильев Е.А., Антонов А.В. Особенности дефектно-примесного состава кристаллов алмаза с пирамидами роста <100> из россыпей Красновишерского района, Урал // Записки Российского минералогического общества. 2019. Т. 5. С. 59–73.
2. Breeding C.M., Eaton-Magana S., Shigley J.E. Naturally Colored Yellow and Orange Gem Diamonds: The Nitrogen Factor // Gems & Gemology. 2020. V. 56. P. 194–219.
3. Dobrinets I.A., Vins V.G., Zaitsev A.M. HPHT-Treated Diamonds: Diamonds Forever. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. 181 p.
4. Kupriyanov I.N., Gusev V.A., Borzdov Yu.M., Kalinin A.A., Pal'yanov Yu.N. Photoluminescence study of annealed nickel- and nitrogen-containing synthetic diamond // Diamond and Related Materials. 1999. V. 8(7). P. 1301–1309.
5. Nadolinny V., Komarovskikh A., Palyanov Y. Incorporation of Large Impurity Atoms into the Diamond Crystal Lattice: EPR of Split-Vacancy Defects in Diamond // Crystals. 2017. V. 7. P. 237–252.
6. Nadolinny V.A., Yuryeva O.P., Shatsky V.S., Stepanov A.S., Golushko V.V., Rakhmanova M.I., Kupriyanov I.N., Kalinin A.A., Palyanov Y.N., Zedgenizov D.A. New Data on the Nature of the EPR OK1 and N3 Centers in Diamond // Applied Magnetic Resonance. 2009. V. 36. P. 97–108.
7. Titkov S.V., Mineeva R.M., Zudina N.N., Sergeev A.M., Ryabchikov I.D., Shiryaev A.A., Speransky A.V., Zhikhareva V.P. The luminescent nature of orange coloration in natural diamonds: optical and EPR study // Physics and Chemistry of Minerals. 2015. V. 42. P. 131–141.
8. Vasilev E.A., Zedgenizov D.A., Klepikov I.V. The enigma of cuboid diamonds: the causes of inverse distribution of optical centers within the growth zones // Journal of Geosciences. 2020. V. 65. P. 59–70.
9. Yelisseyev A., Kanda H. Optical Centers Related to 3d Transition Metals in Diamond // New Diamond and Frontier Carbon Technology. 2007. V. 17. P. 127–178.
10. Yelisseyev A., Nadolinny V., Feigelson B., Babich Yu. Spectroscopic features due to Ni-related defects in HPHT synthetic diamonds // International Journal of Modern Physics B. 2002. V. 16. P. 900–905.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ PYTHON ДЛЯ СОЗДАНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ КАРТ НА ОСНОВЕ ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА

Макаров В.Ю., Глухов М.С.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия, valik.gal@yandex.ru

Построение минеральных карт является важным этапом процесса создания геологических моделей. Традиционно минеральные карты представляют собой фотографии шлифов и аншлифов горных пород, полученные методом оптической микроскопии, что широко используются исследователями по сей день. Современные высокоточные методы позволяют получать минеральные карты прямым способом, например, используя рамановскую спектроскопию, или с помощью пост-обработки данных химического состава полученных методом рентгенофлуоресцентного анализа или энергодисперсионной спектроскопии. Так, например, существуют интегрированные автоматизированные системы для определения минералогического состава QEMSCAN, MLA [Ayling et al., 2012; Harvey, Fotopoulos, 2016] Однако уход иностранных поставщиков программного обеспечения с российского рынка, а также высокие цены создали запрос со стороны науки и индустрии по обеспечению необходимой продукцией.

Существует ряд инициатив со стороны исследователей о том, как решить данную проблему. Одним из примеров является совмещение карт элементного распределения по данным рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) с данными рентгеновской дифрактометрии и рентгеновской компьютерной томографии. Результатом явилось построение минеральной 3D модели песчаника [Глухов и др., 2021]. Со стороны исследователей также существует предложение использовать для построения минеральных 2D карт пост-обработку элементных карт в программе с открытым исходным кодом для анализа и обработки изображений ImageJ [Glukhov et al., 2022]. Однако в сравнении с приведенными методиками, наиболее перспективным является направление, базирующееся на программах, написанных на языке Python. Последний обладает важными преимуществом – цифровой обработкой числовых результатов с уменьшением фактора человеческой ошибки при выделении минералов.

Целью настоящей работы являлось построение минеральной карты по поверхности образца известняка Indiana с применением языка программирования Python.

В задачи исследования входило определение минерального состава и построение элементных карт известняка Индиана. В рамках использования Python необходимо было произвести считывание информации из .csv файлов, написание программы для отображения поверхности распределения элементов и выделение критериев содержания для построения элементных карт.

Образец известняка Индиана (также известный как Salem limestone), приуроченный в стратиграфическом плане к среднему карбону, миссиссипского яруса, был выбран для исследования и представляет из себя светлоокрашенную осадочную породу, которая в основном сложена кальцитом органогенно-морского происхождения и добывается в южно-центральной части штата Индиана (США) для строительных нужд [Keith, Thompson, 2018].

Первоначальная обработка массива данных в формате .csv полученных посредством РФА произведена с использованием инструментария библиотеки Pandas, специализирующейся на работе с массивами данных, которые вносятся из внешних источников. Карты были составлены при помощи библиотеки Plotly.

Исходные данные представляли собой пять файлов количественных данных элементного распределения Sr, Ca, Mg, Si, Al по поверхности образца известняка. По результатам РФА были получены 5 карт распределения элементов. По данным картам, согласно полученному распределению, были выделены 2 основные минеральные фазы, встречаемые в образце: кальцит и кварц. Остальные элементы выступают в роли изоморфных примесей в кальците, при этом наиболее распространённой является примесь стронция, что в свою очередь говорит о возможном органогенно-морском генезисе образца. В итоге, полученная карта согласуется с результатами анализа РФА как в минеральном составе, так и в распределении по площади образца (рис. 1).

На основании вышеизложенного можно сделать вывод о том, что данный способ эффективен для построения минералогических карт и выделения в них отдельных минералов. Данный метод в дальнейшем имеет перспективы для полноценной автоматизации работы с элементным анализом у минералов, что влечёт за собой увеличение эффективности исследований в области минералогии. Также немаловажным фактором является полная независимость

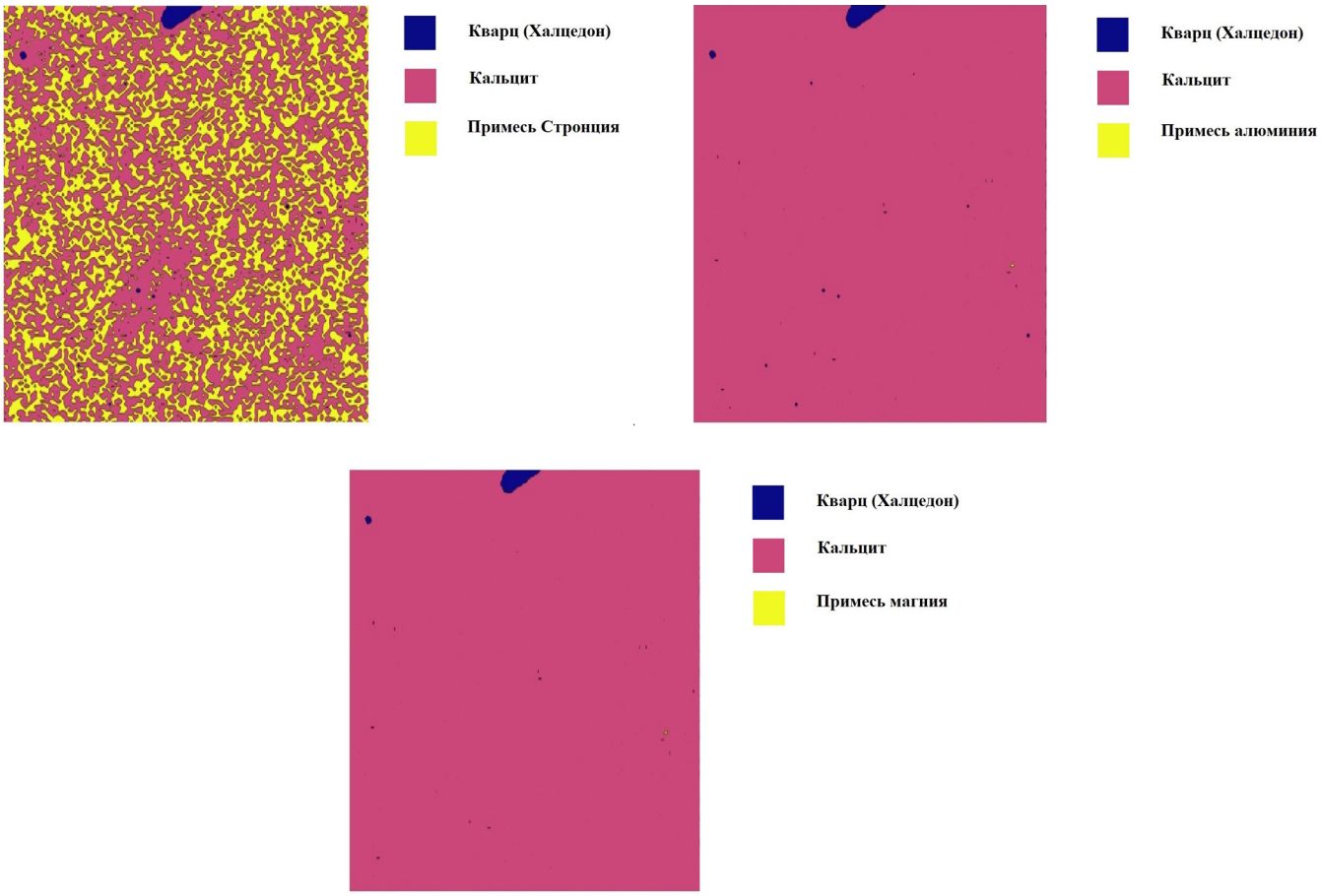


Рис. 1. Минеральная карта известняка Индиана

от обеспечения каким-либо специализированным программным обеспечением, которая в нынешних условиях крайне важна для решения задач по обеспечению научно-исследовательских организаций специализированным софтом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Глухов М.С., Кадыров Р.И., Стаценко О.Е. Трёхмерная минералогическая модель пород коллекторов // Материалы IV Всероссийской молодежной научной конференции Геологический институт СО РАН. Улан-Удэ: Бурятский государственный университет, 2021. С. 23–25.
2. Ayling B., Rose P., Petty S., Zemach E., Drakos P. QEMSCAN (quantitative evaluation of minerals by scanning electron microscopy): capability and application to fracture characterization in geothermal systems // Thirty-Seventh Workshop on Geothermal Reservoir Engineering: January 30–February 1, 2012. Stanford, CA, 2012. SGP-TR-194.
3. Glukhov M.S., Kadyrov R.I., Statsenko E.O., Glukhova A.A. Segmentation of mineral phases in 3D images of reservoir rocks // Abstract Volume: Kazan Golovkinsky Stratigraphic Meeting October 17–19, 2022, Kazan, Russia. 2022. Казань: Издательство Казанского университета, 2022. С. 11.
4. Harvey A.S., Fotopoulos G. Geological mapping using machine learning algorithms // XXIII ISPRS Congress: 12–19 July 2016, Prague, Czech Republic. Stanford, CA, 2016. V. XLI-B8. P. 423–430.
5. Keith B.D, Thompson T.A. Salem Limestone (Valmeyeran, Mississippian) – A high-energy carbonate shoal model // Ancient Oceans, Orogenic Uplifts, and Glacial Ice: Geologic Crossroads in America's Heartland: Geological Society of America Field Guide. 2018. V. 51. P. 339–358.

ЗАКОНОМЕРНЫЕ СВЯЗИ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Макарова И.П.[1], Селезнева Е.В.[1], Толстихина А.Л.[1], Гайнутдинов Р.В.[1], Коморников В.А.[1], Васильев А.Л.[1], Малышкина И.А.[2]

[1]Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия, makarova@ns.crys.ras.ru

[2]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Знания о закономерных связях между составом, атомным строением, реальной структурой и физическими свойствами кристаллических материалов являются необходимым условием для понимания процессов в конденсированных средах, для создания научных основ для модификации известных или получения новых соединений с прогнозируемыми характеристиками, для решения фундаментальных проблем физического материаловедения и разработки новых технологий.

Кристаллы-суперпротоники, общую формулу которых можно записать $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$ (M = K, Rb, Cs, NH_4; $AO_4 = SO_4$, SeO_4, HPO_4, $HAsO_4$), вызывают интерес с точки зрения расширения существующих представлений о природе водородных связей и их влиянии на свойства соединений, и в тоже время как перспективные материалы для разработок в области водородной энергетики, создания различных электрохимических устройств, в том числе топливных элементов, обеспечивающих прямое преобразование химической энергии в электрическую. Внимание к этим материалам связано, прежде всего, с регистрируемой в диапазоне умеренных температур до 500 К высокой протонной проводимостью порядка 10^{-3}–10^{-1} $Ом^{-1}см^{-1}$. Исследованию этих соединений посвящено большое количество публикаций, включая разделы в обзорах, анализирующих материалы с протонной проводимостью (см., например, [Иванов-Шиц, Мурин, 2010; Colomban, 2019]).

К настоящему времени это семейство объединяет соединения $MHAO_4$, $M_3H(AO_4)_2$, $M_4H_2(AO_4)_3$, $M_5H_3(AO_4)_4 \cdot yH_2O$, $M_9H_7(AO_4)_8 \cdot H_2O$, а также твердые растворы и композиты на их основе. Проводимость кристаллов-суперпротоников обусловлена их структурными особенностями – формированием динамически разупорядоченной системы водородных связей, обеспечивающей дополнительные позиции и возможность перемещения протонов [Макарова, 2015], что делает эти материалы уникальными в классе протонных проводников.

Для получения соединений с улучшенными характеристиками требуются детальные исследования структурных аспектов изменений физических свойств и физико-химических процессов, протекающих в кристаллах-суперпротониках при различных температурах и влажности окружающей среды. Существенным образом влияет на свойства и измеряемые параметры реальная структура кристаллических материалов, в том числе их поверхностных слоев, которые формируются в процессе роста или при воздействии окружающей среды и могут иметь значительные отличия от «идеального» строения. С точки зрения практических применений и создания многослойных сборок, включающих суперпротонные соединения в виде монокристаллов или порошков, несомненную важность наряду с атомной структурой имеют данные о строении их поверхности и происходящих процессах на границах разделов.

Применение комплекса физических методов, включающего структурный анализ с использованием рентгеновского, синхротронного излучений и нейтронов, оптическую, атомно-силовую и электронную микроскопию, диэлектрическую спектроскопию, способствует получению надежных экспериментальных данных и решению задач по установлению закономерных связей между составом, строением, и свойствами кристаллов [Selezneva et al., 2017; Малышкина и др., 2019; Gainutdinov et al., 2021; Makarova et al., 2021; Selezneva et al., 2023].

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. Т. 2. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2010. 1000 с.
2. Макарова И.П. Суперпротоники – кристаллы с перестраивающимися водородными связями // Физика твердого тела. 2015. Т. 57. № 3. С. 432–439.
3. Малышкина И.А., Селезнева Е.В., Макарова И.П., Гаврилова Н.Д. Диэлектрические свойства и проводимость монокристаллов $(K,NH_4)_3H(SO_4)_2$ при малых концентрациях калия // Вестник Московского университета, серия 3: физика, астрономия. 2019. Т. 4. С. 52–58.
4. Colomban P. Proton conductors and their applications: A tentative historical overview of the early researches

// Solid State Ionics. 2019. V. 334. P. 125–144.
5. Gainutdinov R.V., Selezneva E.V., Makarova I.P., Vasil'ev A.L., Tolstikhina A.L. Microscopic studies of the surface layer of $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ crystals subject to phase transformations // Surfaces and Interfaces. 2021. V. 23. P. 100952.
6. Makarova I., Selezneva E., Canadillas-Delgado L., Mossou E., Vasil'ev A., Komornikov V., Devishvili A. Crystal structure, hydrogen bonds and thermal transformations of superprotonic conductor $Cs_6(SO_4)_3(H_3PO_4)_4$ // Acta Cryst. B. 2021. V. 77. P. 266–274.
7. Selezneva E., Makarova I., Gainutdinov R., Tolstikhina A., Malyshkina I., Somov N., Chuprunov E. Conductivity, its anisotropy and changes as a manifestation of the features of the atomic and real structures of superprotonic $[K_{1-x}(NH_4)_x]_3H(SO_4)_2$ crystals // Acta Cryst. B. 2023. V. 79. P. 46–54.
8. Selezneva E.V., Makarova I.P., Malyshkina I.A., Gavrilova N.D., Grebenev V.V., Novik V.K., Komornikov V.A. New superprotonic crystals with dynamically disordered hydrogen bonds: cation replacements as the alternative to temperature increase // Acta Cryst. B. 2017. V. 73. P. 1105–1113.

ИМПАКТИТ ЯНИСЪЯРВИ: ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ, РАМАНОВСКОЙ И МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Максимова А.А.[1, 2], Замятина Д.А.[1, 2], Замятин Д.А.[1, 2], Чукин А.В.[2], Оштрах М.И.[2]

[1]Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия, a.a.maksimova0402@yandex.ru
[2]Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

Комплексные исследования микроструктуры и химического состава импактитов сохраняют свою актуальность, так как позволяют получить новые данные о физико-химических процессах зарождения Солнечной системы, а также последующей эволюции вещества в космическом пространстве. Импактиты – породы, образующиеся в результате соударений малых космических тел с поверхностью планеты (например, астероида с Землей). Процесс породообразования происходит на поверхности планеты и включает дробление, плавление и испарение вещества, а затем конденсацию пара, кристаллизацию, частичную перекристаллизацию, перемещение и отложение продуктов дробления. Исследования таких ударных структур позволяют определять характер ударного взаимодействия с Землей, описывать процессы, происходившие с их родительскими телами, искать новые концепции образования кратеров на Земле, получать полезную информацию о строении и эволюции литосферы, а также решать важные вопросы образования планет Солнечной системы. В настоящей работе проведено исследование импактита Янисъярви методами оптической микроскопии, электронно-зондового микроанализа (ЕРМА), рамановской спектроскопии, а также рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии.

Для исследования был выбран образец импактита Янисъярви размером 5×3×4 см с мыса Leppiniemi (озеро Янисъярви, Карелия). Прозрачно-полированный шлиф импактита был подготовлен для проведения анализа методами оптической микроскопии, электронно-зондового микроанализа и рамановской спектроскопии. Порошок импактита Янисъярви весом 600 мг был приготовлен для исследования методами рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии. После измерения образца на рентгеновском дифрактометре порошок наклеивали на не содержащую железа алюминиевую фольгу диаметром 20 мм толщиной ~8 мг Fe/см^2 для измерения мессбауэровского спектра. Фотографии микроструктуры импактита получены с помощью микроскопа Olympus BX-41. ЕРМА проводился с использованием электронно-зондового микроанализатора Cameca SX-100 с ускоряющим напряжением 15 кВ и током 40 нА. Рамановские спектры измеряли на спектрометре Horiba LabRAM HR800 Evolution с лазерным возбуждением на 633, 514, 488 нм. Рентгеновская дифрактограмма измерялась с помощью порошкового дифрактометра XRD–7000 (Shimadzu), работающего при 40 кВ и 30 мА с излучением CuK_{α} с использованием графитового монохроматора. Мессбауэровский спектр импактита Янисъярви был измерен с помощью автоматизированного прецизионного мессбауэровского комплекса, созданного на базе спектрометра СМ-2201 с высоким скоростным разрешением, в геометрии пропускания с движущимся поглотителем при 295 К и регистрацией в 4096 каналов. Измерение проводилось в течение 12 дней с набором статистики ~3.7×10^5 импульсов в канале и соотношением сигнал/шум 71.

Анализ оптических изображений импактита Янисъярви и электронно-зондовый микроанализ показали наличие кордиерита $(Mg,Fe)_2Al_4Si_5O_{18}$, шамозита $(Fe^{2+},Mg)_5Al(AlSi_3O_{10})(OH)_8$, кварца SiO_2, санидина $K(AlSi_3)O_8$ и плагиоклаза $NaAlSi_3O_8$–$CaAl_2Si_2O_8$. Кроме того, как акцессорный минерал в матрице наблюдался ильменит $FeTiO_3$.

Спектры комбинационного рассеяния шамозита, ильменита и кордиерита в шлифе импактита Янисъярви показаны на рис. 1. Спектр комбинационного рассеяния шамозита указывает на симметричное растяжение октаэдрических и тетраэдрических позиций в шамозите. Полоса около 543 см$^{-1}$ относится к изгибу (Fe,Mg)–O–Si или Al–O–Si. Рамановские пики в области 674 см$^{-1}$ относятся к изгибу (SiSi)O–OH. Рамановский спектр ильменита показывает трансляции октаэдров $Ti^{4+}O_6$ относительно катионов Fe^{2+} и изгибные движения O–Ti^{4+}–O, а также валентные движения Ti^{4+}–O. Рамановский спектр кордиерита показывает, что среднее содержание железа и магния в кордиерите примерно одинаково с небольшим преобладанием Fe.

Анализ рентгеновской дифрактограммы образца импактита Янисъярви показал наличие следующих фаз: ортоклаз (санидин) $K(AlSi_3)O_8$ (31.7 вес. %), тридимит SiO_2 (17.5 вес. %), кордиерит $(Mg, Fe)_2Al_4Si_5O_{18}$

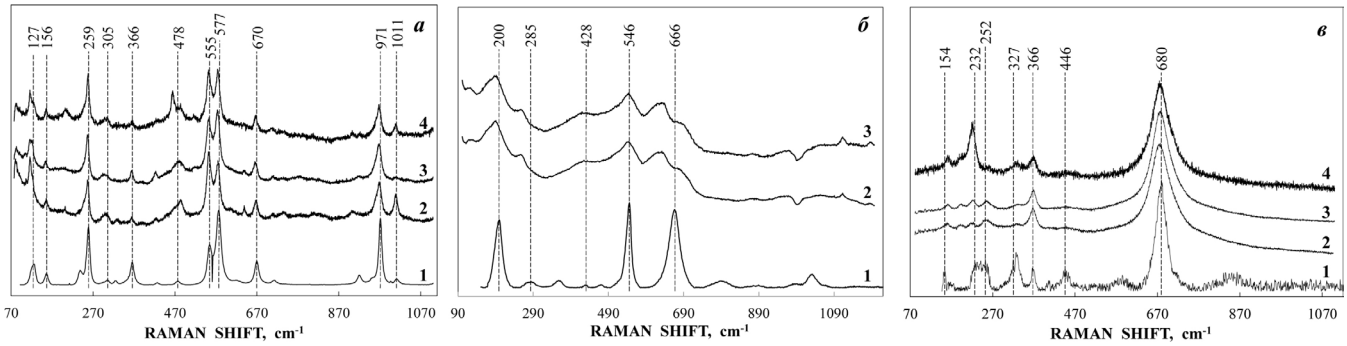


Рис. 1. Рамановские спектры импактита Янисъярви: ***а*** – кордиерит (**1** – спектр кордиерита R040082 из базы данных [Lafuente et al., 2015], **2**, **3** и **4** – спектры в выбранных точках на поверхности исследуемого образца), ***б*** – шамозит (**1** – спектр шамозита R060188 из базы данных [Lafuente et al., 2015], **2** и **3** – спектры в выбранных точках на поверхности исследуемого образца), ***в*** – ильменит (**1** – спектр ильменита R060149 из базы данных [Lafuente et al., 2015], **2, 3** и **4** – спектры в выбранных точках на поверхности исследуемого образца). Рамановские сдвиги для выбранных спектральных пиков приведены для минералов, не подвергнутых удару, из базы данных [Lafuente et al., 2015]

(17 вес. %), кристобалит SiO_2 (10.4 вес. %), кварц SiO_2 (9.9 вес. %), альбит $Na(AlSi_3O_8)$ (9.7 вес. %), шамозит $(Mg_{1.5}Fe_{7.9}Al_{2.6})(Si_{6.2}Al_{1.8}O_{20})(OH)_{16}$ (3 вес. %), ильменит $FeTiO_3$ (0.4 вес. %), титанит $CaTiO(SiO_4)$ (0.2 вес. %) и ферригидрит $5Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$ (0.2 вес. %). Параметры элементарной ячейки для орторомбического кордиерита (пространственная группа *Cccm*) были определены как a = 17.177 (2), b = 9.788 (1), c = 9.318 Å (1), а для моноклинного шамозита (пространственная группа *C2/m*) были оценены как a = 5.270 (5), b = 9.424 (8), c = 14.50 Å (2).

Мессбауэровский спектр образца импактита Янисъярви, измеренный с высоким скоростным разрешением при комнатной температуре, показан на рис. 2. Спектр был аппроксимирован суперпозицией семи квадрупольных дублетов, которые были связаны с ядрами ^{57}Fe в кордиерите [Khomenko et al., 2001; Garcia et al., 2010], шамозите (позиции M1, M2, M3 и M4) [Lougear et al., 2000; Aja, Dyar, 2002], ильмените [Wu et al., 2010; Saensunon et al., 2008] и ферригидрите [Murad et al., 2010]. Параметры сверхтонкой структуры компонент спектра, соответствующих шамозиту,

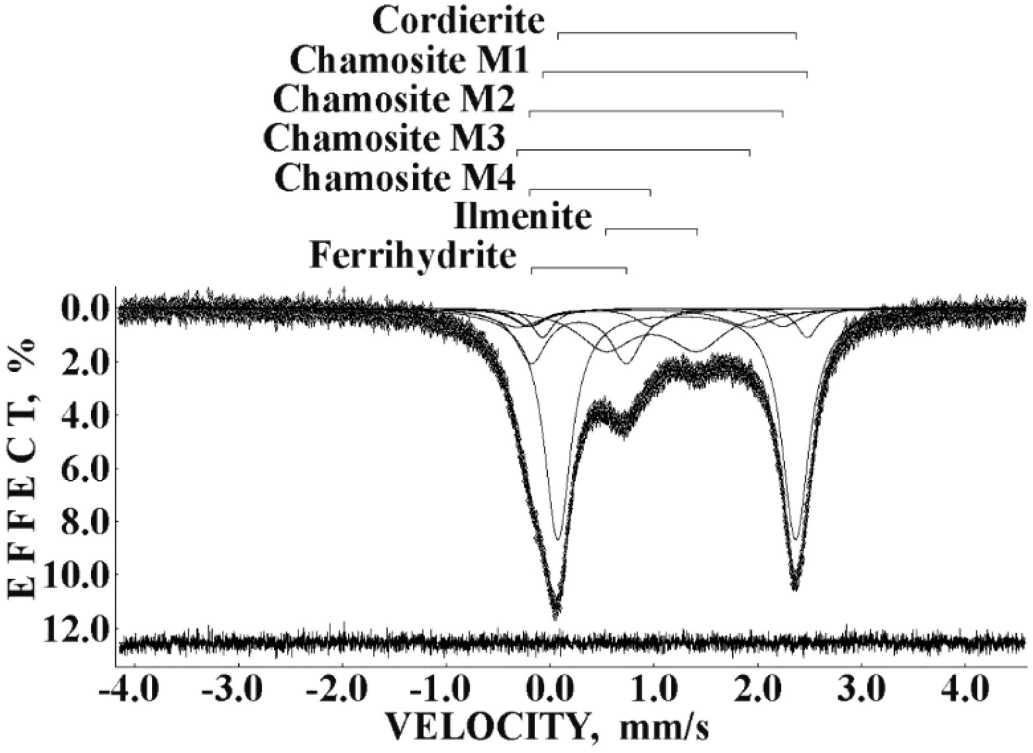


Рис. 2. Мессбауэровский спектр импактита Янисъярви, измеренный при T=295 K. Дифференциальный спектр приведен под мессбауэровским спектром

указывают на то, что в позициях M1, M2 и M3 находятся катионы Fe^{2+}, а в позиции M4 присутствуют катионы Fe^{3+}. Наличие ферригидрита подтверждено данными рентгеноструктурного анализа. Если принять одинаковую вероятность эффекта Мессбауэра (*f*-фактор) для всех выявленных железосодержащих фаз, можно приблизительно оценить относительное содержание железа в этих фазах, используя значения относительных площадей компонент спектров: ~50% в кордиерите, ~20% в шамозите, ~17 % в ильмените и ~13% в ферригидрите. В шамозите находится 80.6% катионов Fe^{2+} и 19.4% катионов Fe^{3+}.

Таким образом, в данном исследовании выявлено, что импактит Янисъярви содержит такие минералы, как ортоклаз (санидин), тридимит, кристобалит, кварц, альбит, титанит, кордиерит, шамозит, ильменит и ферригидрит. Кордиерит во время удара образовывался при температурах до 700–1400 °C. Наличие в расплаве незначительного количества Ti способствовало образованию ильменита. Давление при ударе близко к ранее полученным значениям 13–25 ГПа [Fel'dman et al., 2006] и составляет 10–20 ГПа. Образование шамозита и ферригидрита, вероятно, связано с постударными гидротермальными изменениями.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проекты № FEUZ-2023-0013 и № АААА-А19-119071090011-6, А.А.М., Д.А.З., Д.А.З. и М.И.О. поддержаны Программой развития УрФУ «Приоритет-2030».

ЛИТЕРАТУРА

1. Aja S.U., Dyar M.D. The stability of Fe–Mg chlorites in hydrothermal solutions – I. Results of experimental investigations // App. Geochem. 2002. V. 17. P. 1219–1239.
2. Fel'dman V.I., Sazonova L.V., Kozlov E.A. Shock metamorphism of some rock-forming minerals: Experimental results and natural observations // Petrology. 2006. V. 14. P. 540–566.
3. Garcia E., Gancedo J.R., Gracia M. Effect of cycled combustion ageing on a cordierite burner plate // Mater. Character. 2010. V. 61. P. 1147–1156.
4. Khomenko V.M., Langer K., Geiger C.A. Structural locations of the iron ions in cordierite: a spectroscopic study // Contrib. Mineral. Petrol. 2001. V. 141. P. 381–396.
5. Lafuente B., Downs R.T., Yang H., Stone N. The power of databases: the RRUFF project. In Highlights in Mineralogical Crystallography (Eds. Armbruster T., Danisi R.M.). Berlin: De Gruyter, 2015. P. 1–30.
6. Lougear A., Grodzicki M., Bertoldi C., Trautwein A.X., Steiner K., Amthauer G. Mössbauer and molecular orbital study of chlorites // Phys. Chem. Minerals. 2000. V. 27. P. 258–269.
7. Murad E. Mössbauer spectroscopy of clays, soils and their mineral constituents // Clay Miner. 2010. V. 45. P. 413–430.
8. Saensunon B., Stewart G.A., Pax R. A combined ^{57}Fe–Mössbauer and X-ray diffraction study of the ilmenite reduction process in a commercial rotary kiln // Int. J. Miner. Process. 2008. V. 86. P. 26–32.
9. Wu X., Qin S., Dubrovinsky L. Structural characterization of the $FeTiO_3$–$MnTiO_3$ solid solution // J. Solid State Chem. 2010. V. 183. P. 2483–2489.

ОСОБЕННОСТИ СОКРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ СЛОЖНЫХ БЕРИЛЛИЙ-СОДЕРЖАЩИХ СИЛИКАТНЫХ ФАЗ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВОГО МИКРОАНАЛИЗА ЗОНАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ

Мамонтова С.Г., Белозёрова О.Ю., Дергин А.А.

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, Россия, svelta@igc.irk.ru

Данная работа направлена на решение фундаментальной задачи по выделению закономерностей дифференциации вещества и формирования стабильных и метастабильных соединений в силикатных матрицах. Из всего многообразия силикатных матриц для рассмотрения выбраны сложные многокомпонентные соединения со структурой берилла, образующиеся в системе $MgO–BeO–Al_2O_3–SiO_2$. Подобное исследование должно включать в рассмотрение проблемы существования метастабильного состояния фаз, условий и особенностей их преобразования, не ограничиваясь лишь конечным продуктом минералообразующего процесса. Берилл $Al_2Be_3Si_6O_{18}$ и изоструктурный ему бериллиевый индиалит $Mg_2BeAl_2Si_6O_{18}$ (БИ) представляют интерес и как объекты для совершенствования аналитических методов благодаря наличию трудноопределяемого видообразующего атома – бериллия. Наиболее чутким индикатором тонких процессов перегруппировки атомов при формировании структуры кристаллического вещества представляется химический состав его промежуточных и финальных форм. Научным коллективом под руководством М.А. Михайлова (ИГХ СО РАН, Иркутск) исследовались закономерности кристаллизации соединений структурного типа берилла в сухих и раствор-расплавных средах. Первое систематическое исследование, направленное на выяснение взаимоотношений метастабильной и стабильной фаз в области кристаллизации БИ в системе $MgO–BeO–Al_2O_3–SiO_2$ рассматривает зональный образец, полученный из смеси исходного состава БИ, в котором ярко проявилась температурная эволюция вещества заданного состава [Михайлов и др., 2018]. Метастабильность фаз со структурой β-кварца и петалита, идентифицированных в данной системе, обосновывается на основе определения их химического состава и последовательности выделения в условиях градиентного охлаждения расплава [Михайлов и др., 2016]. Настоящая работа направлена на рассмотрение широкого набора данных химического анализа для установления взаимоотношений стабильного-метастабильного состояния вещества в области кристаллизации БИ.

Изучены образцы, полученные из исходных смесей, содержащих миналы бериллиевого индиалита, кордиерита и берилла в различном соотношении (100:0:0, 52:33:15, 90:10:0, 50:50:0). Химический состав образцов определяли методом рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа с помощью микроанализатора Superprobe-733. Стандартами для

Таблица 1. Кристаллографические формулы фаз, рассчитанные по данным химического анализа различных областей слитка исходного состава 90% БИ+10% кордиерита

Зона слитка	Формула	Предполагаемая фаза
призатравочная область, буро-зелёная фаза	$Mg_{1.80}Cr_{0.01}Fe_{0.04}Be_{0.88}Al_{2.73}Si_{5.58}O_{18}\cdot(Na_{0.01}K_{0.01})$ $(Mg_{0.82}Be_{0.18})(Al_{1.35}Cr_{0.56}Mg_{0.10})O_4$	БИ (основная) шпинель (примесная)
основная часть слитка, зелёная	$Mg_{1.86}Cr_{0.01}Fe_{0.04}Be_{0.91}Al_{2.44}Si_{5.76}O_{18}\cdot(Na_{0.01}K_{0.01})$ $(Be_{0.85}Si_{0.07}Fe_{0.01})(Al_{1.37}Cr_{0.61}Mg_{0.04})$ $(Be_{0.98}Si_{0.02})(Al_{1.31}Cr_{0.67}Fe_{0.01}Mg_{0.01})$	БИ (основная) хризоберилл (примесная)
тонкий слой, полупрозрачная фаза	$(Si_{0.65}Al_{0.25}Mg_{0.21}Be_{0.11})O_2$	ФСКВ
верхняя часть, расщеплённые кристаллы: болотно-зелёные, белые клиновидные, остроугольные	$Mg_{1.89}Cr_{0.01}Fe_{0.01}Be_{0.94}Al_{2.26}Si_{5.87}O_{18}$ $(Si_{0.65}Al_{0.30}Mg_{0.22}Be_{0.10})O_2$ $(Si_{0.65}Al_{0.25}Mg_{0.21}Be_{0.10})O_2$ $(Be_{0.92}Si_{0.02}Al_{0.03})(Al_{1.21}Cr_{0.78}Mg_{0.01})$	БИ (основная) ФСКВ (основная) хризоберилл (примесная)
пристеночная область тигля	$(Si_{0.64}Al_{0.25}Mg_{0.20}Be_{0.14})O_2$	ФСКВ
расплав	$Mg_{1.86}Cr_{0.01}Fe_{0.01}Be_{1.08}Al_{2.26}Si_{5.82}O_{18}$	-

съёмки являлись аттестованные образцы сравнения минералов известного состава (пиропы, диопсид, альбит, ортоклаз, кордиерит) и специально синтезированное стекло состава идеального БИ [Belozerova et al., 2012; Белозёрова, Михайлов, 2017]. Методом ZAF-коррекции выполнялся расчет содержаний и поправочных факторов на матричные эффекты. В каждой фазе устанавливалась концентрация видообразующих элементов и вероятных примесей (Cr вводился в качестве хромофорной добавки). Из-за невозможности непосредственного определения количества BeO в фазах, его содержание рассчитывалось как разность между 100% и суммой всех обнаруженных компонентов [Михайлов и др., 2007]. Формулы рассчитывались в соответствии с формульными типами фаз, идентифицированных в образце с помощью рентгеноструктурного фазового анализа на 2, 10, 13, 20 или 18 атомов кислорода (AO_2, ABC_4O_{10}, $A_6B_2O_{13}$, $A_{3.5}B_9C_{1.5}O_{20}$ и $A_2BC_2D_6O_{18}$), соответственно.

В таблице 1 в качестве примера приведены результаты анализа образца состава (в миналах) 90% БИ+10% кордиерита. При кристаллизации предварительно спечённой смеси исходных оксидов из расплава методом Штёбера на затравку природного кордиерита (движение изотермы снизу вверх, затравка в придонной части тигля) был получен зональный слиток, в котором проанализированы визуально и кристаллооптически различимые области. Видно, что фаза, которой была приписана структура β-кварца (ФСКВ), близка по химическому составу к бериллиевому индиалиту. Обсуждается специфика стабильной фазы (здесь представлена зелёными кристаллами БИ), метастабильного болотно-зелёного БИ и различных генераций ФСКВ.

Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания по проекту № 0284-2021-0005 «Развитие методов исследования химического состава и структурного состояния природных и техногенных сред в науках о Земле» с использованием оборудования ЦКП «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белозёрова О.Ю., Михайлов М.А. Оценка однородности синтезированного бериллий-содержащего силикатного стекла с целью его использования как стандартного образца предприятия при рентгеноспектральном микроанализе силикатов // Журнал аналитической химии. 2017. Т. 72. № 7. С. 686–694.
2. Михайлов М.А., Демина Т.В., Мамонтова С.Г., Богданова Л.А. О механизмах изменения координационных чисел Mg и Al в центральной части системы MgO-BeO-Al_2O_3-SiO_2 // ЗРМО. 2007. Т. 136. №7. С. 199–213.
3. Михайлов М.А., Мамонтова С.Г., Белозерова О.Ю., Богданова Л.А. Сосуществование стабильной и метастабильных кристаллической и рентгеноаморфной) модификаций силикатов. Сб. тез. Первого Рос. кристал. конгресса (РКК-2016). СПб: ООО «НП-Принт», 2016. С. 94.
4. Михайлов М.А., Мамонтова С.Г., Зеленцов С.З., Демина Т.В., Белозерова О.Ю., Богданова Л.А. О сосуществовании химически сходных стабильной и метастабильных фаз в системе BeO–MgO–Al_2O_3–SiO_2 // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2018. Т. 12. № 8. С. 24–29.
5. Belozerova O.Y., Mikhailov M.A., Demina T.V. Investigation of Be-bearing silicate glass as a laboratory reference sample at the X-ray Electron probe microanalysis of silicates. 8th Int. conf. Analysis of Geological and Environmental materials, 16-20 sept., Buzios, Brazil. 2012. P. 79.

КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ СТАНДАРТНЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ СТЕКОЛ, СОДЕРЖАЩИХ РЗЭ, УРАН И ТОРИЙ

Мандрыгина Д.А.[1, 2], Замятин Д.А.[1]

[1]Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург, Россия, roxyshinoda@gmail.com
[2]Уральский Федеральный Университет им. Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

Катодолюминесцентная (КЛ) спектроскопия в реализации на сканирующем электронном микроскопе является высокочувствительным неразрушающим методом исследования, позволяющим получить данные об оптических свойствах материала с локальностью, достигающей десятков нанометров. Катодолюминесценцию широко применяют для определения характеристик примесных и собственных дефектов синтетических материалов и минералов. В полупроводниковой отрасли методом КЛ-спектроскопии определяют подвижность и время жизни носителей заряда, картируют дефектные области. Явление КЛ лежит в основе создания оптических квантовых генераторов на кристаллах AsGa, ZnS. В геологии КЛ применяется для определения минералов, степени их метамиктности, исследования внутренней зональности, природы окраски минералов, локальной структуры дефектов, измерения содержания и зарядового состояния примесных элементов, диагностики вторичных изменения минералов, применяется как генетический индикатор и др. [Марфунин, 1975].

Редкоземельные элементы (РЗЭ) выделяют в отдельную группу элементов по люминесцентным свойствам. КЛ-излучение РЗЭ проявляется в диапазоне от УФ до ИК, характеризуется высокой интенсивностью и узкими линиями. Природные минералы, емкие к РЗЭ, как правило, содержат широкий набор лантаноидов с множеством перекрывающихся линий, что создает сложности для интерпретации КЛ-спектров. В результате радиоактивного самооблучения минералов, содержащих U и Th (циркон, монацит, уранинит, титанит, апатит и др.), нарушается периодичность кристаллической структуры (метамиктизация), что приводит к закономерному уширению и сдвигу люминесцентных линий, в том числе РЗЭ [Lenz et al., 2013]. Актуальны регистрация и сопоставление КЛ-спектров стандартных синтетических стекол, содержащих РЗЭ, уран и торий для использования их в качестве образцов сравнения при интерпретации КЛ-спектров сложных по составу минералов различной степени метамиктности.

Цель работы – регистрация и сопоставление локальных КЛ-спектров стандартных синтетических стекол, содержащих РЗЭ, уран и торий, методом КЛ-спектроскопии в реализации на сканирующем электронном микроскопе.

Оборудование и образцы сравнения

Регистрация КЛ-спектров осуществлялась с использованием сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM6390LV, оснащенного детектором Horiba H-CLUE iHR550 с дифракционными решетками 150, 1200, 1800 штр/мм и CCD детектором SynapsePlus. Ускоряющее напряжение – 20 кВ, диапазон регистрации – 200–900 нм.

В качестве образцов сравнения применялись стандартные образцы, используемые в ЦКП «Геоаналитик» для электронно-зондового микроанализа с однородно распределенными известными содержаниями основных и примесных элементов (P&H developments): кальций-алюмосиликатные стекла, содержащие РЗЭ (Y, La–Lu) в концентрациях 9.2–10.55 мас. % (стандарты Y-glass, La-glass, … Lu-glass), 4 мас. % (REE1–REE4) и 0.5 мас. % (REE5), стекла с 3.84 мас. % U (U-glass), 5.18 мас. % Th (Th-glass), стекла без примесных элементов (Blank, GlassBlank), алюмо-иттриевый гранат (YAG) с 50 мас. % Y, циркон (Бразилия) и апатит (Durango).

Результаты

В стандартных синтетических кальций-алюмосиликатных стеклах и природных минералах зарегистрированы КЛ-спектры, содержащие полосы свечения в диапазоне от 300 до 900 нм, отличающиеся набором и характеристиками полос (рис. 1). В стеклах Blank и GlassBlank проявляются широкие полосы с максимумом 470–500 нм, связанные с Al^{3+}, замещающем Si^{4+} [Горобец, Рогожин, 2015].

В стеклах, содержащих U, Th, La, Y, Ce, Lu, зарегистрированы одиночные широкие полосы с максимумами в положениях 532 нм, 422 нм, 450 нм, 439 нм, 434 нм и 438 нм, соответственно, и шириной от 80 до 165 нм, обусловленные f^N переходами.

КЛ-спектры стекол с Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm содержат полосы со значением ширины на половине высоты (FWHM) от 2 до 30 нм. Значения ширин линий увеличены относительно кристаллических матриц, что объясняется аморфным со-

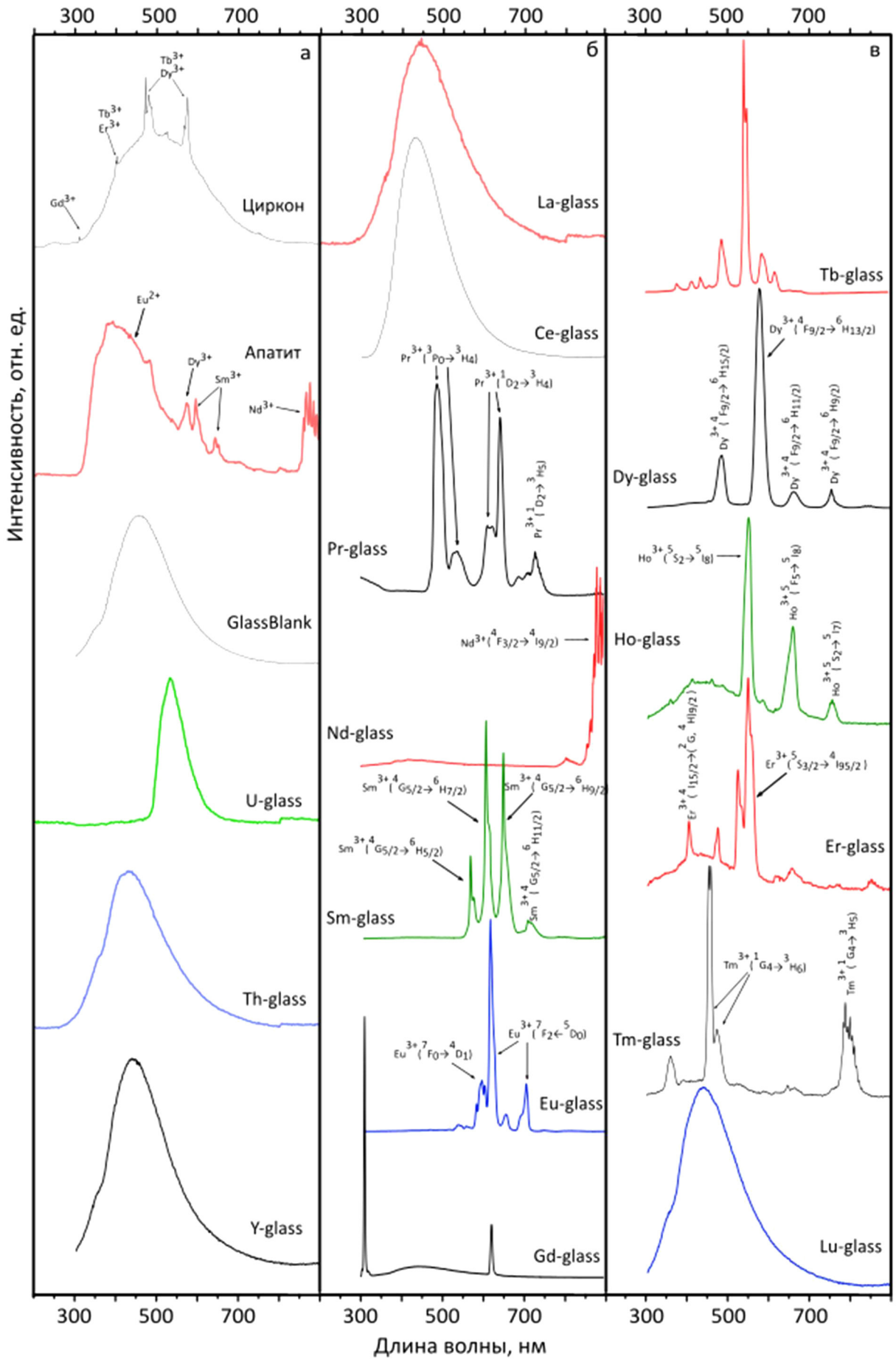


Рис. 1. Спектры катодолюминесценции стандартных образцов сравнения природного циркона и апатита, кальций-алюмосиликатных стекол, содержащих РЗЭ, U и Th

стоянием стандартных образцов. Проведен анализ спектров – каждой полосе поставлен в соответствие определенный электронный переход. В частности, излучения в стекле с Pr (Pr-glass) с максимумом 489 нм соответствует переходу $^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$, 534 нм – $^3P_0 \rightarrow {}^3H_5$, 611 нм – $^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$, 625 нм – $^3P_1 \rightarrow {}^3F_2$, 645 нм – $^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$, 690 нм – $^3P_0 \rightarrow {}^3F_3$, 714 нм и 730 нм – $^3P_0 \rightarrow {}^3F_4$ [Gaft et al., 2015]. Полосы Pr^{3+} сложно обнаружить в минералах из-за наложения значительно более ярких полос Sm^{3+} и Dy^{3+} ($^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$); использование дифракционных решеток с большим спектральным разрешением (1200 и 1800 шт/мм) в спектрометре позволило выделить линии, относящиеся к Pr^{3+}. С уменьшением концентрации РЗЭ (10.4 и 0.5 мас. %) в синтетических кальций-алюмосиликатных стеклах фиксируется снижение интенсивности полос люминесценции РЗЭ.

Основные линии Nd^{3+} расположены в ближнем ИК диапазоне 800–1100 нм ($^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$), узкие линии Sm^{3+} и Eu^{3+} – в интервале 550–750 нм, линии Gd^{3+} находятся в видимом диапазоне в положениях 310 и 625 нм. Люминесценция Pr^{3+}, Tb^{3+}, Er^{3+} и Ho^{3+} проявляется набором линий в широких интервалах 450–750, 350–600, 400–600, 500–770 нм, соответственно. Набор узких линий Nd^{3+} (ширина 2–5 нм) и Gd^{3+} (3–6 нм) перекрывает область УФ, видимого и ИК диапазона, что позволяет использовать их для калибровки шкалы спектрометра и определения спектрального разрешения.

С использованием спектров стандартных стекол линиям КЛ-спектров циркона и апатита поставлены в соответствие РЗЭ и электронные переходы. В цирконе прослеживаются полосы с максимумом в 310 нм, относящиеся к Gd^{3+}, 402 нм – Tb^{3+} и Er^{3+}, 480 нм и 576 нм – Dy^{3+} и Tb^{3+}. В апатите Дюранго линия в позиции 390 нм соответствуют Eu^{2+}, 575 нм – Dy^{3+}, 598 и 644 Sm^{3+} – Nd^{3+}, в диапазоне 860–900 нм – Nd^{3+}. Спектры характеризуются наличием узких полос РЗЭ на фоне широких. Значение ширин линий РЗЭ в цирконе и апатите варьируют в диапазоне от 2 до 156 нм, что указывает на то, что оба минерала не являются полностью аморфными, а находятся в кристалличном состоянии.

Работа выполнена в ЦКП УрО РАН «Геоаналитик» в рамках темы № АААА-А19-119071090011-6 и 123011800012-9 государственного задания ИГГ УрО РАН. Дооснащение и комплексное развитие ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН осуществляется при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на 2021-2023 гг, Соглашение № 075-15-2021-680.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горобец Б.С., Рогожин А.А. Спектры люминесценции минералов. Справочник. Москва: ВИМС, 2001. 294 с.
2. Марфунин А.С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные спектры в минералах. М.: Недра, 1975. 327 с.
3. Gaft M., Reisfeld R., Panczer G. Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials. Springer Cham, 2015. 606 p.
4. Lentz C., Talla D., Ruschel K., Škoda R., Götze J., Nasdala L. Factors affecting the Nd^{3+} (REE^{3+}) luminescence of minerals // Miner. Petrol. 2013. V. 107. P. 415–428.

КАРБОНАТНЫЕ ХОЛЕЛИТЫ

Машина Е.В.

ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия, mashina@geo.komisc.ru

Карбонат кальция широко распространен в природе и встречается в виде трех полиморфных модификаций: кальцита, арагонита и ватерита. Они различаются кристаллической структурой, внешним видом кристаллов и физико-химическими свойствами (растворимостью в воде, плотностью, пористостью и рядом других). Кальцит – наиболее стабильная и, как следствие, часто встречающаяся фаза карбоната кальция. Основная его масса в виде известняка, мела, мрамора и других карбонатных пород имеет биогенное или хемогенное происхождение. Арагонит и ватерит играют важную роль в процессах биоминерализации. Арагонит встречается в раковинах брюхоногих моллюсков и кораллах, ватерит входит в состав отолитов вестибулярного аппарата внутреннего уха рыб. Не только в природных условиях, но и в организме человека может происходить образование карбоната кальция в результате процессов патологического минералообразования [Кораго, 1992]. Решение вопроса генезиса карбоната кальция в патогенных агрегатах, формирующихся в живом организме, имеет не только медицинское практическое значение, но и представляет большой интерес с точки зрения минералогического изучения.

Данная работа посвящена изучению редко встречающихся холелитов, в составе которых присутствуют одновременно три полиморфные модификации карбоната кальция.

Объектами исследования являлись холелиты жителей Республики Коми. Размеры образцов составляли порядка 1 см. Для изучения образцов использовались рентгеноструктурный (DX 2700BH) и ИК-спектроскопический (ИнфраЛюм ФТ-02) методы, а также сканирующий электронный микроскоп (VEGA3 TESCAN) с энергодисперсионной приставкой X-Max (РЭМ).

Рентгеноструктурным и ИК-спектроскопическим методом в холелитах установлены одноводный (моногидрат) холестерин и карбонаты кальция: кальцит, арагонит и ватерит. Для всех полиморфных модификаций карбоната кальция значения параметров элементарной ячейки (Å) и объем ячейки несколько меньше теоретических (эталона), что вероятно может быть связано с вхождением различных примесей в структуру. С целью установления особенностей распределения карбоната кальция в структуре холелитов был проведен послойный анализ образцов. Установлено, что кальцит и арагонит находятся в периферийной,

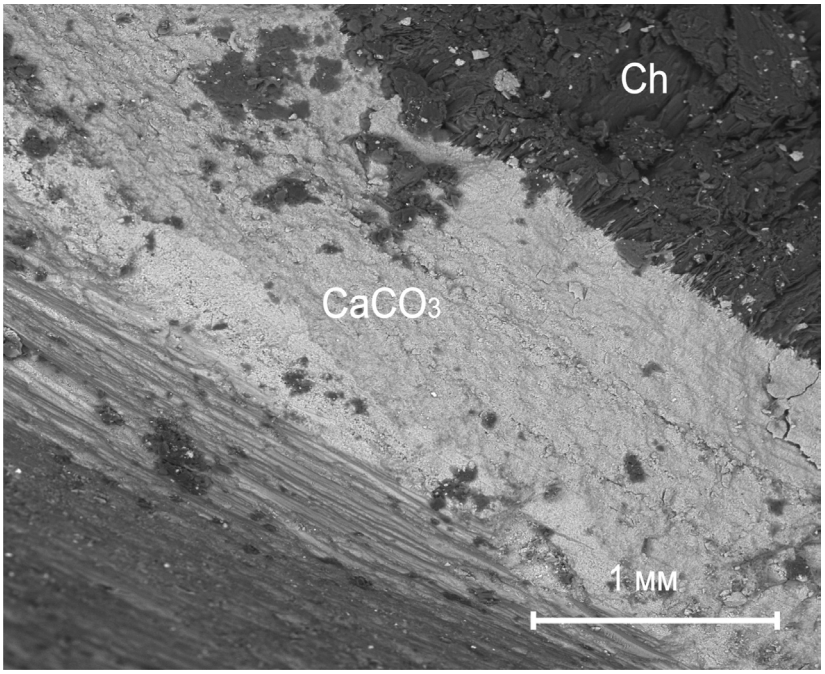


Рис. 1. Карбонатсодержащий холелит. РЭМ-изображение в упруго-отраженных электронах (Ch – холестерин, $CaCO_3$ – карбонат кальция)

а ватерит в центральной и средней части холелитов. Изучение методом электронной микроскопии показало, что для ватерита характерна округлая форма с шероховатой поверхностью и заметной органической пленкой снаружи. В самом центре образцов наблюдается множество скоплений его частиц, тогда как в средней части и ближе к периферии они начинают рассеиваться в общей холестериновой массе. Периферийная или поверхностная часть образцов сложена арагонитом и кальцитом, для которых так же, как и для ватерита отмечается наличие органической пленки. Для арагонита наблюдаются игольчатые, а для кальцита ромбоэдрические кристаллы. Оба минерала образуют наслоения в виде корки и явно тормозят рост кристаллического холестерина (рис. 1). Тем самым, в процессе роста холелитов отмечается смена полиморфных модификаций карбоната кальция. В составе карбоната кальция обнаружены примеси магния, где его содержания составляют 0.35–1.39 (ат. %). Процессы образования карбоната кальция в холелитах могут быть связаны с теми же факторами, что и для биоминерализации карбоната кальция в природе: влияние органической компоненты, pH раствора, пересыщение, наличие примесей, в том числе магния и др.

Тем самым, в составе холелитов в пределах одного образца могут образовываться три полиморфные модификации карбоната кальция: ватерит, кальцит, арагонит. Минерал ватерит крайне редко формируется в других патогенных агрегатах (панкреолиты, уролиты и др.), образующихся в организме человека в различных органах и тканях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кораго А.А. Введение в биоминералогию. Санкт-Петербург: Недра, 1992. 279 с.

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО АНАЛОГА МИНЕРАЛА СОБОЛЕВСКИТА PdBi В ИНЕРТНОЙ АТМОСФЕРЕ

Межуева А.А.[1], Каримова О.В.[1], Боева Н.М.[1], Ширяев А.А.[2], Чареев Д.А.[3]

[1]Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия, ann_mezhueva@mail.ru, oxana.karimova@gmail.com
[2]Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия
[3]Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН, Черноголовка, Россия

Минерал соболевскит PdBi встречается в пирротиновых и халькопирит-кубанитовых рудах в виде микроскопических ксеноморфных зёрен и включений в других минералах. Первое открытие было сделано на Октябрьском месторождении медно-никелевых руд [Евстигенеева и др., 1975]. Назван в честь Петра Григорьевича Соболевского (1781-1841), российского металлурга, член-корреспондента Петербургской АН (1830).

Особенности бинарной системы Pd-Bi изучались еще с середины прошлого века [Журавлев, Жданов, 1953]. Первая обобщённая фазовая диаграмма составлена в работе [Okamoto, 1994]. Интерес в данной системе представляет наличие нескольких полиморфных модификаций у фаз состава PdBi (α, β-модификации). Стоит отметить, что фазы данной системы обладают сверхпроводимостью.

В природе минеральным аналогом синтетических фаз состава PdBi является минерал соболевскит PdBi (гексагональная пространственная группа $P6_3/mmm$) [Bayliss, 1990], утвержденный международной минералогической ассоциацией. Некоторым аналогом также можно считать минерал полярит Pd(Bi,Pb) (высокотемпературная β-модификация, ромбическая пространственная группа $Cmc2_1$) [Cabri, Traill, 1966].

Стоит отметить, что по литературным данным минерал соболевскит PdBi относят к структурному типу никелина NiAs. Однако синтетические фазы состава PdBi относятся к совершенно другим группам: низкотемпературная α-модификация относится к моноклинной пространственной группе $P2_1$, а высокотемпературная β-модификация характеризуется ромбической пространственной группой $Cmc2_1$. Ранее было выдвинуто предположение [Bayliss, 1990], что минерал соболевскит стоит считать смесью двух полиморфов PdBi.

Для решения данных задач был предпринят синтез фазы PdBi с помощью метода «сухого» синтеза из простых элементов, взятых в стехиометрическом соотношении, в вакуумированных ампулах из кварцевого стекла. Синтез проходил при температуре 550 °C в течении 3 недель, после чего фаза была закалена, перетерта и отжигалась в вакуумированной ампуле из кварцевого стекла при температуре 450 °C в течении двух месяцев.

Полученная фаза была исследована с помощью рентгенофазового анализа и сканирующей электрон-

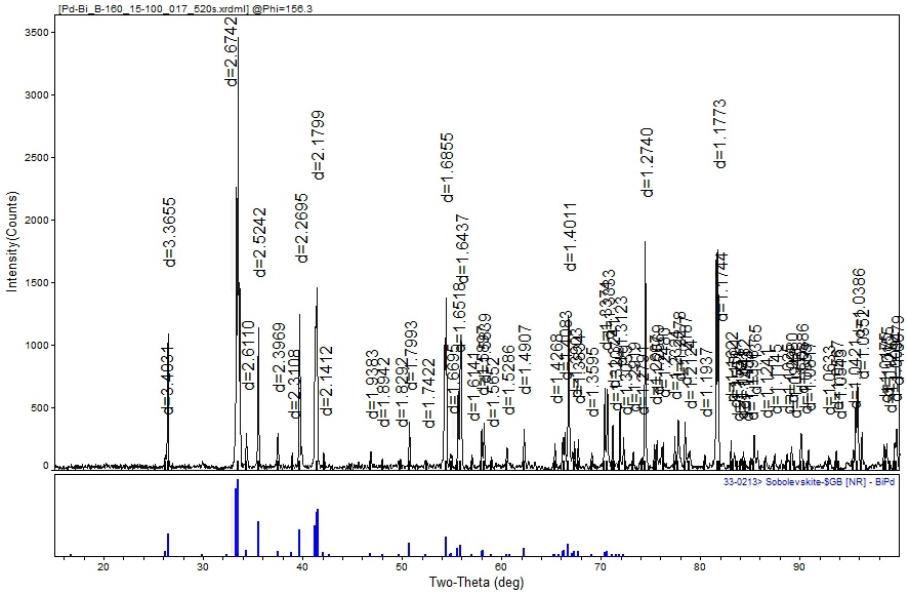


Рис. 1. Рентгенофазовый анализ синтетической фазы PdBi, полученной в результате синтеза

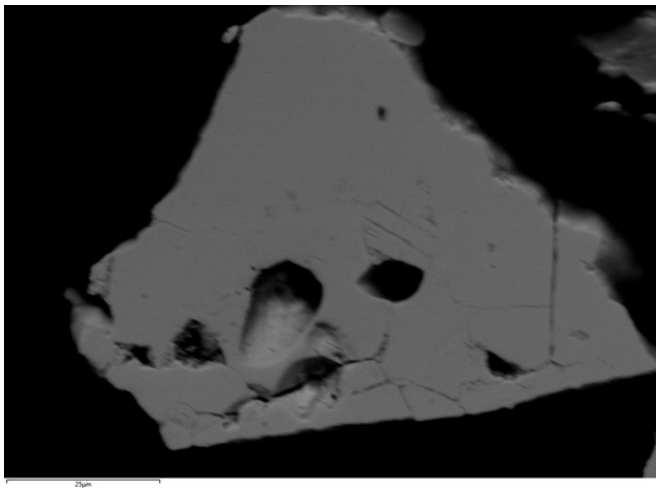


Рис. 2. СЭМ изображение синтетической фазы во вторичных электронах

ной микроскопии. Дифракционная картина была получена на дифрактометре Empyean Panalytical BV при напряжении 45 кВ и силе тока 40 мА, на медном излучении в диапазоне углов 2θ от 15 до 100° (рис. 1). Обработка данных проводилась в программе Jade 6.5 (Materials Data Incorporation LTD), для рентгенофазового анализа использована международная порошковая база данных (Powder Diffraction File, PDF-2). Рентгенофазовый анализ показал, что дифрактограмма полученного синтетического образца соответствует эталонной дифрактограмме низкотемпературной моноклинной α-модификации (карточка PDF № 33-0213). Моноклинная сингония синтетической фазы была также подтверждена рентгеноструктурным монокристальным экспериментом.

Сканирующая электронная микроскопия проводилась на микроскопе JSM-5610 (фирмы JEOL) с использованием энергодисперсионной приставки. В результате было подтверждено, что зерна однородные, и их химический состав близок к стехиометрическому составу PdBi (рис. 2).

Термические особенности полученной фазы были изучены с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии и терморентгенофазового анализа в инертной атмосфере.

Дифференциальная сканирующая калориметрия выполнялась на приборе STA 449 F1 (фирмы NETZSCH) при скорости нагрева и охлаждения 5 °C/мин в атмосфере аргона, в диапазоне температур от 30 до 590 °C (рис. 3). Масса исследуемого образца составила 52.3 мг. На кривой ДСК при нагреве наблюдается 3 небольших (201.0, 414.4 и 569.1 °C) и один значительный (577.1 °C) эндотермических пика, и при охлаждении два значительных (575.3 и 562.0 °C) и два небольших (353.2 и 200.5 °C) экзотермических пика. Изменения массы на кривой ТГ незначительны и связаны с приборной погрешностью эксперимента.

Серия терморентгенографических экспериментов проводилась на дифрактометре Empyean Panalytical

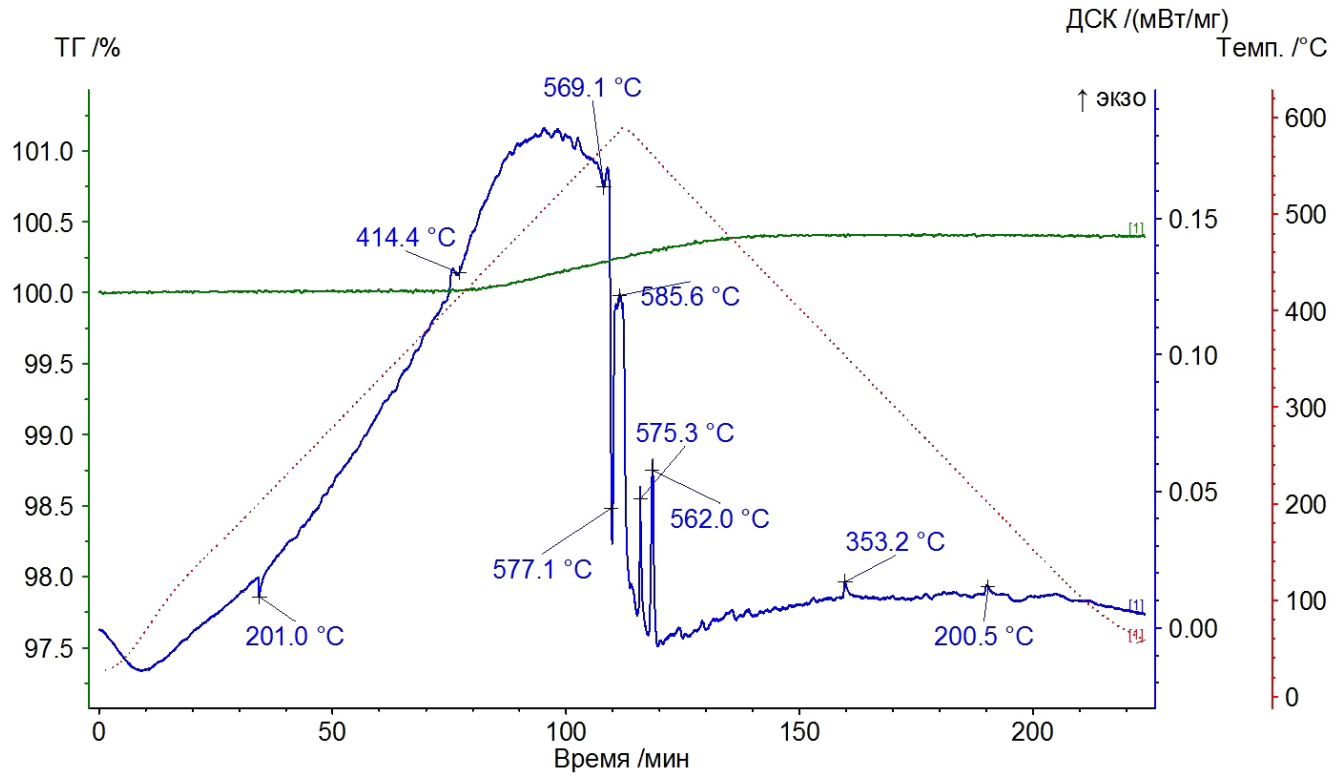


Рис. 3. Кривая ДСК, ТГ и изменения температуры для исследуемого образца

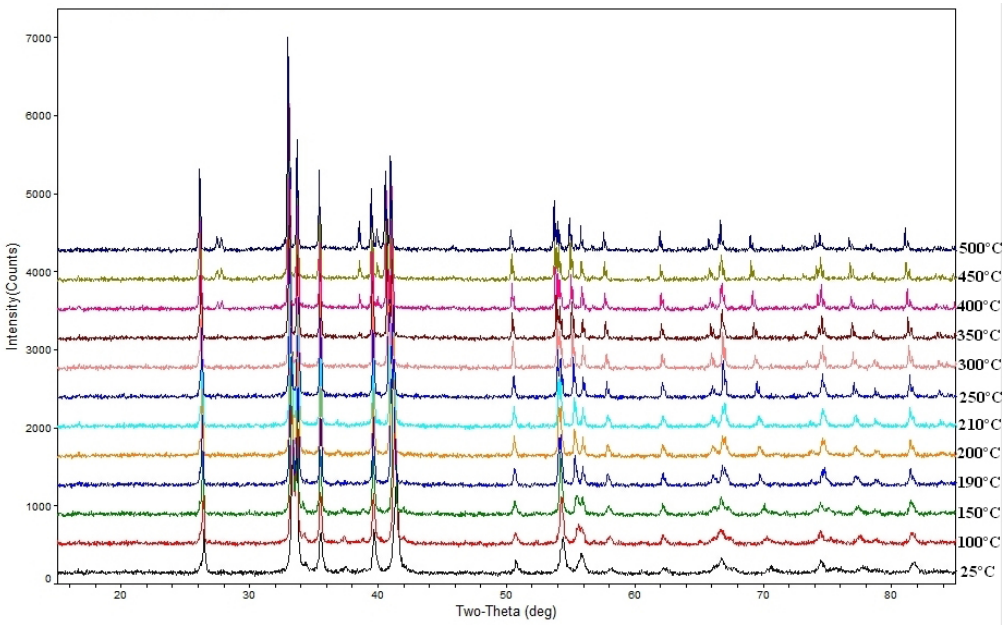


Рис. 4. Серия терморентгенографических экспериментов исследуемого образца при нагреве от 25 до 500 °C

BV с использованием печи AntonPaar HTK-1200N. Дифрактограммы получены в диапазоне углов 2θ от 15° до 85° при использовании медного излучения. Эксперименты проводились в атмосфере вакуума в диапазоне температур от 25 до 550 °C.

Во время нагрева (рис. 4) при температуре 150 °C мы наблюдаем первое появление более высокотемпературной ромбической β-модификации. При температуре 200 °C пики низкотемпературной фазы уже полностью отсутствуют. Однако при температуре порядка 400 °C исследуемая фаза начинает частично разлагаться на Bi, который с увеличением температуры начинает окисляться до оксида висмута Bi_2O_3 и Pd. При охлаждении образца до температуры 50 °C мы наблюдаем уменьшение интенсивности пиков Bi и увеличении интенсивности пиков Bi_2O_3, что говорит о происходящем окислении из-за возможного неполного вакуума. Таким образом, конечными продуктами данной серии экспериментов устанавливаются 4 фазы: β-PdBi, Bi, Pd и Bi_2O_3. Обратное превращение высокотемпературной ромбической β-модификации в низкотемпературную α-модификацию не зафиксировано, что говорит о возможном необратимом полиморфном переходе в условиях проведенного эксперимента.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-27-00470.

ЛИТЕРАТУРА

1. Евстигнеева Т.Л., Генкин А.Д., Коваленкер В.А. Новый висмутид палладия –соболевскит и номенклатура минералов системы PdBi—PdTe—PdSb // Зап. ВМО. 1975. Т. 104. №. 5. С. 568–579.
2. Журавлев Н.Н., Жданов Г.С. Рентгенографическое и металлографическое исследование системы висмут – палладий // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1953. Т. 25. № 4(10). С. 485–490.
3. Bayliss P. Revised unit-cell dimensions, space group, and chemical formula of some metallic minerals // The Canadian Mineralogist. 1990. V. 28(4). P. 751–755.
4. Cabri L.J. and Traill R.J. New palladium minerals from Noril'sk, western Siberia // Canadian Mineralogist. 1966. V. 8. P. 541–550.
5. Okamoto H. The Bi–Pd (Bismuth–Palladium) System // Journal of Phase Equilibria. 1994. V. 15(2). P. 191–194.

PHYSICAL PROPERTIES OF MINERALS AND METHODS FOR THEIR STUDY

Mikailova M.R.

Azerbaijan State University of Oil and Industry, Baku, Azerbaijan, Mikailova.mr16@gmail.com

In recent decades, changes have taken place in the field of Earth sciences, transforming geology, geochemistry, and mineralogy from a descriptive science into a rigorous quantitative science of the state of matter. All significant achievements in mineralogy are due to the introduction of physical methods for the study of matter, which are constantly being improved. New techniques and instruments have appeared that allow looking deep into the mineral, determining its structure, composition and properties, by which one can judge the beneficial use of mineral raw materials, ways of enriching and modifying it.

The mineral, characterized by the peculiarities of the constitution – structure, chemical and elemental composition, due to its entire genetic background, is a source of information about the conditions of its formation and serves as an indicator of the search for minerals. Based on the physical properties of minerals, the conditions of mineral formation and the scale of mineralization are assessed, the search and geometrization of ore bodies are carried out, the technological properties of mineral raw materials are determined, etc. [Сенаколис и др., 1979].

A comprehensive study of the nature of the physical properties of minerals and methods for their study is now of particular importance, due to the widespread use of mineral raw materials in high technology industry. Determining the mineral composition of a rock has always been a difficult task. In cases where the amount of mineral matter is very small, when the mineral is represented by individual grains, it is extremely difficult to apply traditional macroscopic methods of its identification to its determination. With the advent of new instruments that use scanty amounts of a substance for analysis, an effective qualitative determination of a mineral becomes possible. Often it is fundamentally important to define a mineral in principle as an indicator of the conditions of mineral formation [Тищенко и др., 2002].

The definition of clay minerals is becoming increasingly important for petroleum geology and the development of oil fields. The importance of studying clay minerals is associated with their presence in the composition of parent rocks and reservoir rocks. The analysis of clay minerals in the composition of source rocks provides a qualitative assessment of the formation and migration of hydrocarbons [Солнцева и др., 1971]. Clay minerals, by adsorption, help to accumulate organic matter and then act as a catalyst for the formation of oil. The catalytic activity of the minerals that form the pore space of the collectors is the higher, the higher their exchange capacity. The finer the rock, the higher its catalytic effect.

REFERENCES

1. Сенаколис А.Ф., Аксарина Т. А., Сальников В.Н., Кириенко Г.И. Литология и коллекторские свойства палеозойских карбонатных пород Томской области в связи с их нефтегазоносностью. Научный отчет. Томск: Томскгеолфонд, 1979. 207 с.
2. Солнцева Л.С., Лихонина Е.В., Солнцев Б.П. Методы и приёмы ИК-спектроскопии, применяемые при количественном анализе минеральных объектов. М.: Недра, 1971. 216 с.
3. Тищенко Г.И., Коровкин М.В., Галанов Ю.И., Чернова О.С. Исследование неоднородности геологического строения нефтегазоносных карбонатных отложений Томской области // Известия Томского политехнического университета. 2002. Т. 305. № 6. С.253–259.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ПАРАРАММЕЛЬСБЕРГИТА-РАММЕЛЬСБЕГИТА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ. АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Михайлова П.С.[1, 2], Каримова О.В.[2], Еремин Н.Н.[1], Упорова Н.С.[3], Чареев Д.А.[4], Ширяев А.А.[5]

[1]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова (МГУ), Москва, Россия, mihaylowa.pol@yandex.ru
[2]Институт геологии рудных месторождений РАН, Москва, Россия
[3]Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург, Россия
[4]Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Россия
[5]Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Россия

Металлический никель является важным промышленным материалом, его высокая химическая стойкость, низкий коэффициент термического расширения и высокая коррозионная стойкость широко используются при создании сплавов, никель является материалом катода для щелочных аккумуляторов.

Арсениды – одна из важнейших групп природных соединений, являющихся рудой для добычи никеля. В связи с этим важным является исследование системы никель-мышьяк, фазовых равновесий в ней, определение условий образования минералов экспериментальными и теоретическими методами. В данной работе для анализа были выбраны низкотемпературная и высокотемпературные полиморфные модификации диарсенида никеля со структурами парараммельсбергита (пр. гр. *Pbca*) и раммельсбергита (пр. гр. *Pnnm*), соответственно.

В связи с высокой летучестью мышьяка, экспериментальные исследования арсенидов значительно осложнены. Следовательно, для данной группы соединений подходящей альтернативой является метод атомистического структурного моделирования. Так как в настоящий момент в литературе данные по теоретическим моделям бинарных соединений мышьяка и никеля отсутствуют, предварительно был разработан собственный набор потенциалов межатомного взаимодействия, который позволил получить расчётные модели низкотемпературной и высокотемпературной фаз $NiAs_2$, а также с хорошей точностью воспроизвести экспериментальные данные структурных, термодинамических и упругих свойств обеих фаз при повышении температуры в диапазоне от 500 до 700 °C (табл. 1).

Однако, смоделировать фазовый переход, представляющий собой по величине структурной энергии весьма малую разность двух больших чисел в рамках данной полуэмпирической модели, к сожалению, не удалось. Для этого, вероятно, стоит провести дополнительную серию расчётов методами *ab initio* с предъявлением повышенных требований к точности определения энергии кристаллических структур.

Для экспериментальной части исследования были синтезированы образцы С288 и С289 в равновесии с мышьяком и моноарсенидом никеля, соответственно. В результате рентгенофазового анализа было определено, что содержание фазы

Таблица 1. Результаты моделирования кристаллических структур парараммельсбергита и раммельсбергита в сравнении с экспериментальными данными

Параметр	Парараммельсбергит (пр.гр. Pbca)	[Fleet, 1972]	Раммельсбергит (пр. гр. Pnnm)	[Holseth, Kjekshus, 1968]
Объём, $Å^3$	381.3	380.6 **(Δ=0.18%)**	97.9	97.8 **(Δ = 0.10%)**
a, Å	5.7423	5.7530	4.7734	4.7583
b, Å	5.8047	5.7990	5.7677	5.7954
c, Å	11.4381	11.4070	3.5564	3.5449
α=β=γ,°	90	90	90	90
K, ГПа	13.34	-	43.18	-
G, ГПа	4.54	-	20.63	-
S_{298},Дж/(моль·К)	257.58	-	250.70	-

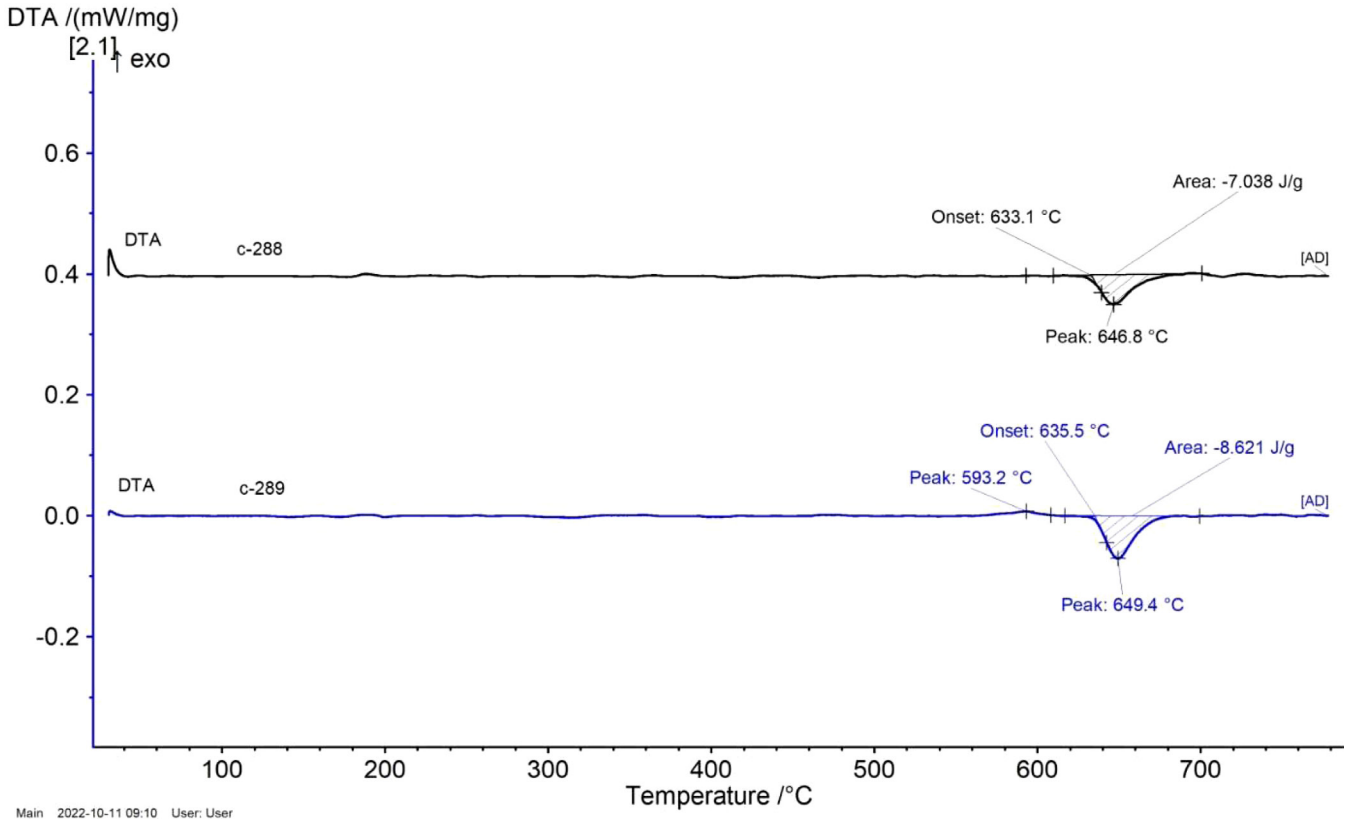


Рис. 1. Результаты ДТА анализов образцов С288 и С289 в диапазоне температур от 40 до 760 °С

параммельсбергита в этих образцах находится в диапазоне от 90 до 95%.

После предварительной оптимизации условий проведения экспериментов были осуществлены дифференциальный термический (ДТА), дифференциальный термогравиметрический (ДТГ), термогравиметрический (ТГ) анализы, показавшие наличие эндотермических пиков при температурах 646.8 °С для С288 и 649.4 °С для С289, которые свидетельствуют о наличии в соединении структурных перестроек, связанных с полиморфным переходом парараммельсбергит-раммельсбергит (рис. 1).

С целью более детального изучения изменений в кристаллической структуре диарсенида никеля под воздействием высоких температур была также проведена серия анализов образцов методом терморентгенографии в диапазоне температур от 50 до 700 °С при нагреве и последующем охлаждении. Анализ полученных данных методом терморентгенографии подтверждает преобразование структуры параммельсбергита в раммельсбергитовую при температуре от 600 °С.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fleet M.E. The crystal structure of pararammelsbergite ($NiAs_2$) // American Mineralogist. 1972. V. 7. P. 1–9.
2. Holseth H., Kjekshus A. Compounds with the Marcasite Type Crystal Structure. II. On the Crystal Structures of the Binary Pnictides // Acta Chemica Scandinavica. 1968. V. 22. P. 3284–3292.

КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МИНЕРАЛОВ С ВЫСОКИМ ПРОСТРАНСТВЕННЫМ И СПЕКТРАЛЬНЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ: МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

Михалевский Г.Б., Замятин Д.А., Щапова Ю.В., Вотяков С.Л.

Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург, Россия, half-lifes@yandex.ru

Катодолюминесция (КЛ) – один из целого ряда процессов, возникающих при облучении минерала электронным пучком; оно вызывает вторичное рентгеновское излучение и процессы в электронной подсистеме, включающие межзонные переходы, перезарядку дефектов с образованием электронно-дырочных центров, взаимодействие и передачу энергии между различными центрами захвата носителей и свечения. Эти явления приводят к существенному усложнению и большему разнообразию спектра КЛ по сравнению с таковым при фотовозбуждении и открывают более широкие перспективы для использования КЛ в качестве экспресс-метода при анализе минералов. Тесная связь между кристаллохимическими свойствами и КЛ характеристиками минералов составляет основу для исследований внутренней текстуры зерен, неразличимой при обычной микроскопии, выделения зон роста и распределения микроэлементов. Данные КЛ дают информацию о природе активных центров и механизмах свечения, текстуре зерен (условиях роста кристаллов, наследовании реликтовых ядер), плотности дефектов, включениях микроэлементов, т.е. люминесценция – чувствительный индикатор состава, структуры и дефектности минералов. КЛ минералов с высоким спектральным и пространственным разрешением достаточно широко используется для решения минералогических и петрологических задач [Gotze et al., 2009]; она позволяет исследовать характеристики зерен «в точке» – относительное содержание центров свечения, образованных примесными ионами-люминофорами и дефектами, их локальное окружение и зарядовое состояние, эффекты взаимодействия и др. Однако использование современных КЛ-приставок на сканирующих электронных микроскопах (СЭМ) требует решения методических вопросов, обеспечивающих прецизионность и воспроизводимость получаемых спектроскопических данных.

Цель работы – отработка методических приемов исследования КЛ минералов с высоким пространственным и спектральным разрешением с использованием СЭМ JEOL JSM-6390LV с приставкой HORIBA H-CLUE iHR500 с CCD-детектором SynapsePlus BIUV, монохроматором со сменными дифракционными решетками 150 (№510-49), 1200 (№530-20) и 1800 штр/мм (№510-07, фирма Horiba) для регистрации спектров в диапазоне 200–1000 нм.

Калибровка шкалы спектрометра осуществлялась по линиям в области 340–1100 нм от стандартного источника излучения – He-Ne-лампы (фирма Horiba), а также по R-линиям 692.87 и 694.26 нм в спектре свечения Cr^{3+} в стандартном образце $Al_2O_3:Cr^{3+}$ (фирма Almax EasyLab; размер частиц 10–50 мкм);

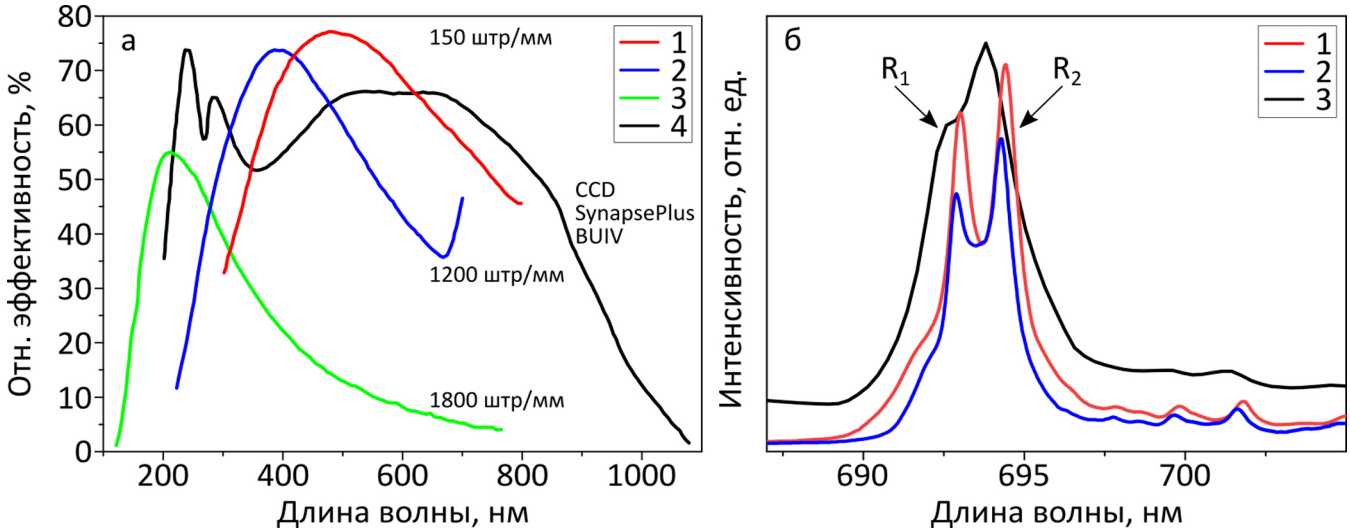


Рис. 1. Паспортная чувствительность решеток 150 (1), 1200 (2), 1800 штр/мм (3) и CCD-детектора Synapse Plus BIUV (4) (а) и КЛ спектры ионов Cr^{3+} в рубине на этих решетках (б)

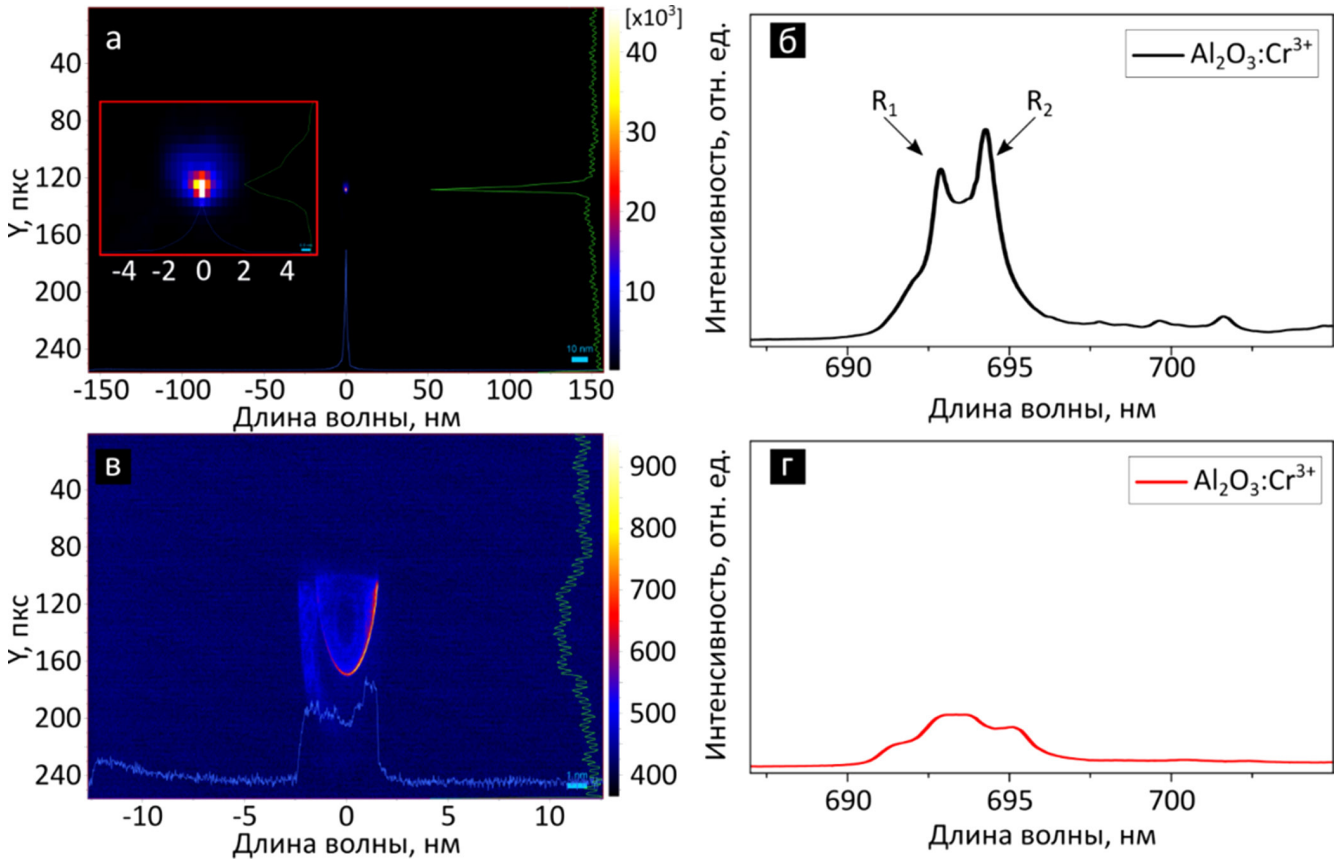


Рис. 2. Развертка ПЗС-матрицы детектора, отображающая сведенный в точку сигнал (а) (внутри красной рамки увеличенное изображение рисунка) и расфокусированный сигнал (в) (образец расположен ниже точки фокуса зеркала на 0.5 мкм); КЛ спектры ионов Cr^{3+} в рубине (б – образец в фокусе зеркала; г – ниже фокуса на 0.5 мкм)

воспроизводимость положения R-линий свечения в условиях повторяемости в течение одной измерительной сессии не превышает 0.1 нм. Установлено, что смена решеток монохроматора приводит к смещению шкалы; температурные вариации приводят к ее растяжению и сдвигу.

Оценка спектральной чувствительности приемного тракта КЛ-приставки выполнена на основе паспортных данных решеток и CCD-детектора: решетка 150 штр/мм чувствительна в диапазоне 300–850 нм; 1200 – в диапазоне 250–750 нм; 1800 – в диапазоне 190–750 нм; детектор Synapse Plus BIUV – в диапазоне 200–1100 нм (рис. 1 а). Соответствующие функции спектральной чувствительности тракта регистрации приставки H-CLUE iHR500 позволяют корректировать форму измеряемого спектра и проводить сравнение формы и соотношения интенсивностей спектральных линий, полученных при различных экспериментальных условиях.

Спектральное разрешение s приемного тракта оценивалось по эмиссионным линиям неоновой лампы и R_1-линии шириной 0.8 нм при 300 К в спектре свечения ионов Cr^{3+} в Al_2O_3:Cr^{3+} [ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002; ГОСТ Р 50779.10-2000]. Аппаратурное искажение формы и ширины линий варьирует в зависимости от области спектра (длины волны излучения), а также определяется величиной входных/выходных оптических щелей, дисперсией дифракционной решетки и размерами матрицы CCD-детектора. В красной области спектра на длине 694.26 нм измеренные значения ширины спектральной линии составляют 0.82, 0.91 и 1.8 нм (17.0, 18.9 и 36.7 $см^{-1}$) при использовании решеток 1800, 1200 и 150 штр/мм, соответственно. Видно, что при использовании решетки 150 штр/мм по сравнению с решеткой 1800 штр/мм аппаратурное уширение в два раза выше, что необходимо учитывать при анализе узких спектральных линий, в частности, связанных со свечением трехвалентных ионов РЗЭ.

Параметры электронного пучка и пространственное разрешение. Изучено влияние фокусировки и ускоряющего напряжения электронного пучка СЭМ на пространственное разрешение; выбраны оптимальные параметры пучка, обеспечивающие условия регистрации для достижения достаточной локальности и надежности аналитических данных. Оптимальным представляется использование напряжения 10 кВ, при этом пространственное разрешение составляет ~1 мкм. Глубина возбуждения КЛ зависит от харак-

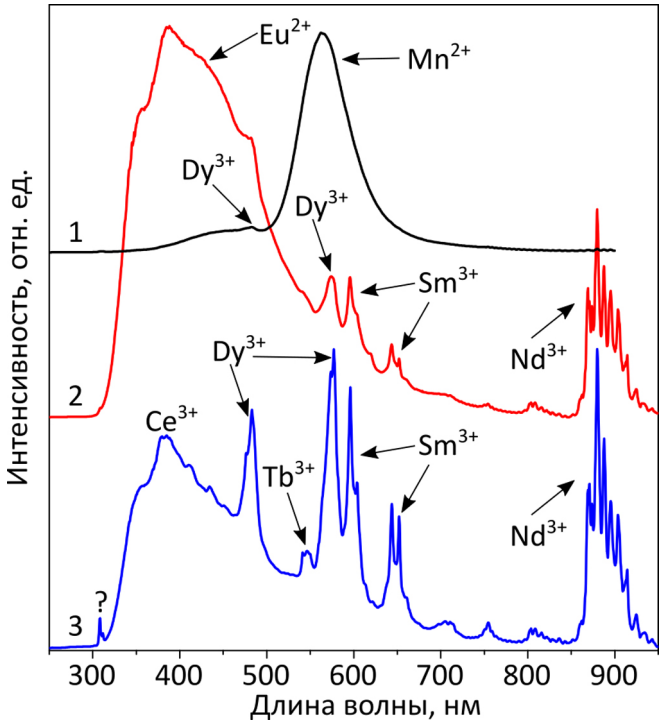


Рис. 3. КЛ спектры апатита хрусталеносного парагенезиса (Приполярный Урал) [Щапова и др., 2020] (1), Дюранго (карьер Cerro de Mercado, Durango, Мексика) [Yang et al., 2014] (2) и метеоритного кратера Вредефорд [Давлетшина и др., 2022] (3). Нормировка спектров на функцию передачи оптического тракта не проводилась

теристик как мишени, так и электронного пучка; при использованном напряжении она составляет ~5 мкм.

Процедура настройки приставки заключается в настройке оптического тракта спектрометра. Точка наибольшей яркости люминесценции совмещается с фокальной точкой параболического зеркала, расположенного в камере СЭМ над образцом, путем пошагового позиционирования (рис. 2). В программном обеспечении приставки представлена развертка ПЗС-матрицы детектора, на которой отображается попадающий на нее сигнал, собираемый от образца параболическим зеркалом. По осям X и Y представлена проекция этого сигнала, отражающая интенсивность спектра и его уровень шума. При точной настройке оптического тракта сигнал, попадающий на ПЗС-матрицу детектора от образца, представляет собой точку размером несколько пикселей (рис. 2 а). От точности выполненной настройки зависит спектральное разрешение и интенсивность сигнала. Расположение образца ниже фокальной точки зеркала всего на 0.5 мкм способно сделать спектр полностью неинформативным (рис. 2 б и 2 г), поэтому настройка оптического тракта является обязательным этапом методики регистрации спектра и проводится перед каждым измерением.

Апробация методики выполнена на образцах циркона, алмаза и апатита; на рис. 3 представлены КЛ спектры трех проб апатита различного генезиса, полученные при ускоряющем напряжении 10 кВ с использованием параболического зеркала F2.5 и дифракционной решетки 150 штр/мм. Показано, что использование параболического зеркала с фокусными расстоянием 2.5 (F2.5) по сравнению с зеркалом с фокусными расстоянием 4 мм (F4) позволяет добиться большей светочувствительности и несколько лучшего спектрального разрешения. При этом зеркало F4 позволяет сканировать большую площадь образца при его КЛ картировании.

Работа выполнена в ЦКП УрО РАН «Геоаналитик» в рамках темы № АААА-А19-119071090011-6 и 123011800012-9 государственного задания ИГГ УрО РАН. Дооснащение и комплексное развитие ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН осуществляется при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на 2021-2023 гг, Соглашение № 075-15-2021-680.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения. [Электронный ресурс]. URL: https://docs.cntd.ru/document/1200029975.
2. ГОСТ Р 50779.10-2000 (ИСО 3534.1-93). Статистические методы. Вероятность и основы статистики. Термины и определения. [Электронный ресурс]. URL: https://docs.cntd.ru/document/1200017686.
3. Давлетшина А.А., Замятин Д.А., Ковалева Е.И. Деформации циркона и апатита из импактного кратера Вредефорт по данным EBSD-анализа. Материалы XII Международной школы по наукам о Земле им. проф. Л.Л. Перчука (ISES-2022). Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН, 2022. С. 35.
4. Щапова Ю.В., Вотяков С.Л., Замятин Д.А., Червяковская М.В, Панкрушина Е.А. Минералы-концентраторы d- и f- элементов: локальные спектроскопические и ЛА-ИСП-МС исследования состава, структуры и свойств, геохронологические приложения. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2020. 427 с.
5. Yang Y.H., Wu F.Y., Yang J.H., Chew D. M., Xie L.W., Chu Z.Y., Zhang Y.B., Huang C. Sr and Nd isotopic compositions of apatite reference materials used in U–Th–Pb geochronology // Chemical Geology. 2014. V. 385. P. 35–55.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРВИЧНЫХ И ВТОРИЧНЫХ КАРБОНАТ-СОДЕРЖАЩИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛАХ КАРБОНАТНО-СИЛИКАТНЫХ ПОРОД КОКЧЕТАВСКОГО МАССИВА (СЕВЕРНЫЙ КАЗАХСТАН) МЕТОДАМИ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ И КР-СПЕКТРОСКОПИИ

Михно А.О.[1], Виноградова Ю.Г.[2], Шацкий А.Ф.[2], Корсаков А.В.[3], Ращенко С.В.[3]

[1]Новосибирский Государственный Университет, Новосибирск, Россия, mao14@list.ru
[2]Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва, Россия
[3]Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева, Новосибирск, Россия

Находки карбонатных включений в породообразующих минералах карбонатно-силикатных пород Кокчетавского массива с морфологическими признаками, соответствующими расплавным включениям, явились свидетельством плавления карбонатов в субдуцированных на мантийные глубины коровых породах [Шацкий и др., 2006; Korsakov and Hermann, 2006]. Однако, последующие экспериментальные исследования [Перчук и др., 2009] продемонстрировали, что при $P \sim 4$ ГПа и $T = 800–1000$ °С карбонатные включения в метаморфических породах могут претерпевать плавление с образованием карбонатного расплава после их захвата минералом-хозяином в качестве минеральных включений. Таким образом, карбонатные включения в породообразующих минералах карбонатно-силикатных пород Кокчетавского массива содержали карбонатный расплав в условиях, близких к пику метаморфизма (P ~ 5 ГПа и T ~ 1000 °С), однако их генезис требует дальнейшего изучения. В настоящей работе были исследованы первичные карбонат-содержащие включения и вторичные включения карбонатного расплава в гранатах и клинопироксенах карбонатно-силикатных пород сверхвысоких давлений Кокчетавского массива методами сканирующей электронной микроскопии и КР-спектроскопии.

Кокчетавский массив представляет собой зону мегамеланжа, состоящую из блоков, субдуцированных на глубины 150–200 км и сформировавшихся при различных температурах и давлениях. Исследованные образцы были отобраны в отвалах разведочной штольни Кумды-Коль. Изученные образцы карбонатно-силикатных пород сложены гранатом (15–40%), клинопироксеном (15–30%), кальцитом (5–60%) и доломитом (3–30%). Породы характеризуются полосчатой текстурой. Гранат и клинопироксен образуют порфиробласты размером от 0.5 мм до 10 см и 4 см, соответственно. Исследованные образцы содержат минералы-индикаторы сверхвысоких давлений, такие как алмаз и калийсодержащий клинопироксен ($\omega(K_2O) = 0.75$ мас. %).

Первичные карбонат-содержащие включения характеризуются размером от 100 мкм до 3 мм, имеют округлую или неправильную форму и коронообразную кайму с минералом-хозяином. Фазовый и химический состав первичных карбонат-содержащих включений был исследован методом сканирующей электронной микроскопии (TESCAN MIRA 3 LMU с EDS микроанализатором X-Max-80 Silicon Drift Detector): было выявлено, что основными минералами, которые занимают (80–100 об. %) включения являются кальцит и доломит (рис. 1). Остальную часть объема включения (0–20%) занимают силикатные минералы, расположенные на границе карбонат-содержащего включения с гранатом-хозяином. Среди этих фаз были выявлены: флогопит, хлорит (вторичный по флогопиту), мусковит, амфибол, клинопироксен, титанит, алланит и клиноцоизит.

Вторичные карбонат-содержащие включения располагаются в плоскостях, приуроченных к первичным карбонатным включениям в гранате (рис. 1 а, б), которые являются залеченными трещинами декрипитации. Включения характеризуются размером 3–10 мкм, имеют неправильную или уплощенную форму и затронуты процессами расшнуровывания. Ввиду того, что размер включений не превышал 10 мкм, фазовый состав включений вторичного карбонатного расплава невозможно было изучить методом сканирующей электронной микроскопии, и поэтому он был изучен методом КР-спектроскопии. Спектры вторичных включений записывались на КР-спектрометре Horiba Jobin Yvon LabRAM HR800. Интерпретация КР-спектров вторичных включений карбонатитового расплава позволила выявить присутствие следующих фаз: кальцит (характерные линии при 154–157 $см^{-1}$, 281–283 $см^{-1}$ и при 1086–1089 $см^{-1}$) и доломит (173–175 $см^{-1}$, 282–296 $см^{-1}$, 1095–1097 $см^{-1}$), мусковит (193–198 $см^{-1}$, 260–267 $см^{-1}$, 706–722 $см^{-1}$, 3625–3673 $см^{-1}$), флогопит (205 $см^{-1}$, 550 $см^{-1}$, 677–681 $см^{-1}$, 3573–3583 $см^{-1}$), графит (1349–1364 $см^{-1}$, 1579–1592 $см^{-1}$) и метан (2912–2919 $см^{-1}$). Таким образом, КР-исследование вторичных включе-

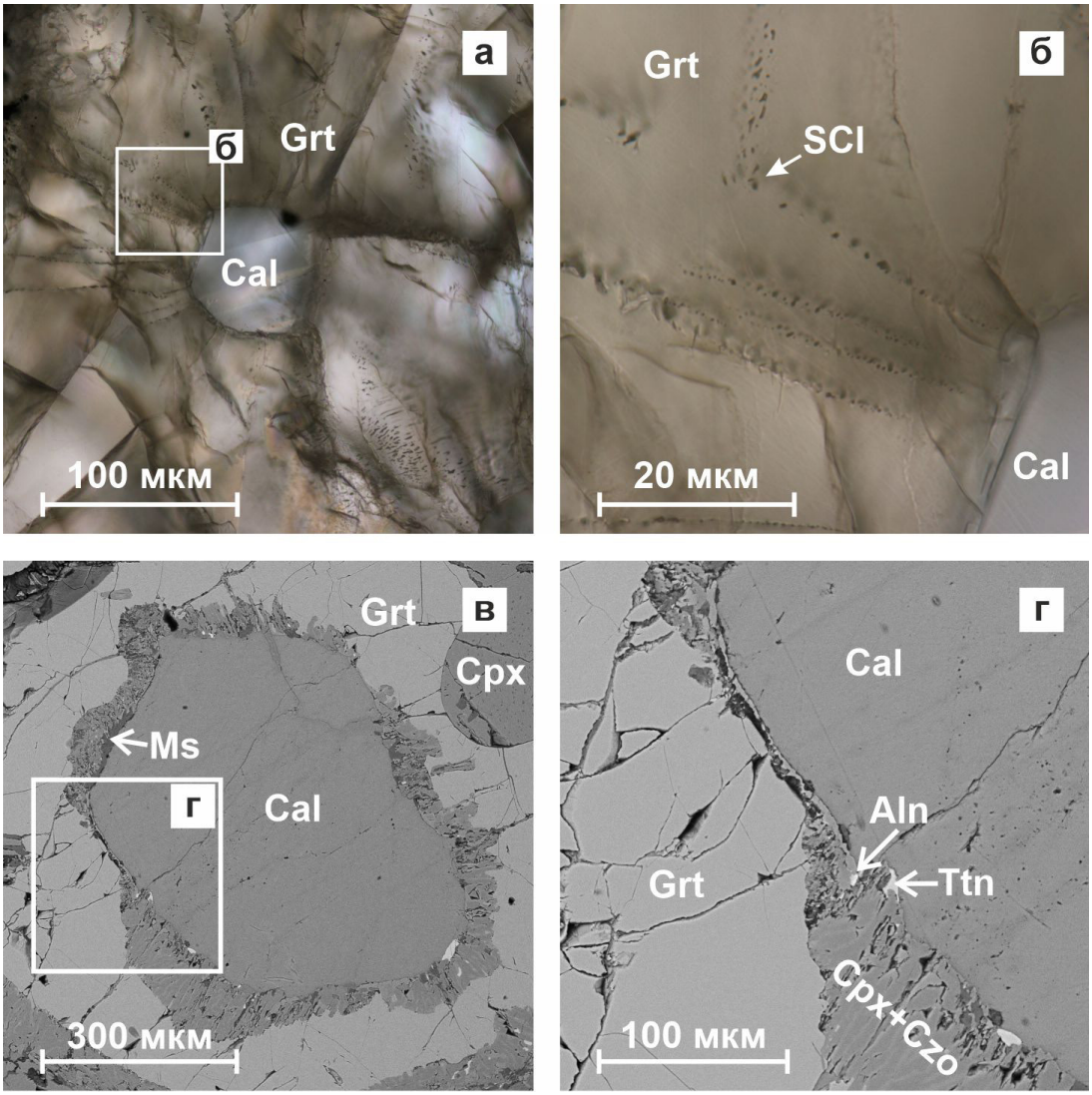


Рис. 1. Микрофотографии первичных и вторичных карбонат-содержащих включений в гранатах карбонатно-силикатных пород Кокчетавского массива: первичное включение (а), окруженное залеченными трещинами декрипитации (б), содержащими вторичные включения карбонатного расплава (в); первичное карбонат-содержащее включение с мелкозернистым агрегатом из силикатных минералов на границе с гранатом-хозяином (г). Cal-кальцит, Grt – гранат, Cpx – клинопироксен, Ms – мусковит, Ttn – титанит, Czo – клиноцоизит, SCI – вторичные карбонат-содержащие включения

ний продемонстрировало, что они сложены твердыми фазами, а жидкая вода в них отсутствует. Такие фазовые соотношения подтверждают то, что вторичные включения были захвачены в качестве расплава.

Находки вторичных включений карбонатного расплава, приуроченных к первичным карбонат-содержащим включениям, подтверждают присутствие карбонатного расплава в первичных включениях на этапе сверхвысоких давлений. Ранее предполагалось, что силикатные минералы на краю первичных карбонат-содержащих включений образовались путем кристаллизации из карбонатитового расплава [Korsakov and Hermann, 2006], либо являются результатом реакции карбонатного расплава во включении с минералом-хозяином [Михно, Корсаков, 2015]. Мусковит и флогопит были идентифицированы как во вторичных включениях карбонатного расплава, так и среде силикатных минералов на границе первичных карбонат-содержащих включений с гранатом-хозяином. Наиболее вероятно, что эти минералы, как во вторичных, так и в первичных карбонат-содержащих включениях имеют одинаковый генезис, связанный с процессом кристаллизации карбонатного расплава. Присутствие калий- и водосодержащих минералов (мусковит и флогопит) на стенках первичных карбонатных включений и во вторичных включениях карбонатного расплава свидетельствуют о том, что карбонатный расплав содержал калий и воду.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда РНФ № 22-27-00667.

ЛИТЕРАТУРА

1. Михно А.О., Корсаков А.В. Карбонатитовый, силикатный и сульфидный расплавы: гетерогенность минералообразующей среды в породах сверхвысоких давлений Кокчетавского массива // Геология и геофизика. 2015. Т. 56. № 1–2. С. 110–132.
2. Перчук А.Л., Давыдова В.В., Бурхард М., Мареш В.В., Шертл Х.П., Япаскурт В.О., Сафонов О.Г. Эффекты преобразования минеральных включений в гранате при высоком давлении: Эксперимент и его приложение к карбонатно-силикатным породам Кокчетавского массива // Геология и геофизика. 2009. Т. 50. № 12. С. 1487–1505.
3. Шацкий В.С., Рагозин А.Л., Соболев Н.В. Некоторые аспекты метаморфической эволюции ультравысокобарических известково-силикатных пород Кокчетавского массива // Геология и геофизика. 2006. Т. 47. № 1. С. 105–118.
4. Dobretsov N.L., Sobolev N.V., Shatsky V.S., Coleman R.G., Ernst W.G. Geotectonic evolution of diamondiferous paragneisses, Kokchetav Complex, northern Kazakhstan: The geologic enigma of ultrahigh-pressure crustal rocks within a Paleozoic foldbelt // Island Arc. 1995. V. 4(4). P. 267–279.
5. Korsakov A.V., Hermann J. Silicate and carbonate melt inclusions associated with diamonds in deeply subducted carbonate rocks // Earth and Planetary Science Letters. 2006. V. 241. P. 104–1182.

СТРУКТУРНЫЕ АНАЛОГИ МИНЕРАЛА НАБОКОИТА С КВАДРАТНЫМИ РЕШЕТКАМИ КАГОМЭ ИОНОВ Cu^{2+}, ПРОЯВЛЯЮЩИМИ СВОЙСТВА СПИНОВОЙ ЖИДКОСТИ

Муртазоев А.Ф.[1], Маркина М.М.[1, 2], Лысенко К.А.[1], Долгих В.А.[1], Бердоносов П.С.[1, 2]

[1]МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия, murtazoevalisher@gmail.com
[2]МИСИС, Москва, Россия

Минерал *набокоит* $KCu_7TeO_4(SO_4)_5Cl$ впервые обнаружен на Центральном фумарольном поле южного крыла Второго шлакового конуса Северного прорыва Большого трещинного извержения вулкана Толбачик, Камчатка [Попов и др., 1987; Pertlik et al., 1988]. Структура данного минерала представляет собой тетрагональную ячейку с пространственной группой *P4/ncc* и параметрами элементарной ячейки: *a* = 9.833 Å и *c* = 20.591 Å. В структуре *набокоита* имеются 3 кристаллографически независимых иона меди (II), по одной позиции у теллура(IV) и калия, а у серы(VI) имеются две позиции, где атом Cu1 располагается в октаэдрическом окружение из пяти анионов O^{2-} и одного Cl^-: $Cu1O_5Cl$. Cu3 также расположен в октаэдрическом окружении, но уже образованном шестью анионами кислорода $Cu3O_6$, тогда как Cu2 окружен 4 анионами O^- и одним Cl^-, соответственно, находясь в основании пирамиды $Cu2O_4Cl$. В свою очередь, атом теллура находится на вершине правильной тетрагональной пирамиды $Te1O_4$, а ионы серы S1 и S2 в типичном тетраэдрическом окружении SO_4. Калий же располагается в сильно искаженной гексагональной антипризме $K1O_{12}$. В структуре *набокоита* полиэдры $Cu1O_5Cl$ и $Cu3O_6$ через общие вершины и грани формируют зигзагообразный слой параллельно плоскости *ab*. Этот слой «богатый» медью слой декорирован тетраэдрами SO_4 и пирамидами TeO_4. Калий, как и полиэдры $Cu2O_4Cl$ находится в межслоевом пространстве.

Подрешетка из ионов Cu1 и Cu3 в структуре *набокоита*, представляет собой так называемую квадратную решетку кагомэ (КРК). Она представляет высокий интерес, так как магнитный момент на Cu^{2+} в такой решетке с высокой вероятностью окажется во фрустрированном состоянии. В таком случае фрустрация препятствует формированию дальнего магнитного упорядочения и формированию спиновой жидкости. Однако ион меди Cu2 находится вне КРК и расположен между ними, что может обеспечить формирование дальнего магнитного упорядочения. В связи с этим в настоящей работе нами проведен систематический анализ структуры и магнитных свойств полученных соединений $ACu_7(TeO_4)(SO_4)_5X$ (A = Na, K, Rb, Cs; X = Cl, Br).

Поликристаллические образцы $ACu_7(TeO_4)(SO_4)_5X$ (A = Na, K, Rb, Cs; X = Cl, Br), были получены методом твердофазного спекания, в вакуумированных запаянных ампулах при температуре T = 500–600 °C. В качестве исходных веществ брали CuO, хлориды и бромиды щелочных металлов, TeO_2, $CuSO_4$, все реагенты брались в стехиометрическом соотношении. Для получения монокристаллов $CsCu_7(TeO_4)(SO_4)_5Cl$ использовался метод химического газового транспорта. Исходные вещества брали аналогично тем, что использовалось при синтезе поликристаллов, за исключением транспортного агента, добавленного нами в виде $SOCl_2$. Температура «холодной» зоны печи составляла 500 °C, а «горячей» 600 °C. Все полученные соединения изоструктурны минералу *набокоиту*, с ожидаемыми изменениями параметров элементарной ячейки. Значительное увеличение параметра *c* при замене K на более крупные Rb, Cs и уменьшение при замене на Na закономерно и связано с размером катиона A^+ и позицией щелочного металла в структуре, за счет чего слои КРК отдаляются друг от друга.

Исследование магнитных свойств соединения $ACu_7TeO_4(SO_4)_5Cl$ (A = Na, K, Rb) демонстрирует низкотемпературный пик в теплоемкости, предсказанный для КРК, не восприимчивый по отношению к магнитному полю до 9 Тл. Предположительно, эти пики относятся к синглет-синглетным переходам. В $CsCu_7TeO_4(SO_4)_5Cl$ низкотемпературная аномалия больше похожа на плечо и может подавляться магнитным полем. Это может быть связано с синглетно-триплетными возбуждениями. Кроме того, $NaCu_7TeO_4(SO_4)_5Cl$ и $KCu_7TeO_4(SO_4)_5Cl$ испытывают переход в магнитоупорядоченное состояние, вызванный дополнительными ионами Cu2. В соединениях рубидия и цезия при температурах выше 2 К признаков дальнего порядка обнаружено не было. Однако нельзя исключать, что упорядочение будет иметь место при более низких температурах. Таким образом, мы предполагаем, что дальний антиферромагнитный порядок касается только подсистемы

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки, полученные при уточнении структур методом Ритвельда для $ACu_7(TeO_4)(SO_4)_5Cl$

Параметр	Na	K	Rb	Cs
Излучение трубки	Cu Kα			
Длина волны (Å)	1.54187			
Пространственная группа	P4/ncc			
Z	4			
a (Å)	9.75912(8)	9.79668(7)	9.82430(5)	9.84805(10)
c (Å)	20.1837(2)	20.5185(2)	20.75881(15)	21.1652(3)
V (Å^3)	1922.30(3)	1969.26(3)	2003.58(2)	2052.69(3)
ρ_{calc} (g/cm^3)	4.0605	4.018	4.103	4.1582
2θ (°)	5.000–89.997			
Количество точек	7008			
ПО	Jana2006			
Количество параметров	59	58	63	58
R-фактор (%)	R_p = 2.48 R_{wp} = 3.36 R_{exp} = 1.81	R_p = 3.09 R_{wp} = 4.05 R_{exp} = 2.65	R_p = 2.24 R_{wp} = 2.96 R_{exp} = 1.67	R_p = 2.36 R_{wp} = 3.10 R_{exp} = 1.74
Goodness of Fit	1.86	1.53	1.77	1.78

ионов Cu2, тогда как ионы Cu1 и Cu3 поддерживают состояние спиновой жидкости. Синтез семейства набокитоподобных соединений с систематически изменяющимися параметрами открывает перспективу проверки многочисленных модельных концепций, предложенных для этого класса низкоразмерных магнетиков.

Работа проводилась при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-23-00205.

ЛИТЕРАТУРА

1. Попова В.И., Попов В.А., Рудашевский Н.С. и др. Набокоит $Cu_7TeO_4(SO_4)_5 \cdot KCl$ и атласовит $Cu_6Fe^{3+}Bi^{3+}O_4(SO_4)_5 \cdot KCl$ – новые минералы вулканических эксгаляций // Зап. ВМО. 1987. Т. 116. № 3. С. 358–366.
2. Pertlik F., Zemann J. The crystal structure of nabokoite, $Cu_7TeO_4(SO_4)_5 \cdot KCl$: The first example of a Te(IV)O_4 pyramid with exactly tetragonal symmetry // Mineralogy and Petrology. 1988. V. 38. P. 291–298.

СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДОВ МАРГАНЦА В СТРУКТУРЕ КВАРЦА

Мухаметшин А.В.[1], Бахтин А.И.[1], Казанцева А.В.[1], Лопатин О.Н.[1], Хайбуллин Р.И.[2]

[1]Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия, adib.mv@gmail.com
[2]КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия, rik@mail.ru

Наноструктурированные оксиды металлов в последнее время привлекают большое внимание благодаря своим уникальным структурным преимуществам и демонстрируют перспективные химические и физические свойства для различных приложений. В этом исследовании мы сообщаем о структурных и оптических свойствах наночастиц оксида марганца, полученных методом ионной имплантации.

В кристаллическую структуру природного бесцветного кварца имплантированы однозарядные ионы марганца дозой $1.5 \cdot 10^{17}$ ион/см^2. Целью исследования является синтез наноразмерных кластеров оксидов марганца в кристаллической структуре кварца. Кристаллохимические изменения кварцевой матрицы, имплантированной примесью марганца, были изучены методами оптической адсорбционной спектроскопии при поддержке других структурных и физических методов исследования: энергодисперсионный рентгеновский микроанализ (ЭДРА) и метод комбинационного (Рамановского) рассеивания света.

Однозарядные ионы Mn^+ с энергией 40 кэВ были имплантированы в двухсторонне-полированные пластины кварца. Образцы исследования были отобраны на Светлинском месторождении Южного Урала, которое известно своим пьезооптическим сырьем. Согласно данным ЭДРА, суммарная доля примеси в исходных образцах составляла менее 1% (табл. 1).

Таблица 1. ЭДРА-анализ элементного состава исходного кварца ($\delta \leq 0.5$)

Element	Weight, %	Atom, %
O (K)	50.45	64.57
Si (K)	48.55	35.43
Total	100.0	100.0

Таблица 2. ЭДРА-анализ элементного состава кварца, имплантированного ионами марганца дозой $1.5 \cdot 10^{17}$ ион/см^2 ($\delta \leq 0.5$)

Element	Weight, %	Atom, %
O (K)	50.08	64.06
Si (K)	47.92	35.18
Mn (K)	2.00	0.76
Total	100.0	100.0

Суммарная величина после имплантации содержания имплантированной примеси марганца в поверхностном слое (толщиной ~1000 нм) горного хрусталя достигла уровня: 2 весовых %, согласно данным ЭДРА (табл. 2) ($\delta \leq 0.5$).

Имплантация проводилась на ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-3 при постоянной плотности ионного тока 10 мкА/см^2 и в остаточном вакууме 10^{-5} Торр. Для отжига радиационных дефектов кристаллической структуры облученного кварца и перераспределения имплантированной примеси в глубь кристалла была произведена пост-имплантационная термическая обработка образцов в камерной электропечи ПВК в атмосфере воздуха в диапазоне 300–1200 °С. При анализе образца, имплантированного ионами марганца и затем последовательно отожжённого при 1100 °С в течение 120 мин в спектре КР был зарегистрирован новый пик, соответствующий волновому числу 638.5 см$^{-1}$ (рис. 1, sample, черная линия). Для сравнения здесь же на рисунке представлен и спектр КР исходного образца кварца (substrate, красная линия). Данный дополнительный пик свидетельствует о наличии в кварце окисленной мелкодисперсной фазы марганца в форме наноразмерных кластеров MnO [Julien et al., 2003]. В ходе диффузии под воздействием высокой температуры отжига часть имплантированных атомов

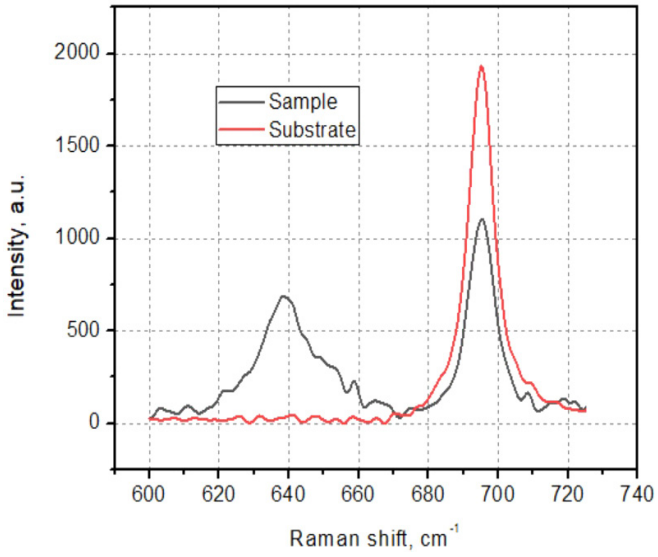


Рис. 1. Рамановский спектр кварца, имплантированного ионами марганца и отожжённого при 1100 °С

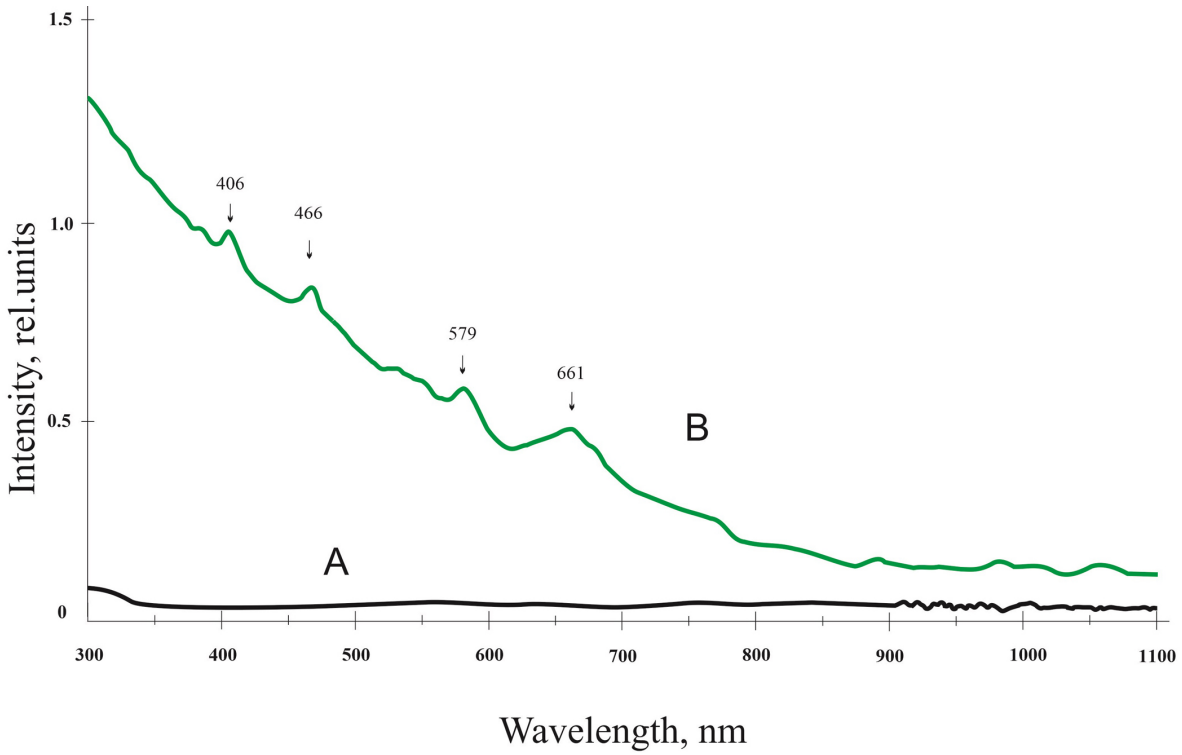


Рис. 2. Оптический спектр поглощения кварца. Кривая А – исходный образец, кривая В – образец, имплантированный ионами марганца и отожжённый при 1100 °С

примеси марганца взаимодействует с кислородом матрицы кварца и образуют оксидные соединения.

В ходе исследований установлено, что имплантация ионами марганца с последующим высокотемпературным отжигом приводит к формированию нанокластеров оксидов марганца. Исходно бесцветные пластинки горного хрусталя приобретают желто-оранжевую окраску. В оптических спектрах данных окрашенных образцов кварца наблюдается ряд дополнительных полос поглощения. Из них три полосы с пиками при 404, 466 и 579 нм указывают на наличие в имплантированных образцах двухвалентных ионов Mn^{2+} и одна полоса поглощения с максимумом при 661 нм, которую следует отнести к трехвалентным ионам Mn^{3+} (рис. 2, кривая В) [Бахтин, Горобец, 1992].

Проделанная работа и анализ результатов исследований позволяет считать имплантацию кварца ионами марганца с последующим отжигом продуктивным способом синтеза наноструктурных оксидов марганца в матрице природного кварца. Постимплантационный отжиг при температуре 1200 °С в течение 120 мин в атмосфере воздуха индуцировал образование наноразмерных (5–10 nm) оксидов марганца [Taira et al., 2009]. Колориметрические изменения являются следствием образования наноструктурных оксидов марганца MnO и Mn_2O_3 в приповерхностном слое до 100 нм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бахтин А.И., Горобец Б.С. Оптическая спектроскопия минералов и руд и ее применение в геологоразведочных работах. Казань: Изд-во Казан. Ун-та, 1992. 233 с.
2. Julien C., Massot M., Baddour-Hadjean R., Franger S., Bach S., Pereira-Ramos J.P. Raman spectra of birnessite manganese dioxides // Solid State Ionics. 2003. V. 159. P. 345–356.
3. Taira S., Kitajima K., Katayanagi H., Ichiishi E., Ichiyanagi Y. Manganese oxide nanoparticle-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry for medical applications // Sci. Technol. Adv. Mater. 2009. V. 10. P. 034602–034608.

СИНТЕТИЧЕСКИЙ АНАЛОГ ВЕРГАСОВАИТА $Cu_3O[(Mo,S)O_4]SO_4$: ПОЛУЧЕНИЕ, ИССЛЕДОВАНИЕ И ТОПОТАКТИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ В КУПРОМОЛИБДИТ $Cu_3O[MoO_4]_2$

Николаевич Г.В.[1], Чаркин Д.О.[1], Сийдра О.И.[2], Назарчук Е.В.[2]

[1]Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия, gleb.nikolaevich@chemistry.msu.ru
[2]Кафедра кристаллографии, Институт наук о Земле СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

Впервые успешно выполнен синтез аналога минерала вергасоваита. Аналог получен в виде поликристаллического агрегата с содержанием до 85% по массе, а также выделены отдельные кристаллы. С использованием микрозондового, рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа установлена и изучена кристаллическая структура полученных вещества. Синтез проводился с использованием двух подходов: в запаянных вакуумированных ампулах при температуре 675 °C и в трубчатой печи в токе влажного хлороводорода при температуре около 800 °C, т.е. с имитацией природных условий образования.

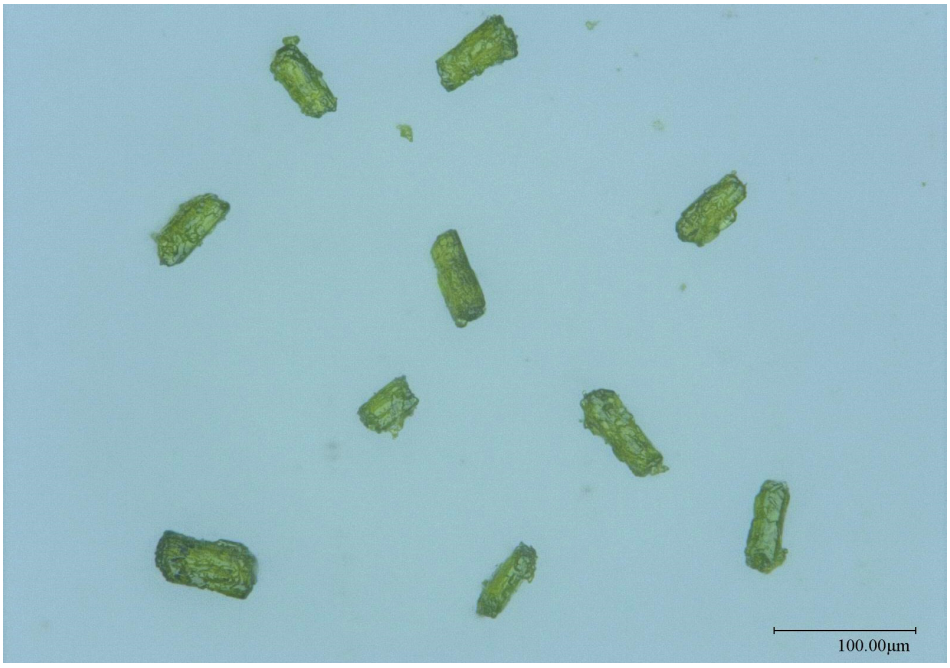


Рис. 1. Кристаллы синтетического аналога вергасоваита, выделенные из образца в ампуле (первый эксперимент)

Таблица 1. Заселённость тетраэдрических позиций в структурах синтетических $Cu_3O(T1O_4)(T2O_4)$, параметры кристаллической решётки и общее количество Mo и S на структурную единицу вещества

Состав исходной смеси	*T1*	*T2*	*a, Å*	*b, Å*	*c, Å*	Итого Mo_xS_y
$Cu_3O(MoO_4)_{0.25}(SO_4)_{1.75}$	$S_{1.00}$	$Mo_{0.91}S_{0.09}$	7.415	6.791	13.530	$Mo_{0.91}S_{1.09}$
$Cu_3O(MoO_4)_{0.50}(SO_4)_{1.50}$	$S_{1.00}$	$Mo_{0.91}S_{0.09}$	7.421	6.791	13.530	$Mo_{0.91}S_{1.09}$
$Cu_3O(MoO_4)_{0.75}(SO_4)_{1.25}$	$S_{1.00}$	$Mo_{0.91}S_{0.09}$	7.418	6.794	13.530	$Mo_{0.91}S_{1.09}$
$Cu_3O(MoO_4)_{1.75}(SO_4)_{0.25}$	$Mo_{0.95}S_{0.04}$	$Mo_{1.00}$	7.674	6.870	14.629	$Mo_{1.96}S_{0.04}$
K_2SO_4:3$CuSO_4$:3CuO:MoO_3 быстрое охлаждение (эксп. 2)	$Mo_{0.03}S_{0.97}$	$Mo_{0.63}S_{0.37}$	7.402	6.694	13.666	$Mo_{0.66}S_{1.34}$
Быстрое охлаждение	$Mo_{0.03}S_{0.970}$	$Mo_{0.11}S_{0.89}$	7.644	6.870	14.480	$Mo_{0.14}S_{1.86}$
Синтетический аналог вергасоваита	$S_{1.00}$	$Mo_{1.00}$	7.430	6.829	13.509	$Mo_{1.00}S_{1.00}$
Вергасоваит	$S_{1.00}$	$Mo_{0.947}S_{0.053}$	7.430	6.815	13.531	$Mo_{0.95}S_{1.05}$

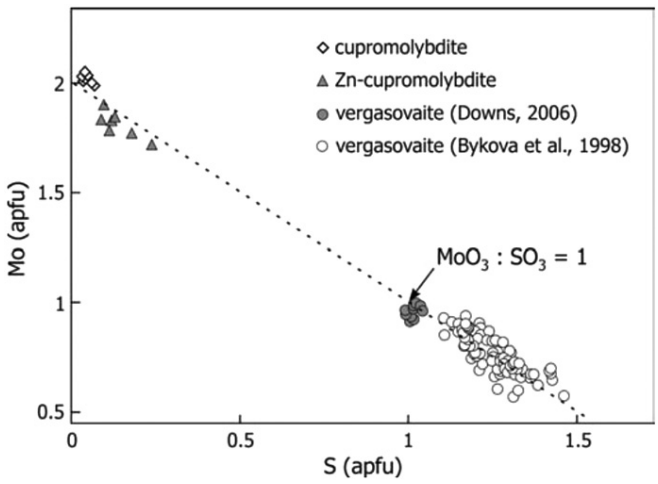


Рис. 2. Количество атомов молибдена и серы на формульную единицу вергасоваита и купромолибдита

Для первого эксперимента была подготовлена серия из семи составов общей формулой $Cu_3O(MoO_4)_x(SO_4)_{2-x}$, где x = 0.25–1.75 с шагом 0.25. Необходимая стехиометрия достигалась комбинацией исходных веществ: $CuSO_4$, Cu_2OSO_4 (полученного по реакции: $CuO + CuSO_4 \rightarrow Cu_2OSO_4$) и $Cu_3Mo_2O_9$, полученного в открытом тигле из CuO и MoO_3 при температуре 800 °C ($3CuO + 2MoO_3 \rightarrow Cu_3Mo_2O_9$).

Во втором эксперименте смеси K_2SO_4, $CuSO_4$, CuO и MoO_3 в разных соотношениях нагревались в керамических лодочках до более высоких температур и быстро остывали в кварцевых реакторах при комнатной температуре.

Анализ кристаллов (рис. 1), выделенных из образцов в двух экспериментах, позволил установить состав и параметры элементарных ячеек (таблица 1).

Равновесный состав синтетических кристаллов, полученных при длительном отжиге и медленном охлаждении, укладывается в диапазон описанных для природных образцов. При резком охлаждении соотношение Mo:S в составе кристаллов меняется: сульфатных анионов в кристаллической структуре оказывается больше.

При избытке молибдена в исходной смеси кристаллизация произошла в структурном типе гликинита $Zn_3O(SO_4)_2$. По всей видимости, структурный тип вергасоваита и купромолибдита не позволяет существовать другим упорядоченным вариантам заселенности молибдат- и сульфат-анионов в соотношениях Mo:S, отличающихся от представленных на рис. 2 [Berlepsch et al., 1999].

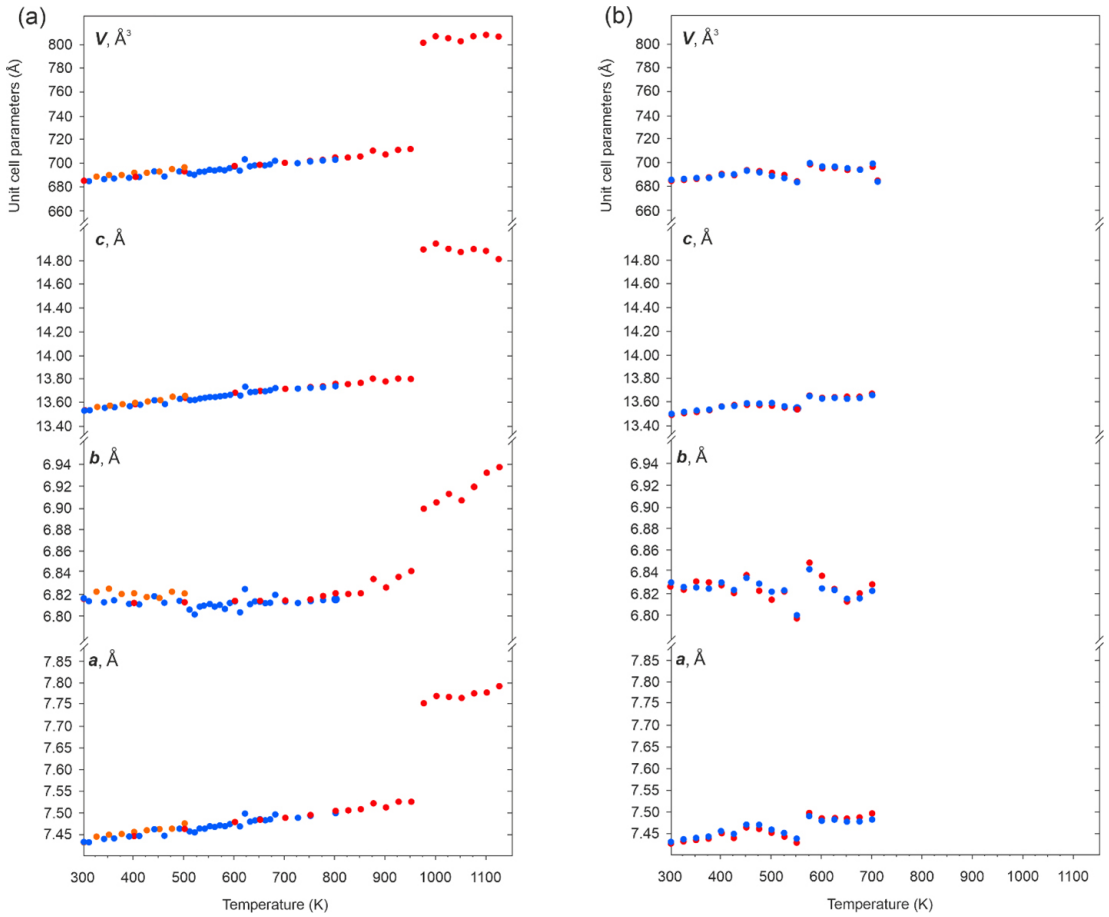


Рис. 3. Графики зависимостей параметров и объёма элементарной ячейки от температуры для природных (a) и синтетических (b) кристаллов. Разными цветами показаны точки, полученные в ходе повторных экспериментов

Образцы минерала устойчивы до температур 675±15 °C [Nazarchuk et al., 2023]. В ходе политермического кристаллографического эксперимента при нагревании до 850 °C удалось зафиксировать резкое увеличение параметров и объёма элементарной ячейки из-за топотактического превращения вергасоваита в купромолибдит, сопровождающегося потерей серы без разрушения кристалла (рис. 3).

Найдено, что синтетические кристаллы, не содержащие примесей цинка и ванадия, начинают плавиться и разлагаться при более низких температурах (425 °C) без трансформации или перекристаллизации при нагревании до 900 °C. Мы предполагаем, что небольшие количества Zn и V, содержащиеся в природных образцах, способствуют повышению термической устойчивости кристаллов, возможно, за счет изоморфного распределения катионов меди и цинка. Для получения синтетических кристаллов, легированных Zn и V, из расплава также требуются заметно более высокие температуры. Исследования этих кристаллов планируются в ближайшем будущем.

Цели дальнейшей работы – повышение чистоты образцов и более тщательное изучение их свойств: температурной устойчивости, магнитной восприимчивости и уточнение кристаллической структуры, а также синтез кристаллов, наиболее приближенных к природным по химическому составу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Berlepsch P., Armbruster T., Brugger J., Bykova E.Y., Kartashov P. M. The crystal structure of vergasovaite $Cu_3O[(Mo,S)O_4SO_4]$, and its relation to synthetic $Cu_3O[MoO_4]_2$ // Eur. J. Mineral. 1999. V. 11. P. 101–110.
2. Nazarchuk E.V., Siidra O.I., Charkin D.O., Nikolaevich G.V., Borisov A.S., Ugolkov V.L. Vergasovaite to cupromolybdite topotactic transformation with crystal shape preservation // American Mineralogist. 2023 (в печати). DOI: 10.2138/am-2022-8753.

ВОЗМОЖНЫЙ СЛЕД ТУНГУССКОГО КАТАСТРОФИЧЕСКОГО СОБЫТИЯ 1908 г. В ДОННЫХ ОСАДКАХ ОЗЕРА ПЕЮНГДА ПО ДАННЫМ СКАНИРУЮЩЕГО МИКРО-РФА

Новиков В.С.[1], Дарьин А.В.[1], Рогозин Д.Ю.[2, 3]

[1]Институт биофизики Сибирского Отделения Российской Академии наук, Красноярск, Россия
[2]Сибирский Федеральный Университет, Красноярск, Россия
[3]Институт геологии и минералогии им. Соболева Сибирского Отделения Российской Академии наук, Новосибирск, Россия

Объектом исследования являются донные отложения озера Пеюнгда, расположенного в пределах ГПЗ «Тунгусский» в Эвенкийском автономном округе, на расстоянии в 33 км от эпицентра взрыва Тунгусского космического тела (ТКТ). Пеюнгда представляет собой пресноводное озеро округлой формы диаметром более 800 м и максимальной глубиной 30 м. Площадь составляет 0.5 км^2 (рис. 1).

Из озера Пеюнгда отобраны три керна донных отложений: в 2015 г. Ре-15 (810 мм), в 2022 г. Ре-22-1 и Ре-22-3 (1076 мм и 1187 мм). Отбор осуществляли с помощью гравитационного пробоотборника UWITEC (Австрия) в центральной части озера (рис.1). Керны разделяли вдоль вертикальной оси на две половины. После фотографирования и описания из одной половины керна готовились дискретные образцы нарезкой с шагом 10 мм. Из второй половины изготавливались твердые образцы для непрерывного РФА-сканирования в синхротронном центре ИЯФ СО РАН по методике [Дарьин и др., 2013].

На глубине около 80 мм во всех кернах наблюдается визуально различимый светлый слой мощностью 2–3 мм (рис. 2).

Методом РФА-СИ в данном слое выявлено повышенное содержание Rb, K, Ti, Sr, Y, Zr (рис. 3). Эти элементы характеризуют терригенный материал, поступающий в озеро с территории водосбора. Значительное повышение содержаний этих элементов в белом слое может свидетельствовать об усиленном терригенном сносе. Ранее похожий по цвету и толщине слой был обнаружен в донных отложениях озера Заповедное, расположенного в 18 км от оз. Пеюнгда [Дарьин и др., 2020]. В оз. Заповедное оценка возраста этого слоя убедительно показала его возможное появление в 1908 году, а повышенное содержание терригенных элементов указывает на его происхождение в результате аллохтонного поступления с поверхностными водами [Дарьин и др., 2020].

Датировка аномального слоя в донных осадках озера Пеюнгда была проведена оценкой линейной

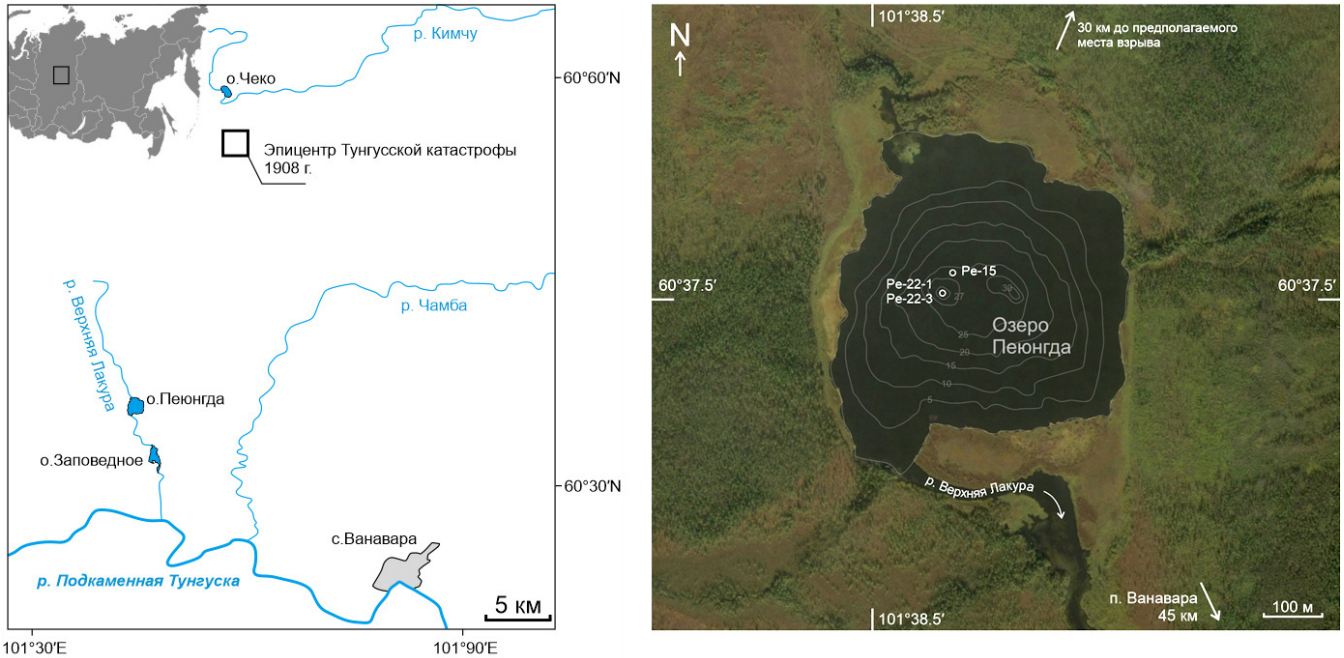


Рис. 1. Географическое положение озера Пеюнгда

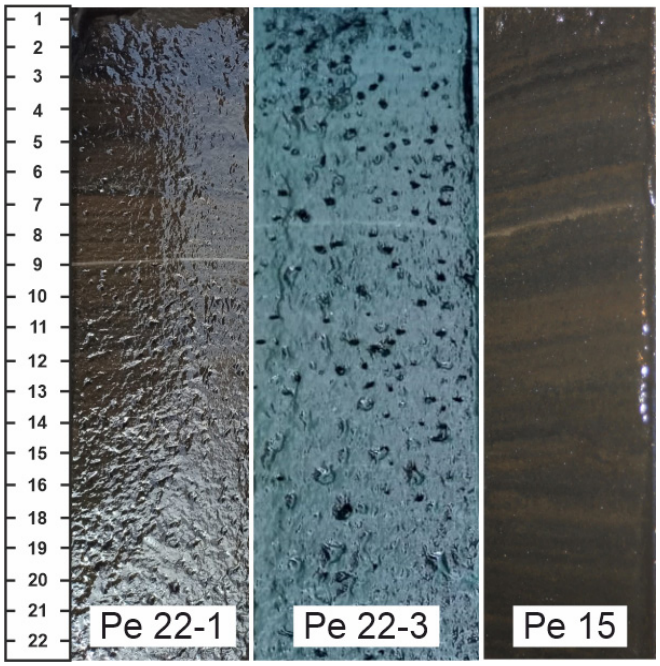


Рис. 2. Керны донных отложений озера Пеюнгда, отобранные в 2015 (Pe-15) и 2022 (Pe-22-1, Pe-22-3) годах

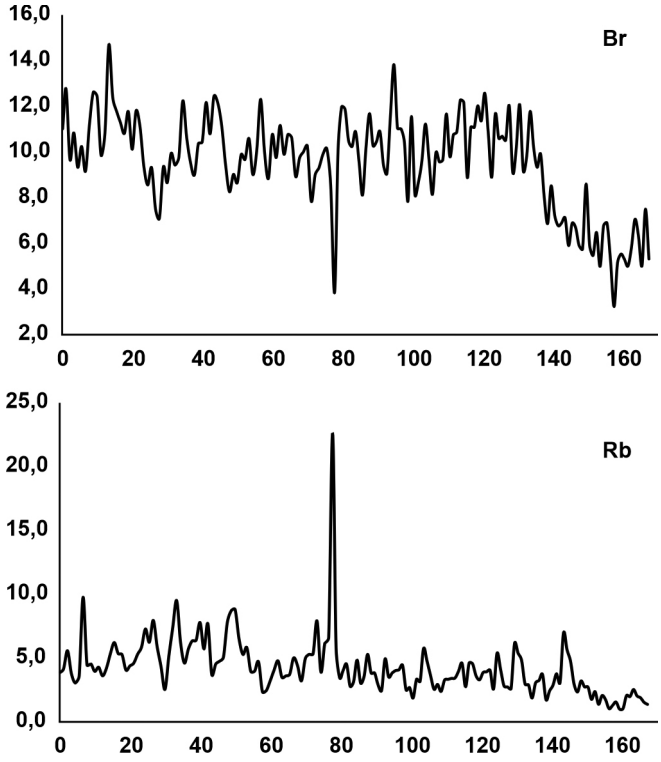


Рис. 3. Сравнение нормализованных отношений содержаний Br (вверху) и Rb (внизу) в слое 1908–1910 гг. и вышележащих слоях в керне Pe-22-3

скорости осадконакопления по подсчету визуально выделяемых слоев в оптических шлифах.

Пример оценки средней скорости осадконакопления на интервале 0–100 мм в керне донных осадков оз. Пеюнгда (Пе-2022-3) подсчетом визуально выделяемых слоев в оптических шлифах. Построенная возрастная модель (глубина керна–возраст осадка) подтверждает возраст аномального слоя в осадках оз. Пеюнгда 1908–1910 гг. (рис. 4).

Таким образом, полученные данные позволяют сделать вывод о наличии следов Тунгусской катастрофы 1908 г. в составе донных осадков озера Пеюнгда. Тем самым появляется возможность проведения целенаправленного поиска предполагаемых следов вещества внеземного происхождения в виде микро-

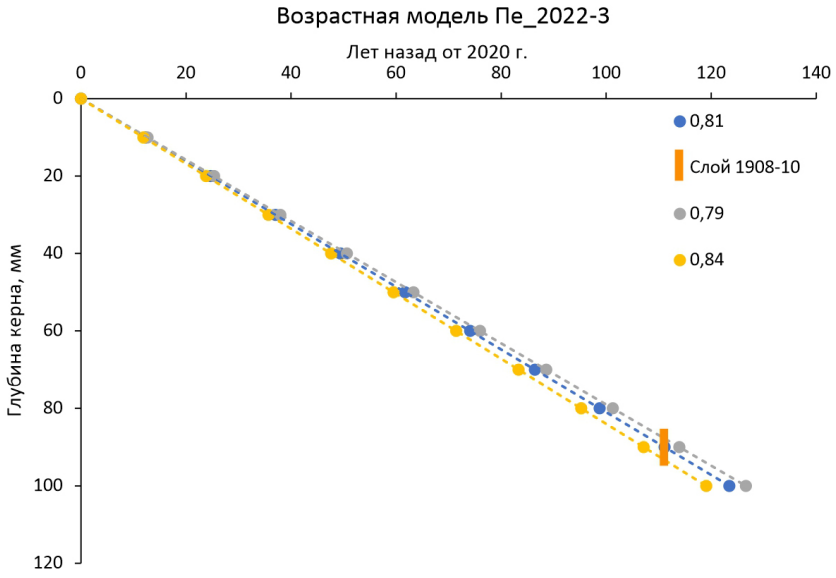


Рис. 4. Возрастная модель для верхних 100 мм керна донных осадков оз. Пеюнгда, построенная подсчетом визуально выделяемых слоев в оптических шлифах керна Пе2022-3. Модель построена с учетом возможных разрушений и потерь верхних слоев осадка в процессе пробоотбора (15 мм) и оценок средней, максимальной и минимальной скоростей осадконакопления (0.81; 0.79; 0.84 мм/год)

частиц в датированных слоях донного осадка. Для этого необходимо получение большего количества материала из соседних озер региона исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дарьин А.В., Калугин И.А., Ракшун Я.В. Сканирующий рентгеноспектральный микроанализ образцов донных осадков с использованием синхротронного излучения из накопителя ВЭПП-3 ИЯФ СО РАН // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2013. Т. 77. № 2. С. 204–206.
2. Дарьин А.В., Рогозин Д.Ю., Мейдус А.В., Бабич В.В., Калугин И.А., Маркович Т.И., Ракшун Я.В., Дарьин Ф.А., Сороколетов Д.С., Гогин А.А., Сенин Р.А., Дегерменджи А.Г. Следы Тунгусского события 1908 г. в донных осадках озера Заповедное по данным сканирующего РФА-СИ // Доклады РАН. Науки о Земле. 2020. Т. 492. № 2. С. 61–65.

МЕТЕОРИТ ЧЕЛЯБИНСК LL5: 10 ЛЕТ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ И МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ С ВЫСОКИМ СКОРОСТНЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ

Оштрах М.И.[1], Максимова А.А.[1, 2], Петрова Е.В.[1], Чукин А.В.[1], Гроховский В.И.[1], Семенкин В.А.[1]

[1]Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия, oshtrakh@gmail.com

[2]Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия

Утром 15 февраля 2013 г. в 9-22 местного времени в Челябинской области упал крупный метеороид. Разрушение метеороида привело к падению на землю огромного количества крупных и мелких фрагментов на большой площади. Метеоритная экспедиция Уральского федерального университета на следующий день начала поиск этих фрагментов и через 59 часов уже исследовала вещество в лаборатории. После анализа вещества фрагментов метеорита он был зарегистрирован как обыкновенный хондрит группы LL5, с ударной степенью S4, степенью окисления W0 и назван Челябинск (Meteoritical Bulletin № 102, 2013). Оказалось, что вещество обыкновенного хондрита Челябинск LL5 представляет собой брекчию с несколькими литологиями, а также присутствием переплавленного с разной степенью вещества. Поэтому началось исследование фрагментов метеорита с разной литологией такими методами, как оптическая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия (SEM) с энергодисперсионной спектроскопией (EDS), рентгеновская дифракция (XRD), мессбауэровская спектроскопия с высоким скоростным разрешением и некоторыми другими методами. За 10 лет исследований были получены различные новые результаты [Oshtrakh et al., 2014, 2016, 2019; Maksimova et al., 2014a, 2014b, 2015, 2016a, 2016b, 2017], которые обобщены в настоящей работе.

Были исследованы пять фрагментов обыкновенного хондрита Челябинск LL5 с различной литологией: No 1 и No 1a со светлой литологией, No 2 и No 2a со смешанной литологией и No 3, представляющий собой переплав (ранее обозначенный как черная литология). У фрагментов No 1a и No 2a была также исследована кора плавления. Исследование аншлифов этих фрагментов с помощью оптической микроскопии, SEM и EDS показало наличие различных железосодержащих фаз, таких как оливин $(Fe,Mg)_2SiO_4$, ортопироксен $(Fe,Mg)SiO_3$, клинопироксен $(Fe,Ca,Mg)SiO_3$, троилит FeS, хромит $FeCr_2O_4$, герцинит $FeAl_2O_4$, ильменит $FeTiO_3$, сплав Fe-Ni-Co, состоящий из α-Fe(Ni,Co), α_2-Fe(Ni,Co) и γ-Fe(Ni,Co) фаз. Измерения XRD подтвердили эти результаты. Рентгеновские дифрактограммы внутреннего вещества и коры плавления фрагментов метеорита Челябинск LL5 приведены на рис. 1. Из данных XRD были получены некоторые отличия относительного содержания фаз в разных фрагментах, а также значения параметров решетки для силикатных кристаллов, по которым были рассчитаны заселенности позиций M1 и M2 в оливине, ортопироксене и клинопироксене катионами Fe^{2+} и Mg^{2+}. В рентгенограммах коры плавления был обнаружен магнезиоферрит $(Mg,Fe)Fe_2O_4$.

Мессбауэровские спектры образцов метеорита Челябинск LL5, измеренные с высоким скоростным разрешением в 4096 каналов и конвертированные в 1024 канала для увеличения соотношения сигнал/шум для минорных компонент спектров, оказались гораздо информативнее, чем спектр, измеренный с низким скоростным разрешением в 256 каналов [Szlachta et al., 2014], см. сравнение в [Maksimova, Oshtrakh, 2021] (рис. 2). Аппроксимация мессбауэровских спектров всех фрагментов проводилась с использованием симуляции полного статического Гамильтониана для компоненты троилита и учетом минорных компонент, таких как хромит, герцинит, ильменит и парамагнитная фаза γ-Fe(Ni,Co), а также с учетом компонент, соответствующих ядрам ^{57}Fe в позициях M1 и M2 в кристаллах силикатных фаз. В мессбауэровских спектрах коры плавления, в отличие от внутренней области, выявлены компоненты, соответствующие магнезиоферриту.

В результате наилучшей аппроксимации мессбауэровских спектров определены основные и минорные железосодержащие фазы, оценены относительные доли железа в каждой фазе, которые оказались отличны для разных фрагментов, а также получены отношения заселенностей позиций M1 и M2 катионами Fe^{2+} в силикатных кристаллах, которые оказались близки к аналогичным отношениям, оцененным из данных XRD. С использованием этих оценок были проведены расчеты температуры равновесного катионного упорядочения для оливина и ортопирок-

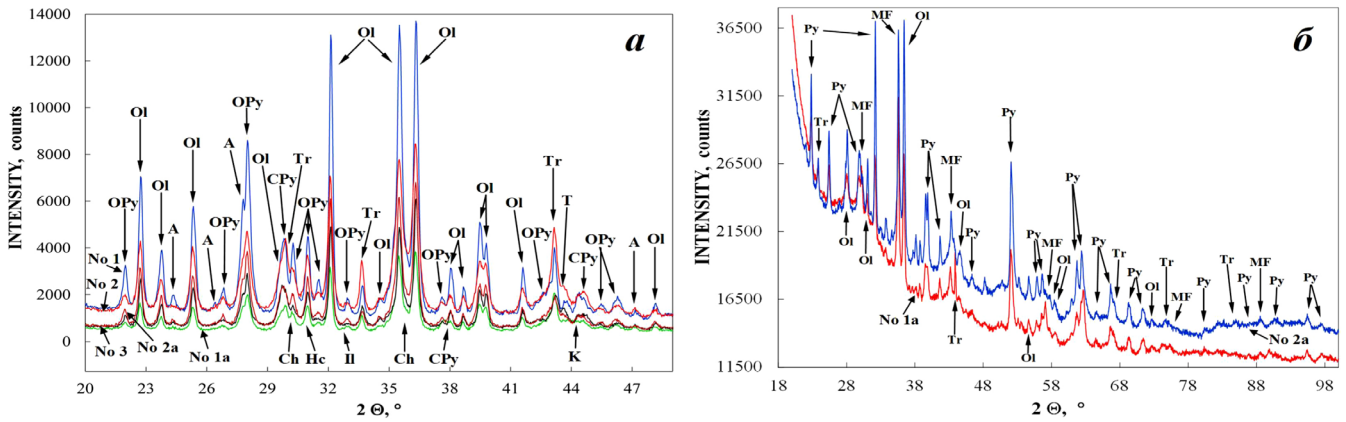


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы внутренней области (***а***) и коры плавления (***б***) фрагментов метеорита Челябинск LL5 No 1, No 1a, No 2, No 2a и No 3. **Ol** – оливин, **OPy** (**Py**) – ортопироксен, **CPy** – клинопироксен, **A** – анортит, **Tr** – троилит, **Ch** – хромит, **Hc** – герцинит, **Il** – ильменит, **K** – α-Fe(Ni,Co), **T** – γ-Fe(Ni,Co), **MF** – магнезиоферрит

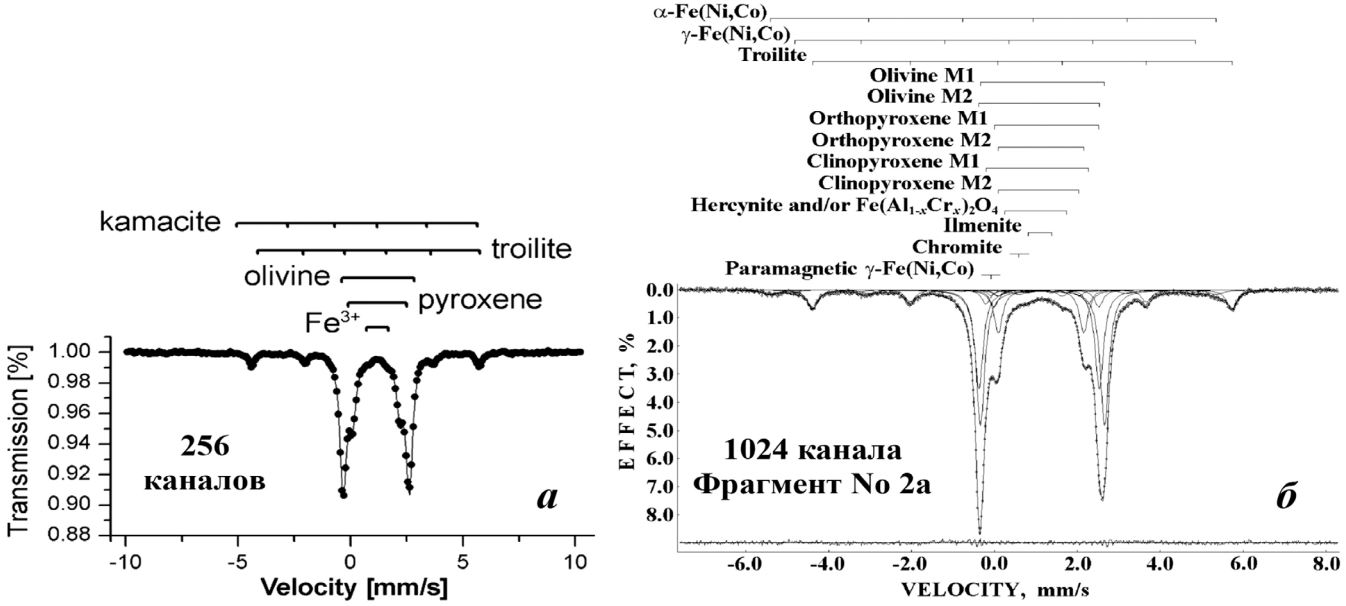


Рис. 2. Мессбауэровские спектры фрагментов метеорита Челябинск LL5, измеренные с низким (***а***) и высоким (***б***) скоростным разрешением. Указанные компоненты – результаты наилучших аппроксимаций. Дифференциальный спектр приведен снизу (***б***). T=295 K

сена. Эти температуры, полученные из результатов двух независимых методов: XRD и мессбауэровской спектроскопии, оказались сравнимы для соответствующих фаз фрагментов обыкновенного хондрита Челябинск LL5.

Сравнение мессбауэровских спектров внутренней области и коры плавления фрагментов No 1a и No 2a показало, что относительные площади компонент магнезиоферрита в коре плавления фрагмента No 1a больше, чем фрагмента No 2a, хотя внутренняя область фрагмента No 1a содержит меньшую суммарную долю силикатных фаз, чем фрагмент No 2a. Это может свидетельствовать о меньшем времени пролета в атмосфере фрагмента No 2a, чем фрагмента No 1a, и о его более глубоком расположении в метеороиде.

Проведено сравнение параметров сверхтонкой структуры ядер ^{57}Fe для одинаковых фаз как для разных фрагментов метеорита Челябинск LL5, так и для других обыкновенных хондритов. Показано как сходство параметров, так и их различие, которое может свидетельствовать об отличиях в локальном микроокружении ядер ^{57}Fe в одинаковых фазах разных метеоритов.

Данная работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № FEUZ-2023-0013, М.И.О., А.А.М.,

Е.В.П. и В.И.Г. поддержаны Программой развития УрФУ «Приоритет-2030».

ЛИТЕРАТУРА

1. Maksimova A.A., Chukin A.V., Oshtrakh M.I. Revealing of the minor iron-bearing phases in the Mössbauer spectra of Chelyabinsk LL5 ordinary chondrite fragment // Proceedings of the International Conference “Mössbauer Spectroscopy in Materials Science 2016”, Eds. J. Tuček, M. Miglierini, AIP Conference Proceedings. AIP Publishing, Melville, New York. 2016a. V. 1781. P. 020016.
2. Maksimova A.A., Chukin A.V., Semionkin V.A., Oshtrakh M.I. The Fe^{2+} occupancies in the silicates M1 and M2 sites in Chelyabinsk LL5 meteorite determined using XRD and Mössbauer spectroscopy // Bull. Rus. Acad. Sci.: Phys. 2017. V. 81. P. 845–849.
3. Maksimova A.A., Klencsár Z., Oshtrakh M.I., Petrova E.V., Grokhovsky V.I., Kuzmann E., Homonnay Z., Semionkin V.A. Mössbauer parameters of ordinary chondrites influenced by the fit accuracy of the troilite component: An example of Chelyabinsk LL5 meteorite // Hyperfine Interact. 2016b. V. 237. P. 33.
4. Maksimova A.A., Oshtrakh M.I. Applications of Mössbauer spectroscopy in meteoritical and planetary science, Part I: undifferentiated meteorites // Minerals. 2021. V. 11. P. 612.
5. Maksimova A.A., Oshtrakh M.I., Klencsár Z., Petrova E.V., Grokhovsky V.I., Kuzmann E., Z., Semionkin V.A. A Comparative study of troilite in bulk ordinary chondrites Farmington L5, Tsarev L5 and Chelyabinsk LL5 using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution // J. Mol. Struct. 2014a. V. 1073. P 196–201.
6. Maksimova A.A., Oshtrakh M.I., Petrova E.V., Grokhovsky V.I., Semionkin V.A. Study of Chelyabinsk LL5 meteorite fragment with light lithology and its fusion crust using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution // Proceedings of the International Conference “Mössbauer Spectroscopy in Materials Science 2014”, Eds. J. Tuček, M. Miglierini, AIP Conference Proceedings, Melville, New York. 2014b. V. 1622. P. 24–29.
7. Maksimova A.A., Oshtrakh M.I., Petrova E.V., Grokhovsky V.I., Semionkin V.A. The ^{57}Fe hyperfine interactions in the iron bearing phases in different fragments of Chelyabinsk LL5 meteorite: a comparative study using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution // Hyperfine Interact. 2015. V. 230. P. 79–87.
8. Oshtrakh M.I., Maksimova A.A., Chukin A.V., Petrova E.V., Jenniskens P., Kuzmann E., Grokhovsky V.I., Homonnay Z., Semionkin V.A. Variability of Chelyabinsk meteoroid stones studied by Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction // Spectrochim. Acta, Part A: Molec. and Biomolec. Spectroscopy. 2019. V. 219. P. 206–224.
9. Oshtrakh M.I., Maksimova A.A., Klencsár Z., Petrova E.V., Grokhovsky V.I., Kuzmann E., Homonnay Z., Semionkin V.A. Study of Chelyabinsk LL5 meteorite fragments with different lithology using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2016. V. 308. P. 1103–1111.
10. Oshtrakh M.I., Petrova E.V., Grokhovsky V.I., Semionkin V.A. Characterization of a Chelyabinsk LL5 meteorite fragment using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution // Hyperfine Interact. 2014. V. 226. P. 559–564.
11. Szlachta K., Woźniak M., Gałązka-Friedman J. Mössbauer comparative studies of the Sołtmany (L6), Chelyabinsk (LL5) and Grzempach (H5) meteorites // Acta Soc. Metheor. Pol. 2014. V. 5. P. 115–120.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ВЕЩЕСТВА МЕТЕОРИТА ЧЕЛЯБИНСК LL5 СВЕТЛОЙ ЛИТОЛОГИИ В ТЕМНУЮ

Петрова Е.В., Гроховский В.И.

Физико-технологический институт, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия, evgeniya.petrova@urfu.ru

Обзор. За 10 лет со дня события 15 февраля 2013 г. международное метеоритное сообщество опубликовало более 400 работ по всестороннему анализу этого явления, основные знания о веществе суммированы в ключевых публикациях [Popova et al., 2013; Galimov et al., 2013; Kohout et al., 2014; Badyukov et al., 2015; Morlok et al., 2017; Oshtrakh et al., 2016, 2019]. Помимо этого, данные детального изучения вещества как крупных, так и малых фрагментов с различной литологией позволили интерпретировать историю формирования вещества этого хондрита до его попадания в атмосферу Земли [Sharygin et al., 2015; Petrova et al., 2016; Reighter et al., 2017; Kaeter et al., 2018; Trieloff et al., 2018].

С первых дней изучение вещества обыкновенного хондрита Челябинск LL5 проводилось в лаборатории EXTRA TERRA CONSORTIUM кафедры физических методов и приборов контроля качества Физико-технологического института УрФУ. Установлено, что вещество светлой и темной литологии обыкновенного хондрита Челябинск LL5 оказалось близким по химическому и минеральному составу. В работе [Petrova et al., 2016] было предположено, что темная литология сформировалась в результате нагрева вещества светлой литологии. Проверка данного предположения была выполнена экспериментальными исследованиями вещества метеорита после теплового, ударного и радиационного воздействий в лабораторных условиях.

1. Эксперименты по термическому воздействию

Нагрев серии образцов светлой литологии в электрической вакуумной печи SNVE-9/18 до температур 700–1500 °С позволил получить спектр температурных воздействий на вещество хондрита Челябинск. Анализ микроструктуры и сравнение с природной темной литологией и ударным расплавом показал, что при нагреве до 700–900 °С основные изменения происходят в металлических кристаллах и в троилите. Тогда как при 1300–1500 °С наблюдается уже частичный переплав минералов и вторичная кристаллизация из расплава. Указанные изменения находят отражение в спектральных характеристиках вещества, что было зафиксировано экспериментально [Danilenko et al., 2019; Kruglikov et al., 2019]. Кроме того, был выполнен термический анализ, при котором зафиксирован фазовый переход в троилите. Эффекты нагрева вещества были отмечены также в градиенте химического состава шпинелей и сдвигах их рамановских пиков [Petrova et al., 2017; Danilenko et al., 2018].

2. Эксперимент по реализации ударного воздействия на вещество хондрита Челябинск

Эксперимент по нагружению сферически-сходящимися ударными волнами шара из вещества хондрита Челябинск был выполнен в ФГУП «Российский Федеральный Ядерный Центр–ВНИИТФ» им. Е.И. Забабахина (г. Снежинск). В результате воздействия в веществе светлой литологии были образованы области с веществом темной литологии (плавление троилита и металла, образование ударных жил, потемнение), смешанной литологии (плавление силикатов без плавления металла и троилита) и ударного расплава (полный переплав, перекристаллизация). Эксперимент позволил продемонстрировать ударное преобразование вещества метеорита Челябинск в результате одного события, которое могло иметь место при соударениях астероидов [Петрова и др., 2019; Grokhovsky et al., 2020; Kohout et al., 2020].

3. Облучение ионами

Эксперименты по ионной имплантации были выполнены с помощью ионного источника «Пульсар-М» в ИЭФ УрО РАН. В результате набора флюенса $5 \cdot 10^{17}$ произошло поверхностное потемнение вещества светлой литологии, отмечаемое как визуально, так и зафиксированное в спектрах отражения [Панков и др., 2020]. Данный эксперимент позволил моделировать воздействие солнечного ветра на вещество хондрита и объяснять потемнение в оптических спектрах поверхности родительских астероидов обыкновенных хондритов относительно спектров внутреннего вещества.

Таким образом, в данной работе аналоги темной литологии были получены в земных условиях экспериментальным путем из вещества светлой литологии. Анализ структуры показал, что воздействие температурой, ударом и бомбардировкой ионами приводят к потемнению вещества светлой литологии, а также вызывают различные структурные эффекты.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, научный проект, FEUZ-2023-0014.

ЛИТЕРАТУРА

1. Панков С.А., Петрова Е.В., Кругликов Н.А., Даниленко И.А., Нифонтов Р.В., Гроховский В.И., Гущина Н.В., Махинько Ф.Ф., Овчинников В.В. Изменение спектральных характеристик хондрита Челябинск после теплового и радиационного воздействия // Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2020. [Электронный ресурс]: тезисы докладов VII Международной молодежной научной конференции, посвященной 100-летию Уральского федерального университета. Екатеринбург, 18–22 мая 2020 г. С. 281–283.
2. Петрова Е.В., Гроховский В.И., Кохоут Т., Муфтахетдинова Р.Ф., Яковлев Г.А. Метеорит Челябинск после ударно-волнового эксперимента // Геохимия. 2019 Т. 64. № 8. С. 859–868.
3. 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. V. 23. P. 103–115.
4. Danilenko I.A., Petrova E.V., Yakovlev G.A., Grokhovsky V.I. Experimental Modelling of the Thermal Effect on Chelyabinsk Meteorite // Meteoritics & Planetary Science. 2019. V. 54(S2). P. A82.
5. Danilenko I.A., Petrova E.V., Zamyatin D.A., Grokhovsky V.I. Chromite crystals in experimentally heated Chelyabinsk LL5 meteorite // Meteoritics & Planetary Science. 2018. V. 53(SI). P. A50.
6. Galimov E.M., Kolotov V.P., Nazarov M.A. et al. Analytical results for the material of the Chelyabinsk meteorite // Geochem. Int. 2013. V. 51. P. 522–539.
7. Grokhovsky V.I., Muftakhetdinova R.F., Yakovlev G.A. et al. Post-impact metamorphism of the Chelyabinsk meteorite in shock experiment // Planetary and Space Science. 2020. V. 192. P. 105050.
8. Kaeter D., Ziemann M.A., Bottger U. et al. The Chelyabinsk meteorite: New insights from a comprehensive electron microscopy and Raman spectroscopy study with evidence for graphite in olivine of ordinary chondrites // Meteoritics & Planetary Science. 2018. V. 53. P. 416–432.
9. Kohout T., Gritsevich M., Grokhovsky V. et al. Mineralogy, reflectance spectra, and physical properties of the Chelyabinsk LL5 chondrite – Insight into shock-induced changes in asteroid regoliths // Icarus. 2014. V. 228. P. 78–85.
10. Kohout T., Petrova E.V., Yakovlev G.A. et al. Experimental constraints on the ordinary chondrite shock darkening caused by asteroid collisions // Astronomy and Astrophysics. 2020. V. 639. P. A146.
11. Kruglikov N.A., Danilenko I.A., Muftakhetdinova R.F., Petrova E.V., Grokhovsky V.I. Spectral Characteristics of the Meteoritic Material after the Modeling of Thermal and Shock Metamorphism // AIP Conference Proceedings. 2019. V. 2174. P. 020227.
12. Morlok A., Bischoff A., Padzek M. et al. Chelyabinsk – a rock with many different (stony) faces: An infrared study // Icarus. 2017. V. 284. P. 431–442.
13. Oshtrakh M.I., Maksimova A.A., Chukin A.V. et al. Variability of Chelyabinsk Meteoroid Stones Studied by Mössbauer Spectroscopy and X-Ray Diffraction // Spectrochim. Acta. Part A: Molec. and Biomolec. Spectroscopy. 2019. V. 219. P. 206–244.
14. Oshtrakh M.I., Maksimova A.A., Klenchar Z. et al. Study of Chelyabinsk LL5 meteorite fragments with different lithology using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution // Journal of Radioanal. and Nuclear Chemistry. 2016. V. 308. P. 1003–1111.
15. Petrova E.V., Grokhovsky V.I., Muftakhetdinova R.F. Heat Treatment of the Different Structure Zones in the Chelyabinsk Meteorite // Meteoritics & Planetary Science. 2016. V. 51(S1). P. A513.
16. Petrova E.V., Maksimova A.A., Danilenko I.A., Grokhovsky V.I. Thermal Effect on the Chelyabinsk LL5 Meteorite Texture // Meteoritics & Planetary Science. 2017. V. 52(SI). P. A269.
17. Popova O.P, Jenniskens P., Emel'yanenko V. et al. Chelyabinsk airburst, damage assessment, meteorite recovery, and characterization // Science. 2013. V. 342(6162). P. 1069–1073.
18. Righter K., Abell P., Agresti D. et al. Mineralogy, petrology, chronology, and exposure history of the Chelyabinsk meteorite and parent body // Meteoritics & Planetary Science. 2018. V. 50. P. 1790–1819.
19. Sharygin V.V., Karmanov N., Podgornykh N.M. et al. Na-Fe-Phosphate Globules in Impact Metal-Troilite Associations of Chelyabinsk Meteorite // Meteoritics & Planetary Science. 2015. V. 50. P. 5274.
20. Trieloff M., Korochantseva E.V., Buikin A.I. et al. The Chelyabinsk meteorite: Thermal history and variable shock effects recorded by the ^{40}Ar-^{39}Ar system // Meteoritics & Planetary Science. 2018. V 53. P. 343–358.

ОСОБЕННОСТИ ДИНАМИКИ РЕШЕТКИ КРИСТАЛЛА ФЕНАКИТА ИЗУМРУДНЫХ КОПЕЙ (УРАЛ): ДАННЫЕ ТЕРМОРАМАНОВСКОЙ *IN SITU* СПЕКТРОСКОПИИ И ПЕРВОПРИНЦИПНЫХ РАСЧЕТОВ

Печурин М.С.[1, 2], Панкрушина Е.А.[1], Вотяков С.Л.[1], Комлева Е.В.[3]

[1]Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург, Россия, lizaveta.94@list.ru

[2]Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

[3]Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Фенакит Be_2SiO_4, достаточно редкий минерал, имеет простую кристаллическую решетку, состоящую из каркаса вершинно-связанных тетраэдров SiO_4 и BeO_4; в составе комплексных бериллиевых руд является перспективным источником получения бериллия; минерал и его синтетические аналоги, характеризующиеся высокой радиационной и термической стойкостью, имеют широкий спектр применения – от ювелирного дела до электроники. Известно большое число публикаций, посвященных оптико-спектроскопическим исследованиям фенакита (см., например, [Шеин и др., 2000]), тем не менее, интерпретация его рамановского спектра спорна и сегодня. Данные по терморамановской *in situ* спектроскопии, термоиндуцированных фазовых переходах и особенностях динамики решетки и ангармонизма колебаний фенакита в литературе неизвестны.

Цель работы – терморамановские *in situ* исследования фенакита Мариинского месторождения (Уральские изумрудные копи) и *ab initio* расчеты его фононного спектра в рамках DFT.

Методы. Анализ динамики решетки минерала выполнен в диапазоне температур 83–873 К (спектрометр LabRam HR Evolution, термоприставка Linkam TSM 600, возбуждение 633 нм). Первопринципные расчеты проведены с использованием пакета программ VASP [Kresse, Hafner, 1993]; рассматриваемая структура предварительно оптимизировалась. Фононные спектры рассчитаны для центра зоны Бриллюэна (Г) в приближении обобщенного градиента электронной плотности (GGA), чего достаточно для качественного описания экспериментальных результатов.

Рамановская спектроскопия при 293 К. В рамановском спектре фенакита фиксируется 21 колебательная мода, каждая из которых, согласно [Сидоров, 2007], может быть идентифицирована как: решеточная (161, 221, 230, 279 $см^{-1}$), ν_4 (SiO_4) – 383, 444, 464, 525 $см^{-1}$, ν_2 (SiO_4) – 615, 685, 703, 777, 786, 805 $см^{-1}$, ν_1 (SiO_4) –878 $см^{-1}$, ν_3 (SiO_4) – 916, 923, 937, 950, 1020 $см^{-1}$. В этом случае структуру фенакита следует рассматривать как ортосиликатную с изолированными SiO_4-тетраэдрами. В то же время, по данным [Pilati et al., 1998], структуру фенакита можно рассматривать и как трехмерную сетку («гигантскую молекулу»), включающую атомы Be, Si и O, подобную таковой в кварце. Последнее делает невозможным разбиение колебательных мод фенакита на «внутренние» и «внешние» по отношению к SiO_4 или BeO_4-тетраэдрам.

Результаты расчета DFT. На основе структурных данных для фенакита набор фононных мод в центре зоны Бриллюэна имеет вид $\Gamma = 21A_g + 20A_u + 21^1E_g + 20^1E_u + 21^2E_g + 20^2E_u$; однако их расшифровка и интерпретация соответствующих рамановских данных остается под вопросом. По данным DFT расчета фононного спектра получено 378 фононов, часть из которых являются дважды вырожденными (^1E_g, ^1E_u, ^2E_g, ^2E_u) и полносимметричными (A_g, A_u), а часть, вероятно, обусловлены TO-LO расщеплением. На данном этапе однозначно идентифицированы моды с симметрий A_g при 214, 244, 249, 266, 285, 399, 418, 433, 466, 481, 579, 691, 714, 721, 778, 799, 817, 863, 911, 935, 996 $см^{-1}$ (рис. 1а) и A_u (далее не рассматриваются), что удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными.

По результатам визуализации колебаний кристалла моды фенакита не следует интерпретировать как колебания изолированного тетраэдра SiO_4, что предполагалось в работе [Сидоров, 2007]; более обоснованно рассматривать колебания как обширную деформацию в кристалле, которую некорректно интерпретировать как решеточное, валентное или деформационное колебание тетраэдров SiO_4 и BeO_4.

Температурные зависимости рамановских спектров. Для большинства мод наблюдается монотонный сдвиг в низкоэнергетическую область и уширение линий; фазовых переходов не зафиксировано (рис. 1б). Значения смещений и уширений колебательных мод с ростом температуры отличаются для мод разной природы. Эти различия отражают разную природу и симметрию мод, а также анизотропию коэффициента термического расширения (КТР) и различия степени

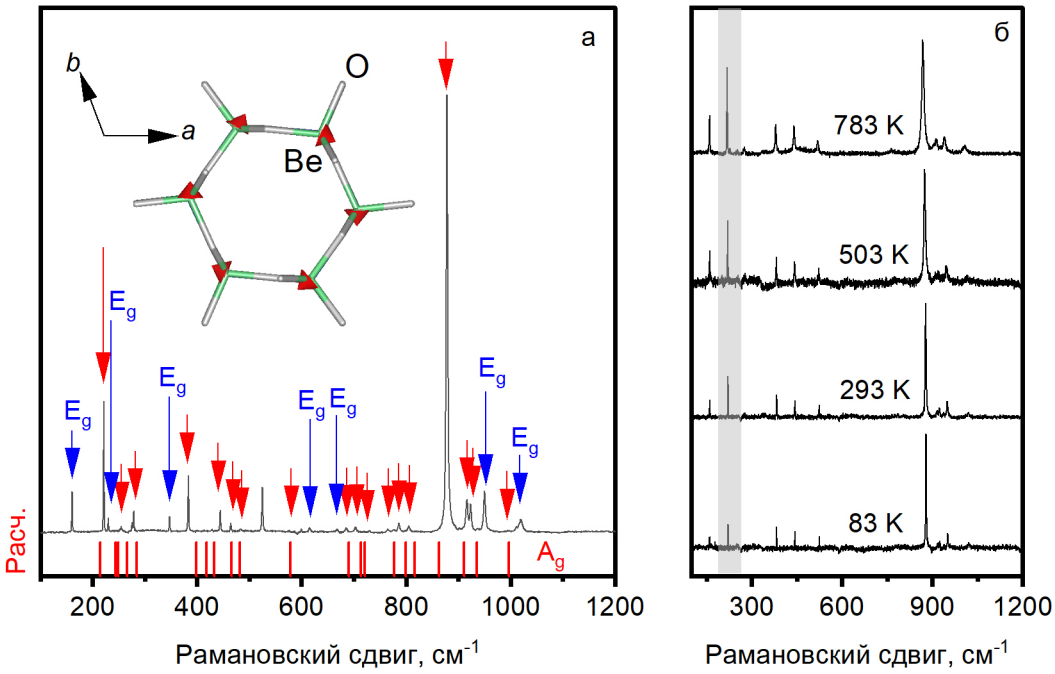


Рис. 1. Рамановские спектры фенакита при 293 (а) и при 83, 293, 503, 783 K (б). A_g – расчетный фононный спектр: красные стрелки – колебания A_g-симметрии; синие – E_g; врезка – визуализация колебаний при 214 см$^{-1}$; серая область ~221 см$^{-1}$ – мода A_g

ангармонизма колебаний. Значительным изменениям подвергается колебательная мода ~221 см$^{-1}$: ее относительная интенсивность растет с увеличением температуры (рис. 1 б).

Следует отметить, что в литературе отсутствует информация о динамике решетки фенакита при повышенных P-T-параметрах. По данным терморентгеновского анализа [Hazen, Finger, 1987] показано, что единственным значительным изменением структуры фенакита при нагревании в диапазоне 298–963 K является увеличение длин связи Be–O в тетраэдрах BeO_4 со средним коэффициентом роста ~$8\cdot10^{-6}$ K^{-1}, при этом среднее расстояние Si–O в тетраэдрах SiO_4 остается постоянным и равным 1.627 ± 0.001 Å.

Второе важное наблюдение, как было упомянуто выше, – это схожесть структур фенакита и кварца. Для последнего типичен фазовый α→β-переход смещения при 846 K за счет вращения SiO_4-тетраэдров [Berge et al., 1986]. Согласно данных DFT расчета фенакита, A_g мода 214 см$^{-1}$ (~221 см$^{-1}$ по экспериментальным данным) отождествляется преимущественно с вращением Be-O колец вокруг кристаллографической оси *c* (рис. 1а).

Согласно общим представлениям, рамановские спектры поддерживают постоянную связь между интенсивностью какой-либо моды и ориентацией соответствующей химической связи в кристалле, и следует предполагать, что для фенакита атомное вращение Be–O кольца вокруг оси *c* также может приводить к каким-либо структурным перестройкам при повышенных P-T-параметрах.

Работа выполнена в рамках г/б темы №123011800012-9. Дооснащение и комплексное развитие ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН осуществляется при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования РФ, соглашение № 075-15-2021-680.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сидоров Т.А. Спектры КРС и молекулярная структура силикатов // Журнал неорганической химии. 2007. Т. 52. № 10. С. 1688–1696.
2. Шеин И.Р. и др. Энергетическая структура и рентгеновские спектры фенакита Be_2SiO_4 // Физика твердого тела. 2008. Т. 50. №. 4. С. 594–598.
3. Berge B. et al. Inelastic neutron scattering study of quartz near the incommensurate phase transition // Ferroelectrics. 1986. V. 66(1). P. 73–84.
4. Hazen R.M., Finger L.W. High-Temperature Crystal Chemistry of Phenakite (Be_2SiO_4) and Chrysoberyl ($BeAl_2O_4$) // Physics and Chemistry of Minerals. 1987. V. 14(5). P. 426–434.
5. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals // Physical Review B. 1993. V. 48(17). P. 13115.
6. Pilati T. et al. Single-crystal vibrational spectrum of phenakite, Be_2SiO_4, and its interpretation using a transferable empirical force field // The Journal of Physical Chemistry A. 1998. V. 102(26). P. 4990–4996.

МАГНЕЗИТ ХАЛИЛОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ОРЕНБУРГСКОЙ ОБЛАСТИ

Пономарева Г.А., Комаров А.С.

Оренбургский государственный университет, Оренбург, Россия, galy.ponomareva@mail.ru

В Оренбургской области известно Халиловское месторождение магнезита. Также описаны проявления талька-магнезита (Киембаевское) и магнезита (Катралинское). Магнезит относится к классу карбонатов, семейству кальцита. Это семейство представлено значительным числом минеральных видов, многие из которых широко распространены в природе вообще и на территории Оренбургской области в частности. В западной части области в карбонатных коллекторах это, в основном, кальцит, доломит, а в восточной части (Южный Урал) – месторождения и проявления мраморов (кальцит), магнезита, сидерита, в зонах окисления колчеданных месторождений – группа малахита и другие [Геологическое…, 1997; Лядский и др., 2013; Пономарева, 2021, 2022; Горбатенко, 2022; Москалев, Пономарева, 2022].

Магнезит как полезное ископаемое представляет собой почти мономинеральную породу, состоящую в главной массе из минерала магнезита. Последний относится к тригональной сингонии и имеет химическую формулу $MgCO_3$. Теоретически магнезит состоит из 47.82 % MgO и 52.18 % CO_2, но в действительности почти постоянно в нем содержатся разные количества примесей FeO, CaO, $A1_2O_3$, SiO_2 и др. В природе магнезит встречается в кристаллическом и в «аморфном» (скрыто- или криптокристаллическом) виде (рис. 1) [Бетехтин, 2008 и др.].

Кристаллический магнезит образует зернистые, похожие на мрамор агретаты, состоящие из несколько вытянутых кристаллов размерами от долей миллиметра до 1 см и более. Цвет кристаллического магнезита обычно белый или желтоватый, а от примесей углистого вещества – от светло-серого до черного. По текстуре среди кристаллических магнезитовых пород выделяют полосчатые, радиально-лучистые и массивные. Минеральные примеси в таких породах составляют доломит, кальцит, арагонит, сидерит, пирит, халькопирит, кварц, тальк, хлорит, гидроокислы железа и углистое вещество, а также некоторые другие минералы.

Рис. 1. Магнезит метаколлоидный. Оренбургская область, Халиловское месторождение (Геологический музей кафедры геологии, геодезии и кадастра Оренбургского государственного университета)

«Аморфный» магнезит обычно имеет белый цвет и фарфоровидный облик, образует натечные гроздьевидные формы, обладает раковистым изломом. Минеральными примесями в аморфном магнезите являются опал, халцедон, кварц, арагонит, серпентин, иногда силикаты никеля и др. Примеси окрашивают магнезит в кремовые, желтоватые, бурые или серые тона [Бетехтин, 2008 и др.].

Халиловское месторождение магнезита расположено в Гайском районе Оренбургской области и связано с ультраосновным одноименным массивом. Месторождение открыто в 1857 году. Магнезит Халиловского месторождения представлен в аморфном виде. Он имеет белый цвет, фарфоровидный облик. Из-за раковистого излома куски магнезита имеют неправильный желваковидный облик. Плотность магнезита – 2.9 т/м^3, твердость 3.5–4.0 (шкала Мооса). Химический состав магнезита – $MgO+CO_2$ с основными примесями CaO и SiO_2 [Лядский и др., 2013; Каюмов, 2018; Комаров, Пономарева, 2022].

Аморфный магнезит представлен жильными, гнездовидными и штокверковыми типами магнезитовых руд. Жильные магнезиты – белые аморфные агрегаты, выполняющие линейно вытянутые трещины с ровными и зазубренными очертаниями. Размер жил по простиранию достигает нескольких метров (до 7–8 м) с падением на северо-восток и юго-запад под углами 10–30°, мощность варьируется от 4–5 до 18–23 см. Жилы прерываются, выклиниваются по простиранию. Химический состав магнезитов данного типа отличается высокими содержаниями основных компонентов (MgO – 44.5 % и CO_2 – 50.2 %) и незначительными примесями CaO до 3 % и SiO_2 до 1.4 %, содержания остальных оксидов составляют десятые и сотые доли процента.

Гнездовидные магнезиты образуются за счет скопления шаровидных агрегатов белого аморфного магнезита в сравнительно крупные тела (до 1.5–2 м) в поперечном сечении. Конфигурация гнездовидных скоплений имеет как овально-округлые очертания, при этом отмечается концентрически-скорлуповатое их строение, так и ветвисто-разноориентированные очертания с набором мелких стяжений (размером от первых сантиметров до 10–12 см). Границы магнезитов и серпентинитов четкие, различимы по цвету. Химический состав магнезитов этих текстурных разновидностей отличается повышенным содержанием кремнезема (SiO_2 до 6.6 %), что связывают с процессами опализации, которая локализуется по периферии магнезитовых стяжений в виде корочек или оторочек. Имеет место и слабая кальцитизация магнезитовых агрегатов. В среднем содержание CaO составляет 2.4 %. Повышенное значение P_2O_5 наблюдается до 0.04 % и объясняется микробиологической деятельностью магнезиально-карбонатных биоматов.

Штокверковые магнезиты получили ограниченное развитие на данном массиве (в южной части). Они представлены совокупностью множества прожилков: субпараллельных, взаимоперпендикулярных и разноориентированных. Размер штокверков варьирует от первых метров (в большинстве случаев) до 8 метров и более (редко). Сами прожилки выполнены почковидными агрегатами магнезита (2–5 см в поперечнике). Вещественный состав их характеризуется следующими особенностями – минеральная фаза представлена магнезитом на 84–88 % с примесями серпентинита (реликты), доломита, кальцита, кварца (первые проценты); химический состав показывает преобладание оксида магния (44.54 %), при п.п.п. 50.29 % [Лядский и др., 2013; Каюмов, 2018].

В промышленности магнезит используется преимущественно для изготовления огнеупорных материалов, при этом в природном виде магнезит практически не используется, а применяется в основном после предварительного обжига. При обжиге до 1000 °С магнезит теряет CO_2 и превращается в оксид магния – белую аморфную порошковую массу. При более высокой температуре обжига (до 1500–1600 °С) оксид магния переходит в спеченный магнезит – периклаз с кристаллическим строением. При температуре 2800 °С в электродуговых печах образуется плавленый периклаз, используемый при производстве огнеупоров, способных выдерживать температуры до 3000 °С. Магнезит может применяться в производстве вяжущих материалов, строительной керамики, радиотехнической керамики, обмазок сварочных электродов, изделий из каучуков и пластических масс, изделий из стекла, лакокрасочных материалов, спеченных периклазовых и периклазоизвестковых порошков, каустического магнезита, огнезащитных составов, фармацевтических препаратов. Магнезит используют и как руду на магний [Каюмов, 2018; Бетехтин, 2008 и др.].

Основное направление использования магнезитов Халиловского месторождения – производство магнезиальных вяжущих материалов. Для этого сырой магнезит дробится до фракции 0–40 мм и обжигается при температуре 650–800 °С в специальных печах с удалением углекислого газа. Затем производится помол до тонины 3000 см^2/г. После помола – упаковка в герметическую тару, так как порошок присоединяет воду очень быстро, всего за несколько минут [Каюмов, 2018; Бетехтин, 2008].

ЛИТЕРАТУРА

1. Бетехтин А.Г. Курс Минералогии: учебное пособие. М.: КДУ, 2008. 736 с.
2. Геологическое строение и нефтегазоносность Оренбургской области. Под ред. А.С. Пантелеева и Н.Ф. Козлова. Оренбург: Оренбургское книжное издательство, 1997. 272 с.
3. Горбатенко А.В. Геологическое строение Ащебутакского рудного района. Материалы IV Всероссийской научно-практической конференции «Региональные проблемы геологии, географии, техносферной и экологической безопасности». Оренбург: ОГУ, 2022. С. 321–326.
4. Комаров А.С., Пономарева Г.А. Геологическое строение Халиловского месторождения магнезита Южного Урала. Материалы IV Всероссийской научно-практической конференции «Региональные проблемы геологии, географии, техносферной и экологической безопасности». Оренбург: ОГУ, 2022. С. 344–348.
5. Лядский П.В., Кваснюк А.В., Жданов О.В., Чечулина Л.Н. и др. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1000000 (третье поколение). Серия Уральская. Лист M-40 (Оренбург) с клапаном M-41. Объяснительная записка. СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2013. 352 с.
6. Москалев В.А., Пономарева Г.А. Применение геоинформационных технологий при решении геологических задач на примере месторождений Оренбургской области. Материалы IV Всероссийской научно-практической конференции «Региональные проблемы геологии, географии, техносферной и экологической безопасности». Оренбург: ОГУ, 2022. С. 384–388.
7. Пономарева Г.А. Каменная летопись территории Оренбуржья или подземные сокровища Урала. Материалы Всероссийской научно-методической конференции «Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры». Оренбург: ОГУ, 2022. С. 2107–2111.
8. Пономарева Г.А. К вопросу рубиноносности мраморов восточного Оренбуржья (на примере образцов геологического музея Оренбургского государственного университета). Сборник статей всероссийской научно-методической конференции (с международным участием) «Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры». Оренбург: ОГУ, 2021. С. 1020–1026.

ВОЗМОЖНОСТИ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Пономарева Г.А., Пономарев А.А.

Оренбургский государственный университет, Оренбург, Россия, galy.ponomareva@mail.ru

Классические работы Гарифьянова и Козырева (1956) положили начало исследованиям парамагнитных свойств углеводородов. Так был открыт парамагнетизм нефтей [Гарифьянов, Козырев, 1956]. В 1958 г. Г.С. Гутовский с соавторами [Gutowsky et al., 1958] сообщили, что парамагнетизм нефтей концентрируется в асфальтеновой фракции. В настоящее время применение электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) для исследования нефти, битумов, асфальтенов и других видов углеводородного сырья обусловлены возможностями метода для решения ряда геологических задач [Методы…, 1985; Володин, 2015 и др.].

Наибольший интерес, по мнению авторов, представляет изучение данным методом смолисто-асфальтеновых компонентов и металлов (микрокомпонентов). Концентрация смолисто-асфальтеновых веществ в нефти невелика, но именно они во многом определяют свойства нефти. При этом подавляющая часть металлов присутствует именно в смолах и асфальтенах. Исследования содержания металлов в нефти месторождений Оренбургской области показали прямую зависимость содержания ряда металлов от плотности нефти [Пономарева, 2013, 2019; Москалев, Пономарева 2022], а плотность нефти определяется, как правило, содержанием именно смол и асфальтенов.

Интенсивная добыча углеводородного сырья приводит к уменьшению доли запасов легких и средних нефтей в общем балансе углеводородного сырья. Особенно это характерно для развитых нефтедобывающих регионов, каким и является Оренбургская область. В связи с этим на повестку дня поставлен вопрос о возможности добычи трудно извлекаемых и тяжелых, высоковязких нефтей [Грачев, 2014], которые являются таковыми вследствие обогащенности высокомолекулярной конденсированной органикой, то есть смолисто-асфальтеновыми компонентами. Вопросы происхождения таких нефтей не совсем ясны. Также как не ясен и генезис металлов в этих компонентах. Эти вопросы в настоящее время являются остро дискуссионными.

Количественные определения металлов в нефти и битумах выполнены атомно-абсорбционным (АА) анализом на АА спектрометре МГА-915 на кафедре геологии. ААС метод позволяет определять более 70 элементов и, именно, в концентрациях, типичных для металлов в нефти [Пономарева, 2019; Пономарева, Комаров, 2022; Москалев, Пономарева 2022]. Но для исследования форм нахождения металлов, органических структур, тонких особенностей их строения и состава может помочь применение ЭПР спектроскопии.

Эффективность применения комплекса методов исследования для решения задач нефтяной геологии можно иллюстрировать таким примером. Анализировались образцы нефти с ряда месторождений Бузулукской впадины, в том числе и Тананыкского месторождения. Промышленная нефтеносность месторождения выявлена в пластах $Б_2$ бобриковского горизонта и др. Основным нефтевмещающим пластом является пласт $Б_2$, представленный терригенными отложениями с залежью пластового типа, поэтому анализировался образец нефти этого пласта. Характеристика физико-химических свойств нефти пласта $Б_2$ Тананыкского месторождения приведена в таблице 1 [Геологическое…, 1997].

Физико-химические свойства нефти пласта $Б_2$ по своим характеристикам близки к высоковязким нефтям. Содержание платины в образце этой нефти, самое высокое из всех изученных – 102 мг/т. А содержание ванадия достигает 150 г/т и это в сырой нефти!

Таблица 1. Общая характеристика физико-химических свойств нефтяной пробы Тананыкского месторождения Оренбургской области, Россия

№ скв	Продуктивный горизонт, свита, возраст	Глубина, м	Плотность, г/см^3	S, %	С–А*, %	Парафины,%
Тананыкское Скв № 1538	$С_{1v}$,бобриковские, $Б_2$,терригенные	2789	0.931	2.89	27.03	4.98

Примечание. * – смолисто-асфальтеновые вещества

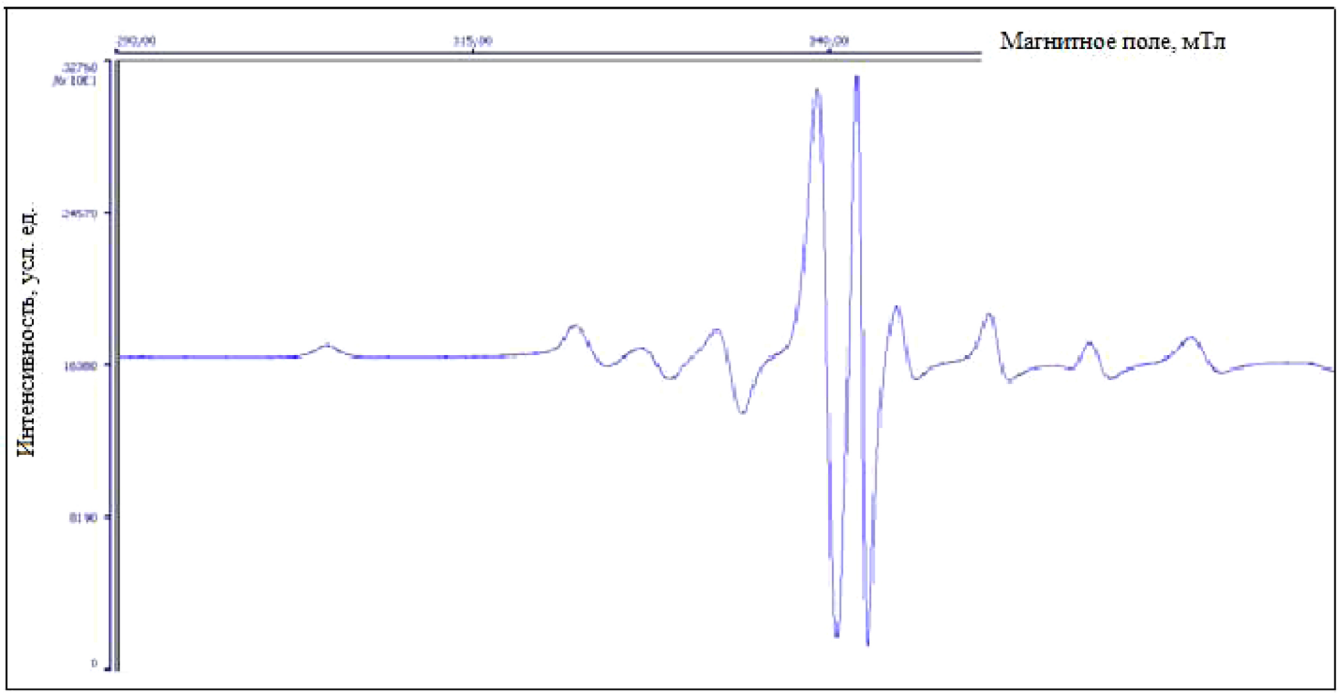


Рис. 1. ЭПР спектр образца нефти Тананыкского месторождения пласта $Б_2$. По обе стороны от сигнала свободного радикала (показан красной стрелкой) расположены сигналы от комплекса ванадила (VO^{2+})

Для разработки способов извлечения металлов необходимо, как известно, знать формы нахождения их в исходном сырье. ЭПР спектроскопия и дает ответ на этот вопрос. На рисунке 1 приведен ЭПР спектр того же образца нефти Тананыкского месторождения.

Исследование нефти выполнено на ЭПР спектрометре CMS-8400. ЭПР спектр, полученный от образца нефти Тананыкского месторождения пласта $Б_2$, состоит из линий сверхтонкой структуры ванадилов и одиночной линии свободных радикалов, характерных для асфальтенов (в центре). В случае неупорядоченного спектра ЭПР ванадилов (VO^{2+}) фиксируются 8 линий ЭПР параллельной ориентации и 8 линий ЭПР, соответственно, перпендикулярной ориентации комплекса ванадила относительно направления внешнего магнитного поля (до сигнала свободного радикала в центре и после него).

Таким образом, для указанного образца нефти решается вопрос не только количественного обнаружения ванадия (ААС), но и формы его нахождения в виде ванадил порфиринов (ЭПР). Известно, что нефть и битумы месторождений Оренбургской области обогащены ванадием, за некоторым исключением [Пономарева, Петрищев, 2023]. Большую часть ванадия во всем мире получают именно из углеводородного сырья. Его присутствие в нефти сильно осложняет процессы переработки (отравляет катализаторы и проч.), отрицательно сказывается на экологии нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих районов наряду с другими факторами [Даньшина, 2022], в то время как потребление этого металла постоянно растет. Несмотря на обилие и разнообразие месторождений металлов на Урале [Горбатенко, 2022; Комаров, Пономарева, 2022 и др.], проблема получения ванадия требуемой чистоты актуальна.

Асфальтены представляют собой высокомолекулярные соединения нефти, и от их количественного содержания зависят многие свойства нефти, в том числе и вязкость [Yen, Chilingarian ,1994]. Вязкость нефти является одной из самых главных характеристик и имеет определяющее значение при ее добыче, транспортировке и переработке. Строение асфальтенов до конца не изучено [Mullins et al., 2012]. Изучая структуру этих веществ, можно приблизиться к пониманию путей формирования конденсированной органики, способов превращения ее в более низкомолекулярные соединения, что, в свою очередь, приведет к понижению плотности и вязкости, в том числе, и трудно извлекаемой и тяжелой, высоковязкой нефти, и поможет справиться с проблемами извлечения такого сырья и переработкой тяжелых нефтяных остатков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Володин М.А. Исследование динамики сложных углеводородных систем методами высокочастотного ЭПР. Дисс… канд. физ-мат. наук. Казань, 2015. 124 с.

2. Гарифьянов Н.С., Козырев Б.М. Парамагнитный резонанс в антраците и других содержащих углерод веществах // ЖЭТФ. 1956. Т. 30 № 2. С. 272–276.
3. Геологическое строение и нефтегазоносность Оренбургской области. Баранов В.К. и др. Оренбург: Оренбург. кн. изд-во, 1997. 272 с.
4. Горбатенко А.В. Геологическое строение Ащебутакского рудного района. Материалы IV Всероссийской научно-практической конференции «Региональные проблемы геологии, географии, техносферной и экологической безопасности». Оренбург: ОГУ, 2022. С. 321–326.
5. Грачев И.Д. Высоковязкие нефти и природные битумы: проблемы и повышение эффективности разведки и разработки месторождений // Экологический вестник России. 2014. № 6. С. 22–27.
6. Даньшина А.П. Пути рационального использования попутного нефтяного газа Вахитовского месторождения Оренбургской области. Материалы IV Всероссийской научно-практической конференции «Региональные проблемы геологии, географии, техносферной и экологической безопасности». Оренбург: ОГУ, 2022. С. 331–337.
7. Комаров А.С., Пономарева Г.А., Геологическое строение Халиловского месторождения магнезита Южного Урала. Материалы IV Всероссийской научно-практической конференции «Региональные проблемы геологии, географии, техносферной и экологической безопасности». Оренбург: ОГУ, 2022. С. 344–348.
8. Методы минералогических исследований: справочник. Ред. А.И. Гинзбург. М.: Недра, 1985. 480 с.
9. Москалев В.А., Пономарева Г.А. Применение геоинформационных технологий при решении геологических задач на примере месторождений Оренбургской области. Материалы IV Всероссийской научно-практической конференции «Региональные проблемы геологии, географии, техносферной и экологической безопасности». Оренбург: ОГУ, 2022. С. 384–388.
10. Пономарева Г.А. Металлы в нефти месторождений Оренбургской области // Известия Уральского государственного горного университета. 2019. № 2(54). С. 56–62.
11. Пономарева Г.А., Петрищев В.П. Вещественный состав битума Оренбургского Приуралья // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Геология. 2023. № 1. С. 80–88.
12. Gutowsky H.S. Carbonateous free radicals in crude petroleum // J. Chem. Phys. 1958. V. 28. P. 744–745.
13. Mullins O.C. et al. Advances in asphaltene science and the Yen-Mullins model // Energy Fuels. 2012. V. 26(7). P. 3986–4003.
14. Yen T.F., Chilingarian G.V. Asphaltenes and asphalts. Amsterdam: Elsevier Science Ltd., 1994. 458 p.

ТИНАКСИТ В ЧАРОИТОВЫХ ПОРОДАХ И КАРБОНАТИТАХ МУРУНСКОГО МАССИВА (АЛДАНСКИЙ ЩИТ)

Радомская Т.А.[1], Гавриленко В.В.[1, 2], Канева Е.В.[1], Шендрик Р.Ю.[1], Белозерова О.Ю.[1], Митичкин М.А.[1]

[1]Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, Россия,
taniaojigova@mail.ru, kev604@mail.ru, r.shendrik@gmail.com, obel@igc.irk.ru
[2]Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Россия,
verf61@yandex.ru

Тинаксит – $K_2Na(Ca,Mn^{2+})_2TiO[Si_7O_{18}(OH)]$ – редкий Ti-Na-K-Ca-силикат, содержащий гидроксильную группу, с лентами кремнекислородных тетраэдров в структуре. Это первый из новых минералов, обнаруженных на Мурунском массиве [Рогов и др., 1965]. Название минерала отражает его химический состав – титан (Ti), натрий (Na), калий (K) и кремний (Si). По данным И.В. Рождественской с соавторами тинаксит изоструктурен токкоиту [Rozhdestvenskaya et al., 1989]. Минерал также был обнаружен в пегматитах апатитового месторождения Расвумчорр (Хибинский массив, Кольский полуостров) [Соколова и др., 1975].

Тинаксит распространён в чароитовых породах Мурунского массива на участках Старый, Грозовый, Магистральный [Конев и др., 1996]. В отличие от чароита, минерал редко образует мономинеральные скопления, однако, он встречается в кальцитовых и баритокальцитовых карбонатитах, а также в метасоматитах (микроклинитах), развитых вокруг чароитовых пород в широком ореоле, измеряемом сотнями метров [Конев и др., 1996]. Содержание тинаксита в породах изменяется от акцессорных количеств до мономинеральных скоплений. Минерал образует длиннопризматические уплощённые кристаллы от нескольких миллиметров до 20 см в длину и до 1 см в поперечнике. Часто кристаллы тинаксита встречаются виде радиально-лучистых агрегатов от 1 мм до 30 см в диаметре. Цвет минерала варьирует от почти бесцветного, слабо-желтоватого, оранжевого до ярко-коричневого. Природа окраски тинаксита и токкоита из Мурунского массива была выявлена Е.В. Каневой и Р.Ю. Шендриком в 2022 году и обусловлена наличием в кристаллической структуре минералов небольшого содержания примесей Fe^{3+} и Mn^{2+} [Kaneva, Shendrik, 2022]. Значения возраста кристаллизации тинаксита и токкоита в чароитовых породах Мурунского массива близки и составляют 135.93±0.49 Ma и 135.86±0.43 Ma ($^{40}Ar/^{39}Ar$ метод), соответственно [Ivanov et al., 2018]. Несмотря на относительную распространённость тинаксита в породах Мурунского массива, в литературе встречается довольно ограниченное число исследований химического состава этого минерала. Парагенетические взаимоотношения тинаксита с другими минералами в подобных работах рассматриваются редко, а зависимость химического состава минерала от типа вмещающей его породы никогда не анализировалась. В настоящей работе по результатам электронно-зондового и энергодисперсионного микроанализа приведены и сопоставлены данные химического состава тинаксита из различных пород массива (табл. 1, 2; ан. 1–3). Петрографическим методом исследованы морфогенетические особенности агрегатов тинаксита и изучены его парагенетические ассоциации.

Образец МРН-4-22 представляет собой полированную пластину 11×11 см при толщине 1.5 см, сложенный (в об. %): эгирином (30), тинакситом (15), токкоитом (10), баритокальцитом (30), чароитом (10), микроклином (2), кварцем (2). В незначительных количествах в образце присутствуют калиевый магнезиоарфедсонит, олёкминскит, витерит, стронциевый фторапатит, флюорит, Ba-торостенструпин, дэлиит, сульфиды меди и свинца, Cu-джерфишерит, мурунскит, нукундамит, самородная медь. Визуальное наблюдение взаимоотношений минералов в образце позволяет выделить кварц-микроклин-эгирин-чароитовый парагенезис и чароит-токкоит-тинаксит-карбонатитовый. Радиально-лучистые агрегаты тинаксита и токкоита расположены вдоль эндоконтакта карбонатита. В шлифе тинаксит и токкоит наблюдаются в виде идиоморфных и гипидиоморных удлинённых пластинчатых кристаллов, образующих радиально-лучистые агрегаты среди карбонатных минералов. Благодаря существенной разнице интерференционной окраски минералов в некоторых кристаллах наблюдаются резкие переходы от токкоита к тинакситу. Оба минерала в шлифе практически бесцветны, токкоит имеет серый оттенок, в то время как у тинаксита отмечается желтый оттенок и незначительный плеохроизм. Карбонатные минералы и чароит ксеноморфны по отношению к токкоиту и тинакситу.

Образец МРН-11б представляет собой штуфную пробу 13×7×4 см, сложенную преимущественно ба-

Таблица 1. Химический состав тинаксита в различных типах пород Мурунского массива

Индекс	**МРН-4-22**	**МРН-11б**	**МРН-53-5**	**Микро-клиновый метасоматит**	**?**	**?**	**?**
Порода	**Карбонатит**	**Контакт чароит-тинакситовой породы с карбонатитом**	**Чароитсо-держащая порода**				
Ссылка	**Данная работа**			**[Рогов и др., 1965]**	**[Конев и др., 1996]**	**[Lacalamita et al., 2017]**	
Среднее	**14**	**6**	**12**	**1**	**1**	**1**	**1**
№	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**
SiO_2	53.94	55.66	57.17	55.82	56.81	54.3	54.6
TiO_2	7.33	9.07	8.50	10.12	9.71	8.2	9.6
Fe_2O_3	1.73*	1.24*	-	0.91	-	-	-
FeO	-	-	1.04	0.92	0.77	1.32	1.1
MnO	1.15	0.68	0.77	0.40	0.68	0.91	1.1
MgO	0.50	0.24	0.14	0.04	0.17	0.43	0.23
CaO	14.75	13.74	13.94	14.20	13.51	14.5	12.2
Na_2O	3.11	3.45	3.80	4.30	4.04	3.41	3.9
K_2O	12.19	12.41	12.40	12.55	12.31	12.09	11.8
BaO	-	0.06	0.06	-	0.07	-	-
SrO	0.11	0.10	0.01	-	0.26	-	-
Nb_2O_5	1.11	0.16	0.67	-	-	-	-
V_2O_3	-	0.13	0.06	-	-	-	-
ZrO_2	-	0.06	0.11	-	-	-	-
F	0.06	0.07	0.07	-	-	-	-
Total	**95.81**	**96.95**	**98.74**	**99.26**	**98.33**	**95.16**	**95.03†**
H_2O	4.19**	3.05**	1.26**	1.20	1.28	1.34	1.45
$-O=F_2$	-0.03	-0.03	-0.03	-	-	-	-
Сумма	**99.97**	**99.97**	**99.97**	**100.46**	**99.61**	**96.50**	**96.48**

Примечание. - – элемент не обнаружен, * – Fe_2O_3 рассчитано по недостатку заряда, ** – количество H_2O рассчитано по стехиометрии, † – в сумму включена примесь Dy_2O_3 в количестве 0.5 мас. %.

Таблица 2. Эмпирические формулы тинаксита, рассчитанные на 13 катионов

№	**Тинаксит $K_2Na(Ca,Mn^{2+})_2TiO[Si_7O_{18}(OH)]$**
1	$K_{2.01}(Na_{0.78}Ca_{0.22})_{\sum 1.00}(Ca_{1.83}Mn^{2+}_{0.13}Mg_{0.10}Sr_{0.01})_{\sum 2.07}(Ti_{0.71}Nb_{0.06}Fe^{3+}_{0.17})_{\sum 0.94}O[Si_{6.98}O_{18}(OH_{0.97}F_{0.03})]$
2	$K_{2.02}(Na_{0.85}Ca_{0.02})_{\sum 0.87}(Ca_{1.86}Mn^{2+}_{0.07}Mg_{0.05}Sr_{0.01}V_{0.01})_{\sum 2.00}(Ti_{0.87}Nb_{0.01}Fe^{3+}_{0.12})_{\sum 1.00}O[Si_{7.10}O_{18}(OH_{0.97}F_{0.03})]$
3	$K_{1.98}(Na_{0.92}Ca_{0.08})_{\sum 1.00}(Ca_{1.79}Fe^{2+}_{0.11}Mn^{2+}_{0.08}Mg_{0.05})_{\sum 2.03}(Ti_{0.80}Nb_{0.04}Zr_{0.01})_{\sum 0.95}O[Si_{7.16}O_{18}(OH_{0.97}F_{0.03})]$

Примечание. № соответствуют № химических анализов тинаксита в таблице 1.

рий-стронциевым карбонатитом лимонно-жёлтого цвета. В образце отмечается контакт карбонатита и чароит-тинакситовой породы. Карбонатит состоит из закономерных сростков карбонатов и сульфатов (в об. %): баритокальцита (79), олёкминскита (10) и барита (1). Также в карбонатите встречаются графические выделения кварца вытянутой и червеобразной формы (10 об. %), единичные кристаллы синевато-серого магнезиоарфедсонита и сростки кристаллов тёмно-зелёного эгирина. Иногда сростки эгирина имеют шарообразную форму. Чароит-тинакситовая порода состоит из тинаксита (80 об. %), чароита (15 об. %), микроклина (5 об. %), единичных идиоморфных тетрагональных призматических коричневых кристаллов Ba-торостенструпина и агрегатов сульфидов меди (халькопирит, борнит, ковеллин, дигенит). Кристаллы тинаксита вытянуты вдоль контакта с карбонатитом. Интерстициальное пространство между кристаллами

заполнено карбонатным веществом и микроклином, а на удалении от контакта – чароитом.

Образец МРН-53-5 (Иркутский участок) представляет собой линзовидный обломок 10×6×3.5 см, сложенный (в об. %): эгирином (25), тинакситом (15), федоритом (10), микроклином (2), кварцем (33), чароитом (15). В незначительных количествах в образце присутствует стисиит, галенит и самородная медь. Тинаксит представлен светло-коричневыми со стеклянным блеском вытянутыми идиоморфными и гипидиоморфными призматическими уплощёнными кристаллами размером до 0.3×15 мм. Кристаллы собраны в сноповидные агрегаты до 15 мм в длину. Кристаллы тинаксита ксеноморфны по отношению к кристаллам эгирина, но идиоморфны относительно других минералов в образце.

Химический состав тинаксита по главным компонентам довольно постоянен и изменяется в незначительных пределах (см. табл. 1 и 2). Отмечается бóльший недостаток в сумме компонентов в тинаксите, ассоциирующим с карбонатитами, что может указывать на бóльшее содержание гидроксильной группы в минерале. В качестве постоянных примесей в минерал входят железо, марганец и магний. Причём содержания магния и железа ниже в тинаксите из чароит-содержащей породы. Из спорадических примесей в минерале стоит отметить ниобий, стронций, цирконий. Количество стронция больше в тинаксите, ассоциирующим с карбонатитами, а цирконий встречается только в тинаксите из чароит-содержащей породы. В тинаксите из микроклинового метасоматита отмечаются более высокие содержания натрия и титана, чем в тинаксите, ассоциирующих с карбонатитами и чароит-содержащими породами.

Таким образом, в работе рассмотрены различные минеральные ассоциации редкого минерала тинаксита и показано, что примеси в химическом составе минерала могут отражать его парагенезис.

ЛИТЕРАТУРА

1. Конев А.А., Воробьев Е.И., Лазебник К.А. Минералогия Мурунского щелочного массива. Новосибирск: изд-во НИЦ ОИГГМ, 1996. 221 с.
2. Рогов Ю.Г., Рогова В.П., Воронков А.А., Молева В.А. Тинаксит $NaK_2Ca_2TiSiO_{19}(OH)$ – новый минерал // Докл. АН СССР. 1965. Т. 162. № 3. С. 658–661.
3. Соколова М.Н., Забавникова Н.И., Яковлевская Т.А., Рудницкая Е.С. Тинаксит из пегматитов апатитового месторождения Расвумчорр (Хибинский массив) // Записки российского минералогического общества. 1975. Т. 104(8), С. 39–43.
4. Ivanov A.V., Vladykin N.V., Demonterova E.I., Gorovoy V.A., Dokuchits E.Y. $^{40}Ar/^{39}Ar$ geochronology of the Malyy (Little) Murun Massif, Aldan Shield of the Siberian Craton: a simple story for an intricate igneous complex // Minerals. 2018. V. 602. P. 1–21.
5. Kaneva E., Shendrik R. Tinaksite and Tokkoite: X-ray Powder Diffraction, Optical, and Vibrational Properties // Crystals. 2022. V. 12. P. 377.
6. Lacalamita M., Mesto E., Kaneva E., Scordari F., Pedrazzi G., Vladykin N., Schingaro E. Structure refinement and crystal chemistry of tokkoite and tinaksite from the Murun massif (Russia) // Miner. Mag. 2017. V. 81. P. 251–272.
7. Rozhdestvenskaya I.V., Nikishova L.V., Lazebnik Yu.D., Lazebnik K.A. The crystal structure of tokkoite and its relation to the structure of tinaksite // Zeitschrift fur Kristallographie. 1989. V. 189. P. 195–204.

ОСОБЕННОСТИ ПРОБОПОДГОТОВКИ ДЛЯ ИСП-МС ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО И ИЗОТОПНОГО СОСТАВА СТРОНЦИЯ В РОССИЙСКИХ ВИНАХ

Рыбакова А.Д.[1, 2], Окунева Т.Г.[1], Киселева Д.В.[1, 2], Шагалов Е.С.[1, 3]

[1]Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург, Россия
[2]УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия, rubakova170@gmail.com
[3]Уральский государственный горный университет, Екатеринбург, Россия

Введение. Установление подлинности вина и его географического происхождения является одной из самых сложных задач аналитической химии вина [Khalafyan et al., 2019]. Существуют единые параметры оценки качества вин, которых не всегда достаточно для определения соответствия товара его маркировке. Для установления подлинности и региональной принадлежности вин используются подходы, основанные на определении микроэлементного и изотопного состава (например, [Cellier et al., 2021; Durante et al., 2015; Khalafyan et al., 2019]. Изотопный анализ стронция широко используется для отслеживания происхождения пищевых продуктов и выявления контрафактной продукции, в частности вин. Так как изотопное отношение стронция $^{87}Sr/^{86}Sr$ переходит из почвы в растения практически без фракционирования, то по изотопной метке стронция можно соотнести продукцию (вино) с местом произрастания винограда.

Для определения исследуемого показателя зачастую требуется предварительная подготовка образца, проводимая с целью избежания какого-либо влияния матрицы на результаты измерений. В настоящий момент широко используются несколько способов предварительной подготовки винных образцов к дальнейшим определениям элементного и изотопного состава стронция [Cellier et al., 2021; Durante et al., 2015]. Этими методами являются: открытое кислотное озоление при комнатной температуре и при нагревании на плитке до 80–100 °С, растворение в закрытых сосудах с использованием СВЧ минерализаторов или автоклавов при высокой температуре 120–200 °С и давлении 600–10000 кПа с последующим выпариванием досуха и растворением сухого остатка в концентрированной азотной или соляной кислоте.

Методы разложения под действием микроволн нашли широкое применение для предварительной обработки различных образцов, так как данный метод позволяет одновременно обрабатывать большое количество образцов, при этом уменьшая загрязнение и потери летучих аналитов. Однако в случае использования для пробоподготовки винных образцов данный метод имеет существенный недостаток. При нагревании азотная кислота может быстро окислять этанол с образованием двуокиси углерода, оксидов азота и воды, что приводит к увеличению газа в реакционном сосуде и, соответственно, к резкому повышению давления. Из-за возрастающей скорости процесса реакция может иметь взрывоопасный характер. Для решения этой проблемы предложено вначале проводить удаление спиртовой фракции, но это достаточно трудоемкий процесс.

Открытое разложение с применением азотной кислоты позволяет работать в более безопасных условиях, при этом также возможно проведение пробоподготовки большого количества образцов.

Цель работы заключалась в выборе оптимального метода пробоподготовки вина, обеспечивающего простоту, экспрессность, минимизацию загрязнений и точность измерений изотопных отношений стронция.

Материалы и методы. Для эксперимента было взяты три марки вина – Lambrusco dolce bianco (игристое белое полусладкое, регион Эмилия-Романья, Италия), Ай-Петри Бастардо (сухое красное, Крым, Россия) и Массандра Каберне (сухое красное, Крым, Россия).

Пробоподготовка и анализ проведены в блоке чистых помещений Института геологии и геохимии УрО РАН. Для всех образцов вина проводилась предварительная дегазация в ультразвуковой ванне. Пробоподготовка образцов вина проводилась пятью различными методами в двух параллелях.

Первый метод заключался в разбавлении аликвоты образца вина (1 мл) ультрачистой водой до 15 мл.

Второй и третий метод похожи по своей сути. Во втором методе к аликвоте (6 мл) добавляют 6 мл концентрированной HNO_3 (70.76%), оставляют при комнатной температуре на 12 часов и далее нагревают при 80–100 °С в течение 5–6 часов. Затем добавляют 6 мл H_2O_2 (30%) и после прекращения бурного выделения газа выпаривают до сухого остатка. В третьем методе после добавления 6 мл концентрированной HNO_3 к 6 мл аликвоты пробы также выдерживают при комнатной температуре 12 часов, но без последующего нагревания. Остальные этапы аналогичны этапам второго метода.

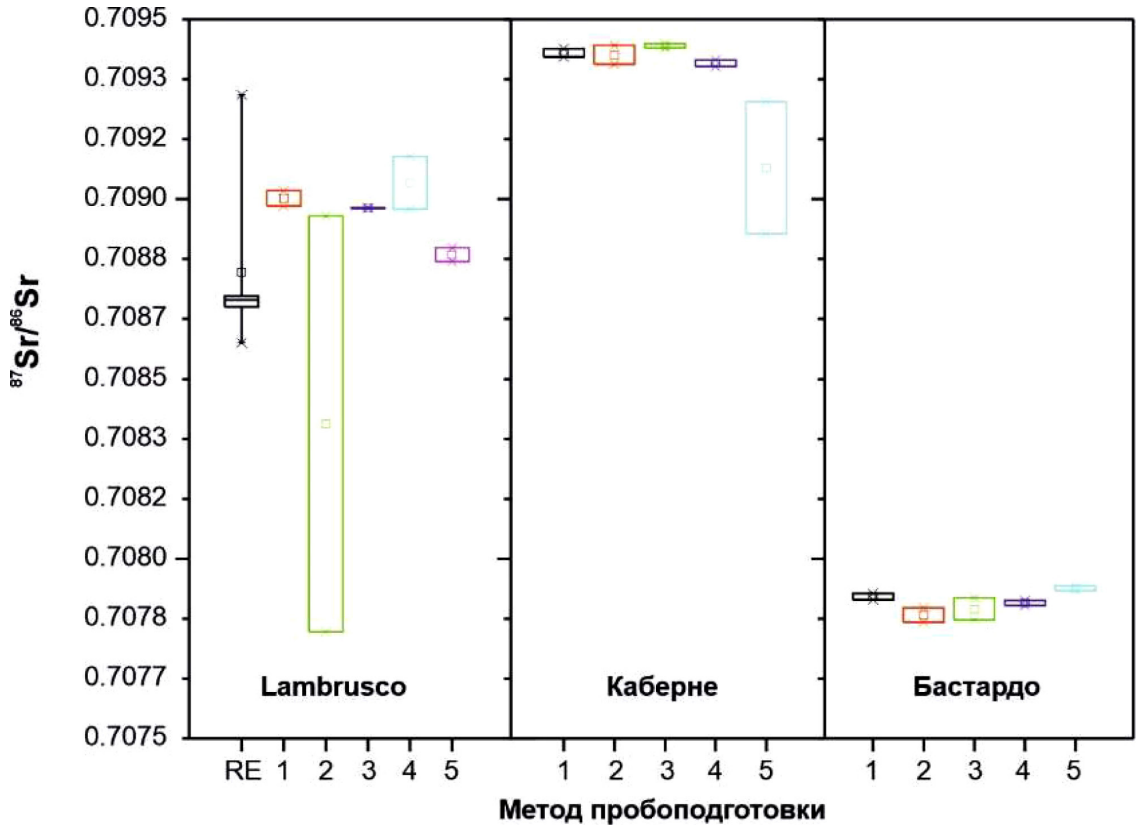


Рис. 1. Диаграмма размаха для $^{87}Sr/^{86}Sr$, полученных при пробоподготовке методами 1–5, для трех марок вина (Ламбруско, Каберне, Бастардо). RE – $^{87}Sr/^{86}Sr$ в винах Ламбруско из региона Эмилия-Романья (Италия) согласно [Durante et al., 2015]

В четвертом методе брали аликвоту 6 мл, выпаривали до сухого остатка, добавляли 3 мл концентрированной HNO_3, затем 1 мл H_2O_2 (30%) и оставляли на 12 часов при комнатной температуре, затем выпаривали.

Пятый метод (микроволновое разложение в СВЧ-минерализаторе): аликвоту 6 мл выпаривают до влажных солей, добавляют 1 мл H_2O и 1 мл HNO_3 (70.76%) и выдерживают при комнатной температуре 12 ч. После завершения газовыделения ставят на водяную баню на 1.5 ч, добавляют 0.1 мл H_2O_2 (30%) и 1 мл HNO_3, выдерживают на водяной бане в течение 1 часа, добавляют 2 мл H_2O, проводят микроволновое разложение в течение 35 минут при давлении 600 кПа и температуре 120 °C.

Полученные сухие остатки растворены в 635 мкл концентрированной HNO_3, добавлено 150 мкл раствора индия с концентрацией 10 мг/л (элемент внутреннего стандарта), после чего пробы доведены ультрачистой водой до 15 мл и отцентрифугированы.

После микроэлементного ИСП-МС анализа (квадрупольный ИСП-МС NexION 300S) раствор выпаривали до сухого остатка на плитке при 120 °C, осадок растворяли в 0.5 мл 7М HNO_3, помещали в микропробирки Eppendorf и центрифугировали при 6000 об/мин в течение 15 мин в лабораторной центрифуге EBA 21 (Hettich) и проводили хроматографическое выделение стронция на смоле SR (Triskem, Франция), пре-кондиционированной в 5 мл 7М HNO_3 по одностадийной схеме.

Измерения изотопного состава стронция проведены на многоколлекторном ИСП-МС Neptune Plus. Для коррекции масс-дискриминации при определении изотопного отношения стронция использовали комбинацию брекетинга («взятия в вилку») и нормализации по экспоненциальному закону $^{88}Sr/^{86}Sr = 8.375209$ с использованием изотопного стандарта NIST SRM 987. Неопределенность в условиях внутрилабораторной воспроизводимости (2σ) для NIST SRM-987 составила ± 0.003 %.

Результаты и обсуждение. На рис. 1 приведены изотопные отношения $^{87}Sr/^{86}Sr$ в исследованных образцах вина, пробоподготовка которых проводилась пятью различными методами. Наибольшее содержание стронция определено в тех образцах вина, которые были подготовлены методами 3 и 4. Наиболее близкие результаты измерений изотопного отношения $^{87}Sr/^{86}Sr$ мы видим для образцов, подготовка которых велась методами 1, 3 и 4 (рис. 1). Для сравнения использованы результаты изотопного анализа вин Ламбруско из

региона Эмилия-Романья (RE) [Durante et al., 2015]. Для дальнейшей пробоподготовки вин было решено использовать метод 4, так как он быстрее, проще, с меньшим расходом реагентов и с меньшим уровнем холостого (контрольного) опыта.

На диаграмме вина четко дискриминируются по отношению $^{87}Sr/^{86}Sr$:

~0.7094 для Каберне, в целом характерное для юго-юго-восточного побережья горной части Крыма, сложенного древними позднетриасово-раннеюрскими отложениями, представленными песчано-глинистым флишем и глинами с сидеритами и средне-позднеюрскими глинистыми породами и известняками;

~0.7078 для Бастардо, для которого можно предположить происхождение из юго-восточной равнинной части Крыма, в междуречье Качи и Альмы, сложенных более молодыми аллювиальными, делювиальными и пролювиальными песчано-глинисто-галечными и песчаными отложениями плиоцен-нижнечетвертичного возраста и четвертичными пойменными отложениями;

промежуточное 0.7088–0.7092 для Ламбруско, обусловленное, вероятно, геохимическими особенностями долины реки По (Италия).

Выводы. В ходе проделанной работы выбран оптимальный метод пробоподготовки образцов вина к микроэлементному и изотопному анализу стронция, обеспечивающий простоту, экспрессность, минимизацию загрязнений и точность измерений. На примере российских вин (Крым) показана перспективность установления их географического происхождения на основе изотопного отношения стронция $^{87}Sr/^{86}Sr$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cellier R., Berail S., Barre J. et al. Analytical strategies for Sr and Pb isotopic signatures by MC-ICP-MS applied to the authentication of Champagne and other sparkling wines // Talanta. 2021. V. 234. P. 122433.
2. Durante C., Baschieri C., Bertacchini L. et al. An analytical approach to Sr isotope ratio determination in Lambrusco wines for geographical traceability purposes // Food Chemistry. 2015. V. 173. P. 557–563.
3. Khalafyan A.A., Temerdashev Z.A., Kaunova A.A. et al. Determination of the Wine Variety and Geographical Origin of White Wines Using Neural Network Technologies // J. Anal. Chem. 2019. V. 74. P. 617–624.

ДИНАМИЧЕСКОЕ ОРИЕНТАЦИОННОЕ РАЗУПОРЯДОЧЕНИЕ АНИОННЫХ ГРУПП В КАРБОНАТАХ, НИТРАТАХ И БОРАТАХ

Сагатов Н.Е.[1, 2], Гаврюшкин П.Н.[1, 2], Банаев М.В.[1, 2], Сагатова Д.Н.[1, 2]

[1]Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия, sagatinho23@gmail.com
[2]Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия

Ориентационное разупорядочение (беспорядок) – обычное явление для молекулярных и органических кристаллов. Часто в фазах, обнаруживаемых при охлаждении ниже точки плавления, разупорядочение носит динамический характер, когда молекулы или молекулярные ионы совершают непрерывное вращательное движение или скачкообразные повороты между четко определенным набором различных ориентировок. Ориентационный беспорядок может приводить к аномальным свойствам материалов, таким как обратимая аморфизация под давлением и колоссальным барокалорическим эффектам [Sakuntala et al., 1998; Li et al., 2019]. По этой причине понимание ориентационного беспорядка в материалах играет важную роль в понимании и настройке таких свойств материалов.

Динамическое ориентационное разупорядочение также довольно широко распространено в неорганических соединениях с жесткими треугольными анионными группами, таких как карбонаты и нитраты. Например, можно отметить нитраты $NaNO_3$ [Payne et al., 1997; Antao et al., 2008], KNO_3 [Nimmo and Lucas, 1976; Lu and Hardy, 1991], $AgNO_3$ [Fraser et al., 1977; Liu et al., 2002] и карбонаты щелочноземельных металлов $CaCO_3$ [Dove and Powell, 1989; Ishizawa, 2014; Gavryushkin et al., 2020], $SrCO_3$ [Chang, 1965] и $BaCO_3$ [Chang, 1965]. Для перечисленных соединений переход в динамически разупорядоченное состояние осуществляется при высоких температурах, обычно близких к температуре плавления или разложения. Типичным примером является кальцит $CaCO_3$, в структуре которого свободное вращение групп $[CO_3]$ вокруг оси третьего порядка начинается при 1200 K в атмосфере CO_2 непосредственно перед разложением [Dove and Powell, 1989].

Несмотря на структурное сходство карбонатов и ортоборатов, динамическое разупорядочение $[BO_3]$ групп до сих пор не было обнаружено. В то же время известны структуры со статическим беспорядком $[BO_3]$ групп. Как было ранее предположено [Bubnova and Filatov, 2013], наблюдаемый статический беспорядок может быть результатом закалки высокотемпературных модификаций с динамическим разупорядочением изолированных $[BO_3]$ групп. Так, с помощью метода молекулярной динамики в рамках теории функционала плотности, нами был найден первый пример динамического разупорядочения $[BO_3]$ групп на примере $Ba_3(BO_3)_2$ [Sagatov et al., 2022]. Было показано, что статический ориентационный беспорядок $[BO_3]$ групп в данном борате – это следствие закалки динамически разупорядоченной высокотемпературной модификации. На данный момент нами также был найден еще один борат с динамическим ориентационным беспорядком, $LiBa_{12}(BO_3)_7F_4$. Установлено, что температура перехода порядок-беспорядок равна ~700 K.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00312, https://rscf.ru/project/23-23-00312/.

ЛИТЕРАТУРА

1. Antao S.M., Hassan I., Mulder W.H., Lee P.L. The transition in nitratine, $NaNO_3$, and implications for calcite, $CaCO_3$ // Phys. Chem. Miner. 2008. V. 35. P. 545–557.
2. Bubnova R.S., Filatov S.K. High-temperature borate crystal chemistry // Z. Kristallogr. - Cryst. Mater. 2013. V. 228. P. 395–428.
3. Chang L.L. Subsolidus phase relations in the systems $BaCO_3$-$SrCO_3$, $SrCO_3$-$CaCO_3$, and $BaCO_3$-$CaCO_3$ // J. Geol. 1965. V. 73. P. 346–368.
4. Dove M.T., Powell B.M. Neutron diffraction study of the tricritical orientational order/disorder phase transition in calcite at 1260 K // Phys. Chem. Miner. 1989. V. 16. P. 503–507.
5. Fraser W.L., Kennedy S.W., Taylor G.F. Structural relationships between the polymorphs of silver nitrate // Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 1977. V. 33. P. 311–313.
6. Gavryushkin P.N., Sagatov N., Belonoshko A.B., Banaev M.V., Litasov K.D. Disordered aragonite: The new high-pressure, high-temperature phase of $CaCO_3$ // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. P. 26467–26473.
7. Ishizawa N. Calcite V: a hundred-year-old mystery has been solved // Powder Diffr. 2014. V. 29. P. S19–S23.
8. Li B., Kawakita Y., Ohira-Kawamura S., Sugahara T., Wang H., Wang J., Chen Y., Kawaguchi S.I., Kawaguchi S., Ohara K., Li K. Colossal barocaloric effects

in plastic crystals // Nature. 2019. V. 567. P. 506–510.
9. Liu J., Duan C.G., Ossowski M.M., Mei W.N., Smith R.W., Hardy J.R. Molecular dynamics simulation of phase transition in $AgNO_3$ // J. Phys. Chem. Solids. 2002. V. 63. P. 409–414.
10. Lu H.M., Hardy J.R. First-principles study of phase transitions in KNO_3 // Phys. Rev. B. 1991. V. 44. P. 7215.
11. Nimmo J.K., Lucas B.W. The crystal structures of γ-and β-KNO_3 and the α← γ← β phase transformations // Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 1976. V. 32. P. 1968–1971.
12. Payne S.J., Harris M.J., Hagen M.E., Dove M.T. A neutron diffraction study of the order-disorder phase transition in sodium nitrate // J. Phys. Condens. Matter. 1997. V. 9. P. 2423.
13. Sagatov N.E., Gavryushkin P.N., Bekker T.B., Litasov K.D. $Ba_3(BO_3)_2$: the first example of dynamic disorder in a borate crystal // Phys. Chem. Chem. Phys. 2022. V. 24. P. 16437–16441.
14. Sakuntala T., Arora A.K., Shekar N.C., Sahu P.C. Orientational disorder: A mechanism of amorphization at high pressure // Europhys. Lett. 1998. V. 44. P. 728.

ОБРАЗОВАНИЕ НОВОГО КЛАССА КАРБОНАТОВ MeC_2O_5 (Me – Ca, Sr, Ba) ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Сагатова Д.Н., Гаврюшкин П.Н., Банаев М.В., Сагатов Н.Е.

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия, sagatovadn@igm.nsc.ru

За последние несколько лет понятие о карбонатах, как соединениях состава $MeCO_3$ (Me-щелочноземельный металл), структуры которых характеризуются наличием $[CO_3]^{2-}$ треугольников, существенно расширилось. С помощью численных и реальных экспериментов было показано, что при высоких давлениях «обычные» карбонаты реагируют с оксидом MeO или CO_2, образуя новые «нестандартные» соединения, а именно Me_2CO_4 [Sagatova et al., 2020; Gavryushkin et al., 2021a,b; Laniel et al., 2021; Spahr et al., 2021a; Binck et al., 2022; Gavryushkin et al., 2022], Me_3CO_5 [Yao et al., 2018; Sagatova et al., 2020; Gavryushkin et al., 2021a; Spahr et al., 2021b] и MeC_2O_5 [Yao et al., 2018; Konig et al., 2022; Spahr et al., 2022a]. Стабильные структуры состава Me_2CO_4 образуют класс ортокарбонатов, в силу наличия изолированных групп $[CO_4]^{4-}$ тетраэдров. Ортокарбонаты кальция, стронция и бария изоструктурны между собой и стабильны в структуре с ромбической симметрией *Pnma*. Для данных ортокарбонатов была зафиксирована закономерность уменьшения давления стабилизации от размера катиона. Так ортокарбонат Ca_2CO_4-*Pnma* стабилен выше давления 13 ГПа, а ортокарбонат бария Ba_2CO_4-*Pnma* – выше 5 ГПа. Ортокарбонат магния Mg_2CO_4-$P2_1/c$ выбивается из этого тренда и стабилизируется при высоких давлениях порядка 75 ГПа и высоких температурах порядка 2000 K [Gavryushkin et al., 2021b]. Класс оксиортокарбонатов составляют структуры состава Me_3CO_5, содержащие помимо изолированных $[CO_4]^{4-}$ тетраэдров свободные атомы кислорода. Известны следующие оксиортокарбонаты: Ca_3CO_4-*I*4/*mcm*, Ca_3CO_5-*Cmcm*, Sr_3CO_5-*I*4/*mcm*, Ba_3CO_5-*I*4/*mcm*. Большинство из выявленных фаз имеют структурные аналоги среди силикатов.

Отдельно стоит выделить обогащенное CO_2 соединение MeC_2O_5. Было показано, что структуры состава MeC_2O_5 отличаются разнообразной полимеризацией $[CO_4]^{4-}$ тетраэдров и даже $[CO_3]^{2-}$ треугольников. Впервые поиск стабильных структур состава MeC_2O_5 проводился для магния и кальция [Yao et al., 2018]. Для MgC_2O_5 стабильных структур относительно реакции разложения не обнаружено. Для CaC_2O_5 выше 30 ГПа стабилизируются модификации *Pc*, *Fdd*2 и *C*2, структуры которых содержат $[CO_4]^{4-}$ тетраэдры, полимеризованные в слои (*Pc*, *C*2) и каркас (*Fdd*2). Далее при 34–45 ГПа экспериментально была синтезирована новая модификация CaC_2O_5-*I*-42*d* [Konig et al., 2022]. Структура данной модификации содержит $[CO_4]^{4-}$ тетраэдры, полимеризованные в пирамидальные группы $[C_4O_{10}]^{2-}$. Возможность полимеризации треугольников $[CO_3]^{2-}$ в структурах карбонатов ранее не рассматривалась. Недавно эта возможность была продемонстрирована для структуры SrC_2O_5-$P2_1/c$, синтезированной при 30 ГПа [Spahr et al., 2022a]. В этой структуре два треугольника $[CO_3]^{2-}$ соединены через общую вершину. По аналогии с боратами такая структура была названа пирокарбонатом. Далее эта структурная особенность была обнаружена и для PbC_2O_5 [Banaev et al., 2022; Spahr et al., 2022b].

В настоящей работе представлены результаты поиска новых стабильных структур MeC_2O_5 (Me – Ca, Sr, Ba) в диапазоне давлений 0–100 ГПа на основе теории функционала плотности и методов предсказания кристаллической структуры. Мы обнаружили, что пирокарбонатные структуры в составе MeC_2O_5 (Me – Ca, Sr, Ba) образуются при достаточно низких давлениях 5–10 ГПа [Sagatova et al., 2022]. При высоких давлениях в соединениях CaC_2O_5 и SrC_2O_5 полимеризация треугольников $[CO_3]^{2-}$ сменяется полимеризацией тетраэдров $[CO_4]^{4-}$ в каркасные и слоистые структуры, тогда как BaC_2O_5 стабилен лишь в пирокарбонатной структуре без каких-либо полиморфных переходов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00925, https://rscf.ru/project/22-23-00925/.

ЛИТЕРАТУРА

1. Banaev M.V., Sagatov N.E., Sagatova D.N., Gavryushkin P.N. High-pressure crystal structures of Pb_2CO_4 and PbC_2O_5 with tetrahedral $[CO_4]$ and pyrocarbonate $[C_2O_5]$ atomic groups // Chemistry Select. 2022. V. 7. P. e202201940.
2. Binck J., Laniel D., Bayarjargal L., Khandarkhaeva S., Fedotenko T., Aslandukov A., Glazyrin K., Milman V., Chariton S., Prakapenka V.B., Dubrovinskaia N., Dubrovinsky L., Winkler B. Synthesis of calcium orthocarbonate, Ca_2CO_4-*Pnma* at *P-T* conditions of Earth's transition zone and lower mantle // Am. Mineral. 2022. V. 107. P. 336–342.

3. Gavryushkin P.N., Martirosyan N.S., Rashchenko S.V., Sagatova D.N., Sagatov N.E., Semerikova A.I., Fedotenko T.M., Litasov K.D. First experimental synthesis of Mg orthocarbonate by the $MgCO_3$ + MgO = Mg_2CO_4 reaction at pressures of the Earth's lower mantle // JETP Lett. 2022. V. 116. P. 477–484.
4. Gavryushkin P.N., Sagatova D.N., Sagatov N., Litasov K.D. Orthocarbonates of Ca, Sr, and Ba – the appearance of sp^3-hybridized carbon at a low pressure of 5 GPa and dynamic stability at ambient pressure // ACS Earth Space Chem. 2021a. V. 5. P. 1948–1957.
5. Gavryushkin P.N., Sagatova D.N., Sagatov N., Litasov K.D. Formation of Mg-orthocarbonate through the reaction $MgCO_3$+ MgO= Mg_2CO_4 at Earth's lower mantle P–T Conditions // Cryst. Growth Des. 2021b. V. 21. P. 2986–2992.
6. König J., Spahr D., Bayarjargal L., Gavryushkin P.N., Sagatova D., Sagatov N., Milman V., Liermann H.-P., Winkler B. Novel calcium sp^3 carbonate CaC_2O_5-$I\bar{4}2d$ may be a carbon host in Earth's lower mantle // ACS Earth Space Chem. 2022. V. 6. P. 73–78.
7. Laniel D., Binck J., Winkler B., Vogel S., Fedotenko T., Chariton S., Prakapenka V., Milman V., Schnick W., Dubrovinsky L. Synthesis, crystal structure and structure–property relations of strontium orthocarbonate, Sr_2CO_4 // Acta Cryst. 2021. V. 77. P. 131−137.
8. Sagatova D.N., Gavryushkin P.N., Sagatov N.E., Banaev M.V. High-pressure transformations of CaC_2O_5 – a full structural trend from double [CO_3] triangles through the isolated group of [CO_4] tetrahedra to framework and layered structures // Phys. Chem. Chem. Phys. 2022. V. 24. P. 23578–23586.
9. Sagatova D., Shatskiy A., Sagatov N., Gavryushkin P.N., Litasov K.D. Calcium orthocarbonate, Ca_2CO_4-*Pnma*: A potential host for subducting carbon in the transition zone and lower mantle // Lithos. 2020. V. 370–371. P. 105637.
10. Spahr D., Binck J., Bayarjargal L., Luchitskaia R., Morgenroth W., Comboni D., Milman V., Winkler B. Tetrahedrally Coordinated sp^3-hybridized carbon in Sr_2CO_4 orthocarbonate at ambient conditions // Inorg. Chem. 2021a. V. 60. P. 5419–5422.
11. Spahr D., König J., Bayarjargal L., Gavryushkin P.N., Milman V., Liermann H.-P., Winkler B. $Sr_3[CO_4]O$ antiperovskite with tetrahedrally coordinated sp^3-hybridized carbon and OSr_6 octahedra // Inorg. Chem. 2021b. V. 60. P. 14504.
12. Spahr D., König J., Bayarjargal L., Luchitskaia R., Milman V., Perlov A., Liermann H. P., Winkler B. Synthesis and structure of $Pb[C_2O_5]$: An inorganic pyrocarbonate salt // Inorg. Chem. 2022b. V. 61. P. 9855–9859.
13. Spahr D., König J., Bayarjargal L., Milman V., Perlov A., Liermann H. P., Winkler B. $Sr[C_2O_5]$ is an inorganic pyrocarbonate salt with $[C_2O_5]^{2-}$ complex anions // J. Am. Chem. Soc. 2022a. V. 144. P. 2899–2904.
14. Yao X., Xie C., Dong X., Oganov A.R., Zeng Q. Novel high-pressure calcium carbonates // Phys. Rev. B. 2018. V. 98. P. 014108.

КОМПЛЕКСНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КАТИОНОВ В СИНТЕТИЧЕСКИХ Ga,Ge-СОДЕРЖАЩИХ ТУРМАЛИНАХ: ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ, КР И МЁССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Сеткова Т.В.[1], Зарубина Е.С.[2], Боровикова Е.Ю.[3], Аксенов С.М.[2, 4], Аносова О.А.[4], Фролов К.В.[4], Пущаровский Д.Ю.[3]

[1]Институт экспериментальной минералогии им. акад. Д.С. Коржинского РАН, Черноголовка, Россия, setkova@iem.ac.ru
[2]Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия
[3]МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
[4]ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

Кристаллы турмалина обладают уникальными физическими свойствами, такими как пьезо- и пироэлектричество, постоянная спонтанная поляризация, электролиз воды инфракрасным излучением и др. [Pandey, Schreuer, 2012]. Вхождение крупных катионов в структуру турмалина имеет важное значение для кристаллохимии минералов и синтетических аналогов данной надгруппы. Ga,Ge-содержащие аналоги с более крупными катионами в *Y*-, *Z*- и *T*-позициях могут рассматриваться как потенциальные структурные аналоги моделей турмалинов при высоком давлении, с соответствующим сжатием структуры [Pushcharovsky et al., 2020]. Рост кристаллов и комплексное изучение турмалинов новых составов также является важной областью исследований как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. Нами были получены монокристаллы нового Ga,Ge-содержащего турмалина, а особенности распределения катионов были изучены комплексом физических методов, включающих в себя рентгеноструктурный анализ, КР и мессбауэровскую спектроскопию [Setkova et al., 2023]

Монокристаллы нового Ga,Ge-содержащего турмалина были выращены в гидротермальных условиях при 600/650 °C и 100 МПа в автоклавах из Ni-Cr сплава, с использованием борных, борно-щелочных, борно-фторидных растворов. Затравочным кристаллом служил природный эльбаит. Применяли две схемы роста: I – в условиях прямого температурного градиента, где в качестве шихты использовали оксиды германия и галлия с примесью кварца и корунда (низ автоклава); II – в условиях обратного температурного градиента с шихтой из смеси, состоящей из оксидов германия и галлия (низ автоклава) и кристаллических топаза и кварца (верх автоклава).

Состав новообразованных кристаллов определяли методом электронно-микрозондового анализа (Tescan Vega II XMU). Кристаллическая структура изучена методом рентгеноструктурного анализа с помощью монокристального дифрактометра Bruker SMART APEX II (CCD-детектор, MoK_α-излучение). КР-спектры были сняты с помощью конфокального микроскопа JY Horiba XPloRA Jobin (длина волны 532 нм), а мессбауэровские ^{57}Fe спектры получены на MS-1104Em спектрометре (в качестве источника выступали ядра ^{57}Co в матрице Rh).

Во всех растворах на затравочных кристаллах были получены наросты турмалина с высоким содержанием галлия и германия. В зависимости от условий роста, состава раствора и шихты скорость роста варьируется от 9 до 60 мкм/сут. (рис. 1). Максимальный рост на затравке составил 1.2 мм по схеме роста II в бор-фторидном растворе. Цвет наросших слоев варьируется (черный, коричневый, зеленый) в зависимости от состава новообразованного турмалина.

Рис. 1. Наросший слой Ga,Ge-содержащего турмалина в оптическом микроскопе (а) и РЭМ (б). Распределение Ga, Ge и Fe в наросшем слое (с)

Таблица 1. Химический состав Ga,Ge-содержащего турмалина

Элемент	Si	Ge	Al	Al	Ga	Fe	Ni	Na	(вакансия)	B	OH	O
Формульные ед.	5.15	0.55	0.30	6.95	0.57	1.58	0.19	0.17	0.83	3.00	3.89	0.11

Максимальное содержание галлия и германия в выращенных кристаллах турмалина достигает 20.8 мас. % Ga_2O_3 и 12.4 мас. % GeO_2. Железо, никель и титан также присутствуют в выращенных кристаллах. Высокое содержание этих элементов в турмалине связано с незначительной коррозией стенок автоклава и внутреннего оборудования (проволока, каркас). В борных, фтористых и щелочных растворах растворимость железа, никеля и титана различна, поэтому их содержание меняется в зависимости от состава раствора и износа автоклавов. Содержание FeO колеблется в пределах 3.1–14.68 мас. %, NiO – 0.27–9.55 мас. %. Титан (до 1.51 мас. % TiO_2) был обнаружен в основном в турмалинах, выращенных в борных и борно-щелочных растворах.

Кристаллическая структура была решена прямыми методами в рамках пространственной группы *R*-3*m*, которая является наиболее распространенной для минералов надгруппы турмалина. Параметры тригональной элементарной ячейки составляют a = 16.0083(8) Å, c = 7.1508(4) Å, V = 1587.00(14) Å^3, Z = 3. Кристаллическая структура была уточнена до итогового значения R = 3.69% в анизотропном приближении атомных смещений с использованием 1041 $I > 3\sigma(I)$.

Химический состав изученного образца в формульных единицах, рассчитанных на 15 катионов представлен в табл. 1.

В КР-спектрах Ga,Ge-содержащего турмалина с высоким содержанием Ge практически исчезает полоса при 976 см$^{-1}$, характерная природному эльбаиту, и появляется новая полоса колебаний Ge–O при 869–875 см$^{-1}$. Ее интенсивность коррелирует с содержанием Ge в образце. Полосы колебаний Si–O смещаются в сторону более низких частот по сравнению со спектрами природного турмалина [Hoang et al., 2011]. Смещение полос указывает на более длинные связи Si–O в Ge-содержащих турмалинах по сравнению с эльбаитом и более короткие связи Ge–O по сравнению с циклогерманатами [Sitarz et al., 2002].

КР-спектры нового Ga,Ge-содержащего турмалина в высокочастотной области (3300–3900 см$^{-1}$) дают важную информацию об ионных замещениях в различных типах турмалинов, поскольку частоты колебаний OH будут изменяться в зависимости от замещения ионов в *X*, *Y* и *Z* позициях. Предыдущие исследования природных турмалинов выявили ^{V}OH моды в области между 3400 и 3615 см$^{-1}$, а ^{W}OH выше ~3615 см$^{-1}$ [Watenphul et al., 2016]. Данные Мессбауэровской спектроскопии позволяют установить, что преобладающее количество железа находится *Y*-позиции в Fe^{2+} (рис. 2 а). В нашем случае, когда *Z*-позиция полностью занята трехвалентными ионами (Al^{3+} и/или Ga^{3+}), вид КР-спектра в этой области может указывать на преобладание двух- или трехвалентных ионов в *Y*-позиции. Можно охарактеризовать области колебаний ^{V}OH для четырех полос, соответствующих различным комбинациям двух- и трехвалентных катионов в *Y*-позициях триплета *YZZ-YZZ-YZZ* в элементарной ячейке. Полоса при 3408 см$^{-1}$ соответствует 3($Y^{3+}Z^{3+}Z^{3+}$), при 3475 см$^{-1}$

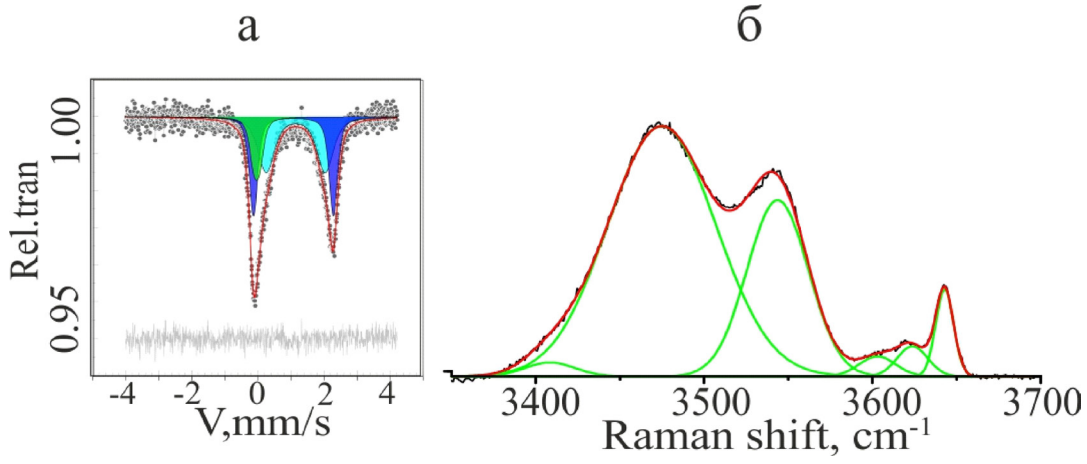


Рис. 2. Мессбауэровский (а) и КР-спектр в высокочастотной области (б) нового Ga,Ge-содержащего турмалина

для $Y^{2+}Z^{3+}Z^{3+}$-2($Y^{3+}Z^{3+}Z^{3+}$), при 3544 см$^{-1}$ 2($Y^{2+}Z^{3+}Z^{3+}$)-$Y^{3+}Z^{3+}Z^{3+}$, а высокочастотная полоса при 3603 см$^{-1}$ отнесена к локальной конфигурации 3($Y^{2+}Z^{3+}Z^{3+}$). В области 3615–3645 см$^{-1}$ также наблюдаются слабые полосы, что свидетельствует о наличии небольшого количества OH в позиции ^{W}OH и о том, что группы OH присутствуют в комбинации с *X*-вакансией.

Точный анализ распределения элементов по кристаллографическим позициям в структуре турмалина довольно сложен и требует комплексного подхода. В представленной работе на основе микрозондового, монокристального рентгеноструктурного анализа, а также Мёссбауэровской и КР-спектроскопии уточнена структурная формула образца Ga,Ge-содержащего турмалина ($Z = 3$): $^{X}(Na_{0.17}\square_{0.83})$ $^{Y}(Fe^{2+}_{1.31}Al_{1.35}Fe^{3+}_{0.27}Ni_{0.07})$ $^{Z}(Al_{5.43}Ga_{0.57})$ $^{T}(Si_{5.15}Ge_{0.55}Al_{0.30}O_{18})$ $(BO_3)_3$ $^{V}(OH)_3$ $^{W}[(OH)_{0.51}O_{0.49}]$.

Рентгеноструктурный анализ образцов выполнен при финансовой поддержке гранта РНФ № 20-77-10065.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hoang L.H., Hien N.T.M., Chen X.B., Minh N.V., Yang I.S. Raman spectroscopic study of various types of tourmalines // J. Raman Spectrosc. 2011. V. 42. P. 1442–1446.
2. Pandey S.S., Schreuer J. Elastic and piezoelectric constants of tourmaline single crystals at non-ambient temperatures determined by resonant ultrasound spectroscopy // J. Appl. Phys. 2012. V. 111. P. 013516.
3. Pushcharovsky D.Y., Zubkova N.V., Setkova T.V., Balitsky V.S., Nekrasov A.N., Nesterova V.A. (Ga, Ge)-analogue of tourmaline: crystal structure and composition // Crystallogr. Rep. 2020. V. 65. P. 849–856.
4. Setkova T.V., Balitsky V.S., Shapovalov Y.B. Experimental study of the stability and synthesis of the tourmaline supergroup minerals // Geochem. Int. 2019. V. 57. P. 1082–1094.
5. Setkova T.V., Borovikova E.Yu., Zarubina E.S., Anosova O.A., Aksenov S.M., Frolov K.V., Balitsky V.S., Bublikova T.M., Pushcharovsky D.Yu. Crystal growth and complex characterization of novel gallium- and germanium-rich tourmalines: Refinement of the crystal structure, cation distribution, and raman and mössbauer spectroscopy // Cryst. Growth. Des. 2023. doi:10.1021/acs.cgd.3c00166
6. Sitarz M., Handke M., Otto H.H. FT-IR studies of cyclogermanates // Vib. Spectrosc. 2002. V. 29. P. 45–51.
7. Vereshchagin O.S., Setkova T.V., Rozhdestvenskaya I.V., Frank-Kamenetskaya O.V., Deyneko D.V., Pokholok K.V. Synthesis and crystal structure of Ga-rich, Fe-bearing tourmaline // Eur. J. Mineral. 2016. V. 28. P. 593–599.
8. Watenphul A., Burgdorf M., Schlüter J., Horn I., Malcherec T., Mihalova B. Exploring the potential of Raman spectroscopy for crystallochemical analyses of complex hydrous silicates: II. Tourmalines // Am. Mineral. 2016. V. 101. P. 593–599.

СОСТАВ ПИРОКСЕНОВ ВЕРХНЕДЕВОНСКИХ ДОЛЕРИТОВЫХ ДАЕК В ХАБАРНИНСКОМ МАФИТ-УЛЬТРАМАФИТОВОМ АЛЛОХТОНЕ

Симанкова А.О., Пушкарев Е.В.

Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия, A.l.e.k.sS.i.m.a.n.k.o.v.a@yandex.ru

В структуре Хабарнинского мафит-ультрамафитового аллохтона, расположенного в Сакмарской зоне на Южном Урале западнее города Новотроицк, выделяется комплекс молодых долеритовых даек верхнедевонского возраста. Дайки прорывают все магматические комплексы аллохтона и метаморфические породы его основания [Варлаков, 1978; Балыкин и др., 1991].

Долеритовые дайки образуют рои, неравномерно распределенные по всему массиву. Наибольшее количество даек зафиксировано в восточной части аллохтона. Протяженность даек составляет от первых метров до 15 км, мощность от первых сантиметров до нескольких десятков метров. Все долеритовые дайки имеют хорошо выраженную зону закалки на контакте с вмещающими породами. Мощность таких зон меняется от первых сантиметров до полуметра. Центральные, раскристаллизованные части даек имеют мелкозернистую офитовую структуру. В зонах закалки зернистость пород резко уменьшается до криптокристаллической и стекловатой, а породы приобретают выраженную порфировую структуру. Для изучения отбирались пробы долеритов из центральных частей и зон закалок даек, прорывающих разные магматические и метаморфические породы. Задачей исследования является определение условий кристаллизации долеритов и состава первичного расплава.

Для изучения состава минералов долеритов были использованы поляризационный микроскоп Альтами ПОЛАР 3, рентгеновский микроанализатор Cameca SX100 и сканирующий электронный микроскоп TESCAN MIRA с ЭДС приставкой «Оксфорд». Эти исследования были выполнены в ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН, Екатеринбург.

Главные породообразующие минералы долеритов представлены плагиоклазом, клинопироксеном, амфиболом, из акцессорных наиболее часто встречающиеся – титаномагнетит, апатит, титанит. Структура долеритов офитовая и пойкилоофитовая, когда зерна клинопироксена содержат мелкие включения плагиоклазов. В зонах закалки встречаются вкрапленники плагиоклаза. Состав плагиоклаза в долеритах варьирует от анортита до андезина. Часто плагиоклаз подвержен вторичным изменениям и соссюритизации.

Амфибол представлен двумя генерациями: позднемагматической и метаморфической. Магматический амфибол представлен паргаситом бурого цвета. Он имеет железистость 0.58, TiO_2=2.2 мас. %, Al_2O_3=11.36 мас. %. Метаморфический амфибол с краев замещает клинопироксен, имеет зеленоватый оттенок в проходящем свете и соответствует ряду актинолит-тремолит.

Клинопироксен образует зональные порфировые вкрапленники и зерна в основной массе пород. Вкрапленник чаще встречаются в зонах закалки. Клинопироксен в матриксе ксеноморфный и выполняет интерстиции между лейстами плагиоклаза. В проходящем свете некоторые зерна пироксена обнаруживают секториальную зональность типа «песочных часов». Зональность клинопироксена выражается в увеличении железистости от центра к краю от 16.74 до 24.38 мас. % с параллельным ростом содержаний титана от 0.4 до 0.8 мас. %, алюминия от 1.62 до 3.72 мас. % и уменьшением Cr_2O_3 от 1 мас. % до ноля. По химическому составу клинопироксен изменяется от хромистого диопсида до авгита с уменьшением Ca/(Ca+Mg) отношения. Для определения температуры кристаллизации пироксенов были использованы диаграммы Линдсли [Lindsley, 1983]. Температурный диапазон соответствует изотермам 700–900 °С. По амфибол-плагиоклазовому барометру Г. Б. Ферштатера [Ферштатер, 1990] давление кристаллизации долеритов оценивается в 1–2 кбар. Установлены широкие вариации состава и характер зональности клинопироксенов из верхнедевонских долеритовых даек, секущих все породы Хабарнинского мафит-ультрамафитового аллохтона на Южном Урале, которые позволяют реконструировать составы первичных расплавов и ход его кристаллизации.

Работа выполнена по госбюджетной теме ИГГ УрО РАН № 123011800009-9. Аналитические работы выполнены в ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН, Екатеринбург.

ЛИТЕРАТУРА

1. Балыкин П.А., Конников Э.Г., Кривенко А.П. и др. Петрология постгарцбургитовых интрузивов Кемпирсайско-хабарнинской офиолитовой

ассоциации (Южный Урал). Свердловск: УрО АН СССР, 1991. 160 с.
2. Варлаков А.С. Петрография, петрохимия и геохимия гипербазитов Оренбургского Урала. М.: Наука, 1978 г. 238 с.
3. Ферштатер Г.Б. Эмпирический плагиоклаз-рого-вообманковый барометр // Геохимия. 1990. № 3. С. 328–335.
4. Lindsley D.H. Pyroxene thermometry // American Mineralogist. 1983. V. 68. P. 477–493.

ФОРСТЕРИТОВЫЕ АПОДУНИТОВЫЕ ЭНДОСКАРНЫ, ЙОКО-ДОВЫРЕНСКИЙ РАССЛОЕННЫЙ МАССИВ, СЕВЕРНОЕ ПРИБАЙКАЛЬЕ: СОСТАВ И УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ

Синопальников Н.И.[1], Кислов Е.В.[2], Шубин И.И.[3]

[1]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия, niksinop@gmail.com
[2]Геологический институт им. Н.Л. Добрецова СО РАН, Улан-Удэ, Россия, evg-kislov@ya.ru
[3]Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН Москва, Россия, shubin.ivann@mail.ru

Магнезиальные скарны – одни из наиболее высокотемпературных метасоматитов, сопряжённые с интрузивами как гранитоидов, так и габброидов, иногда и перидотитов. Широко известны магнезиальные апогабброидные и апогранитоидные эндоскарны клинопироксен-плагиоклазового, клинопироксен-скаполитового состава и другие. Данная работа посвящена впервые выявленным аподунитовым форстеритовым эндоскарнам Йоко-Довыренского массива.

Неопротерозойский расслоенный Йоко-Довыренский дунит-троктолит-анортозит-габброноритдолеритовый плутон — одно из интереснейших образований в байкалидах Северного Прибайкалья. Этот гипабиссальный интрузив размером 26×5–6×2–4 км активно внедрился в терригенно-доломитовую толщу раннего венда.

Массив содержит массу ксенолитов ороговикованных углеродисто-глинистых сланцев, скарнированных или превращенных в бруситовые мраморы доломитовых мраморов, силикатных доломитовых мраморов с линзами кварцитов и перекристаллизованными стяжениями кремней [Гурулёв, 1965; Перцев, Шабынин, 1979; Кислов, 1998; Перцев и др., 2003]. Большая часть ксенолитов скарнированных доломитов приурочена к верхам дунитового горизонта, под троктолитами. Мощность пластообразных ксенолитов доломитов, преобразованных в бруситовые мраморы, в троктолитах северо-восточной части интрузива достигает нескольких десятков метров. В юго-западном направлении интрузива ксенолиты доломитов постепенно исчезают.

Ранее эндоскарны в дунитах Йоко-Довыренского массива не отмечались. Исключение – хромититы в дунитах Йоко-Довыренского массива [Пушкарев, Кислов, 2005; Kislov et al., 2019; Kislov, Khudyakova, 2020], описанные как высокохромистые эндоскарны магматического этапа.

Исследования минералов проведены в лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии МГУ им. М.В. Ломоносова на сканирующем электронном микроскопе JSM-6480LV с вольфрамовым термоэмиссионным катодом, оснащенном энергодисперсионным спектрометром X-Max-N50 (Oxford Instruments, Великобритания). Содержания петрогенных оксидов были определены методом РФА по схеме НСАМ ВИМС 439-РС на вакуумном спектрометре последовательного действия (модель Axios mAX Advanced производства PANalytical, Нидерланды) в лаборатории анализа минерального вещества ИГЕМ РАН (аналитик А.И. Якушев). Концентрации микроэлементов были определены методом ИСП-АЭС (атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, Iris Intrepid Duo II XDL (Thermo Electron Corp., США) в Аналитическом центре ГЕОХИ РАН (Москва).

Наши наблюдения показывают, что заметная часть «скарнированных дунитов» представляют собой магматические дуниты, оливин которых Fo 82–87 с 0.15–0.40% Ni и до 0.1% CaO в той или иной степени замещён, частично по сети микротрещин, более магнезиальным оливином до почти чистого форстерита Fo 89–99 с 0–0.15% Ni и до 1% CaO.

Новообразованный форстерит с 0.9 %CaO содержит тончайшие ламели распада монтичеллита, которыми ранее была объяснена совершенная отдельность оливина [Bailau et al., 2008]. Ламели в большинстве образцов преобразуются в отдельные кристаллы. Отмечается рассеянная вкрапленность пентландита, который весьма богат железом и беден кобальтом $(Fe_{5.7}Ni_{3.1}Co_{0.2})S_8$.

Проведено сравнение составов незатронутого форстеритизацией дунита и существенно форстеритизированного, мас. %: SiO_2 40.5 и 39.5; Cr_2O_3 0.55 и 0.60; TiO_2 0.07 и 0.02; Al_2O_3 2.20 и 0.70; FeO 12.5 и 11.8; MnO 0.20 и 0.18; MgO 41.5 и 46.0; CaO 1.55 и 0.55; Na_2O 0.12 и следы, K_2O 0.05 и 0.01; P_2O_5 0.01 и следы; г/т: Ni 3340 и 2085; Co 160 и 155; V 43.0 и 22.2; Zn 105 и 78.5; Pb 10.30 и 3.95; Ba 53.0 и 21.0; Sr 56.9 и 6.0; Rb 2.30 и 0.55; Li 17.5 и 3.35; Zr 6.40 и 1.45; Sc 8.3 и 4.3; Y 2.14 и 0.55; сумма REE 9.55 и 0.85.

В юго-западном направлении интрузива ксенолиты доломитов постепенно исчезают. Считается, что здесь вещество доломитов поглощено расплавом и возникли контаминированные дуниты [Кислов, 1998;

Пушкарев и др., 2004; Wenzel et al., 2002; Арискин и др., 2013]. Однако, оценка температуры образования минералов этих пород отвечает 850 °С [Wenzel et al., 2002]. Это на сотни градусов ниже температуры формирования дунитов Йоко-Довыренского массива – 1250 °С. В составе «контаминированных дунитов» оливин гораздо более магнезиальный и значительно обедненный Ni по сравнению с оливином магматических дунитов Йоко-Довыренского плутона, содержатся фассаит и шпинель с большим содержанием Al_2O_3, что вовсе не характерно для ортомагматических пород данного интрузива [Кислов, 1998; Wenzel et al., 2002; Арискин и др., 2013].

Изученный нами идиоморфный оливин дунитов состава Fo 82–87 с 0.15–0.40% Ni и до 0.1% CaO – исходный, магматический. Его замещение прожилковым форстеритом Fo 89–99 с 0–0.15% Ni и до 1% CaO отражает метасоматический, скарновый процесс. Ламели монтичеллита образуются в результате распада твердого раствора высококальциевого новообразованного форстерита.

Рассеянная вкрапленность высоконикелистого пентландита сформировалась за счёт сброшенного при процессе замещения никелистого магматического оливина низконикелистым метасоматическим форстеритом. Он ассоциирует с метаморфогенно-гидротермальным Cr-магнетитом.

Сравнение составов исходного магматического дунита и аподунитовых форстеритовых эндоскарнов показало, что концентрации Si, Cr, Mn, Co почти не изменились. Существенен привнос Mg. Содержания большинства других химических элементов заметно снизилось: в 1.5 раза – Ni, Zn; в 2 раза – V, Pb, Ba, Sc; в 3 раза – Al, Ti, Ca, Y; в 4–6 раз – K, Rb, Li, Zr; в 8 раз – Sr; лантанидов более, чем на порядок – в 11 раз. То есть произошёл вынос большинства химических элементов при привносе только магния.

Таким образом, установлен процесс форстеритизации дунитов с образованием своеобразных высокомагнезиальных эндоскарнов. Оливин – хризолит Fo 82–87 замещается обогащенным кальцием хризолитом Fo 88–89 и далее форстеритом Fo 90–99. Скарновый форстерит беден никелем. Наиболее магнезиальный форстерит обеднён кальцием. Очевидно, это вызвано распадом твердого раствора. Новообразованный обогащенный кальцием форстерит во многих участках в результате превратился в матрицу форстерита с системой тонких параллельных ламелей монтичеллита. Сам монтичеллит – малостойкий минерал, в большинстве случаев растворен, что приводит к образованию трещин отдельности. В других случаях он перекристаллизовывается с формированием зёрен монтичеллита. Оценка температуры его образования по составу сосуществующих форстерита и монтичеллита с использованием данных [Warner, Luth, 1973] 860–880 °С.

Выводы. В эндоконтакте дунитов Йоко-Довыренского расслоенного массива основного-ультраосновного состава развиты своеобразные высокомагнезиальные форстеритовые эндоскарны. Новообразованный форстерит обогащен магнием, кальцием и обеднен никелем. В процессе распада твердого раствора образуются ламели монтичеллита. При сбросе никеля образуется высоконикелстый пентландит. В ходе процесса скарнообразования произошел привнос магния из доломитов с выносом большинства элементов.

Авторы искренне признательны Э.М. Спиридонову за постановку проблемы и помощь в работе, аналитику Е.В. Гусевой за помощь в проведении микрозондовых анализов. Исследование выполнено в рамках государственных заданий ГИН СО РАН АААА-А21-121011390003-9 и ГЕОХИ РАН с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

ЛИТЕРАТУРА

1. Арискин А.А., Костицын Ю.А., Конников Э.Г., Меффре С., Николаев Г.С., Мак-Нил Э., Кислов Е.В., Орсоев Д.А. Геохронология Довыренского интрузивного комплекса в неопротерозое (Северное Прибайкалье, Россия) // Геохимия. 2013. № 11. С. 955–1052.
2. Гурулёв С.А. Геология и условия формирования Йоко-Довыренского габбро-перидотитового массива. М.: Наука, 1965. 122 с.
3. Кислов Е.В. Иоко-Довыренский расслоенный массив. Улан-Удэ: БНЦ СО РАН, 1998. 265 с.
4. Перцев Н.Н., Шабынин Л.И. Скарновые, карбонатные и бруситовые ксенолиты Иоко-Довыренского массива. В: Контактовые процессы и оруденение в габбро-перидотитовых интрузиях. М.: Наука, 1979. С. 85–96.
5. Перцев Н.Н., Шабынин Л.И., Конников Э.Г., Кислов Е.В., Орсоев Д.А., Некрасов А.Н. Магнезиальные скарны мервинитовой фации из ксенолитов в дунитах Довыренского массива // Петрология. 2003. Т. 11. № 5. С. 512–523.
6. Пушкарев Е.В., Вотяков С.Л., Чащухин И.С., Кислов Е.В. Оливин-хромшпинелевая окситермобарометрия ультрамафитов Йоко-Довыренского расслоенного массива // Доклады РАН. 2004. Т. 395. № 1. С. 108–112.
7. Пушкарев Е.В., Кислов Е.В. Высокохромистые

скарны Йоко-Довыренского массива (Северное Прибайкалье). Материалы всероссийской научной конференции «Петрология магматических и метаморфических комплексов». Вып. 5. Т. II. Томск: ЦНТИ, 2005. С. 392–395.

8. Спиридонов Э.М., Арискин А.А., Кислов Е.В., Орсоев Д.А., Николаев Г.С., Япаскурт В.О. Лаурит и иридистый осмий в плагиоклазовых лерцолитах низов гипербазит-базитового Иоко-Довыренского интрузива в байкалидах Северного Прибайкалья // Геология рудных месторождений. 2018. Т. 60. № 3. С. 1–10.
9. Bailau R., Pertsev N.N., Kislov E.V., Galuskin E.V. Olivine with perfect cleavage from Yoko-Dovyren massif, Russia // Mineralogia – Special Papers. 2008. V. 32. P. 41.
10. Kislov E.V., Kamenetsky V.S., Vanteev V.V. Yoko-Dovyren massif, Irkutsk LIP: genesis of chromitites. Abstract volume of the 7 International Conference “Large Igneous Provinces through Earth history: mantle plumes, supercontinents, climate change, metallogeny and oil-gas, planetary analogues”. Tomsk: CSTI Publishing house, 2019. P. 66–68.
11. Kislov E.V., Khudyakova L.I. Yoko–Dovyren Layered Massif: Composition, Mineralization, Overburden and Dump Rock Utilization // Minerals. 2020. V. 10. P. 682.
12. Warner R.R., Luth W.C. Two-phase data for the join monticellite ($CaMgSiO_4$)–forsterite (Mg_2SiO_4): Experimental results // Amer. Mineral. 1973. V. 58. P. 998–1008.
13. Wenzel T., Baumgartner L.P., Brügman G.E., Konnikov E.G., Kislov E.V. Partial melting and assimilation of dolomitic xenoliths by mafic magma: Ioko-Dovyren intrusion (North Baikal Region, Russia) // J. Petrol. 2002. V. 43. P. 2049–2074.

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ СМОЛЫ BIO-RAD DOWEX 50×8 ДЛЯ ПОДГОТОВКИ ПРОБ К ИЗОТОПНОМУ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ СТРОНЦИЯ И НЕОДИМА

Смирнова А.В.[1], Игошева В.С.[2], Солошенко Н.Г.[1], Киселева Д.В.[1, 2]

[1]Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия, smirnovaav@urfu.ru
[2]Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург, Россия,

Основная задача лабораторий, занимающихся подготовкой образцов для масс-спектрометрического изотопного анализа – получение моноэлементной фракции, максимально свободной от присутствия других элементов.

В данной работе мы оценили возможность применения ионообменной смолы DOWEX 50×8 для подготовки образцов к изотопному анализу двух изотопных систем – Rb-Sr и Sm-Nd методом масс-спектрометрии. В Институте геологии и геохимии УрО РАН в течение многих лет успешно применяется смола DOWEX 50×8 для выделения Rb и Sr после разложения навески геологического образца. При этом для определения изотопных отношений Sm-Nd приходится делать отдельное разложение пробы и двухступенчатое хроматографическое разделение [Ферштатер и др., 2015]. Предварительная хроматографическая подготовка позволяет получать концентрированные фракции элементов из больших (0.5–1 г) порошковых навесок образцов с содержаниями интересующих элементов до 10 г/т.

Смола DOWEX 50×8 – популярный ионит, состоящий из полистирола, сополимеризованного с дивинилбензолом (ДВБ), и обладающий хорошей степенью сродства к различным катионам в солянокислой среде. Как катионит, широко распространена в геохронологических лабораториях для предварительной подготовки проб, «перегруженных» матрицей, позволяет отделить в солянокислой среде стронций, рубидий и РЗЭ от основных элементов [Raczek et al., 2003].

Для эксперимента подготовили полипропиленовую колонку, заполненную смолой DOWEX 50×8 с параметрами слоя D=0.8 см, h=5 см. В качестве стандартного раствора для получения кривых элюирования использовали смесь мультиэлементных водных растворов производства Perkin Elmer №9300232, №9300233, №9300234 и №9300235, содержащие среди

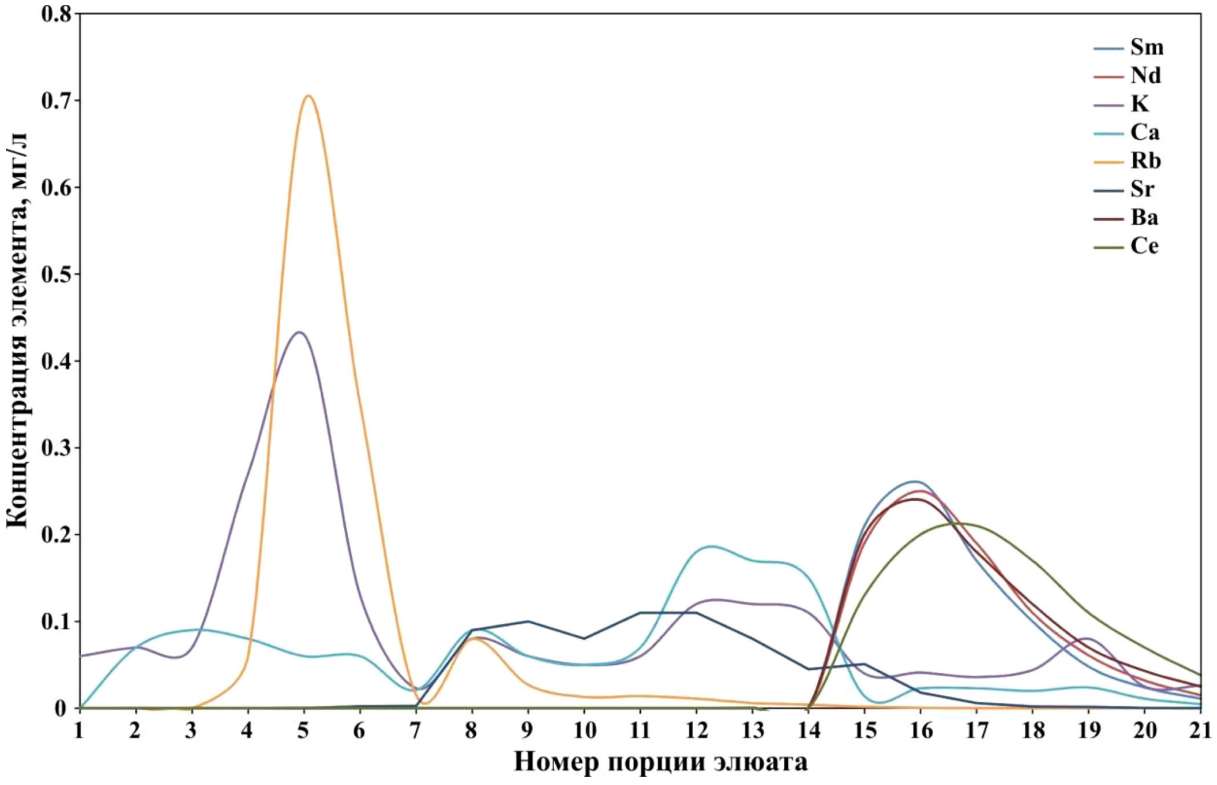


Рис. 1. Кривые элюирования определяемых элементов на смоле DOWEX 50×8

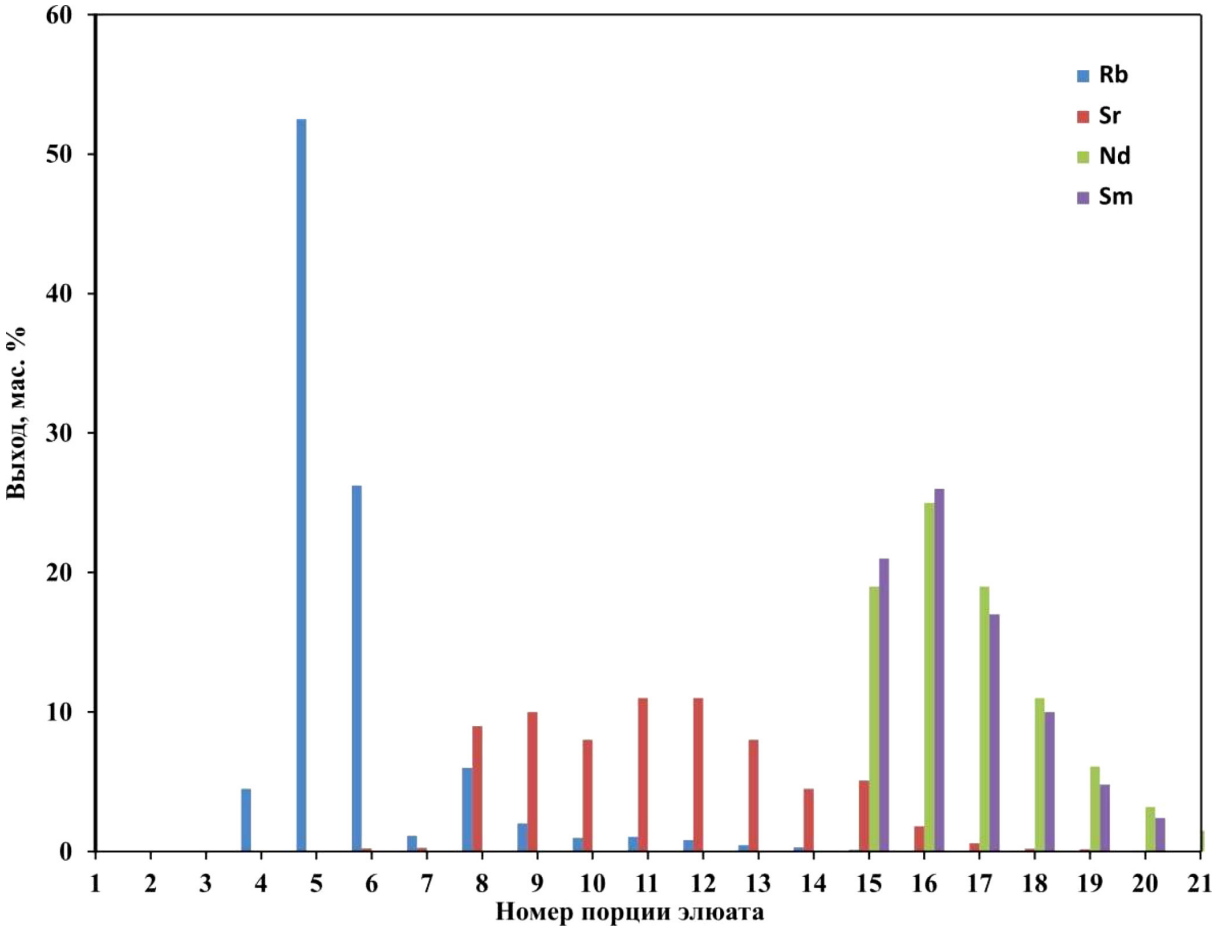


Рис. 2. Выход (масс. %) Rb, Sr, Sm, Nd на смоле DOWEX 50×8

прочих элементы Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Rb, Sr, Nb, Mo, Cd, Sn, Sb, Te, Cs, Hf, Ta, W, Re, Ir, Tl, Bi, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, U, Th, Pb с концентрацией 10 мг/л каждого. В PTFE бюкс отбирали аликвоту стандарта таким образом, чтобы в каждую колонку вносилось 3 мкг каждого элемента (4 мкг Rb). Выпаренные до сухого остатка аликвоты вносили в колонку в соответствии с протоколом. Сбор элюата после загрузки образца проводили порциями объемом 2 мл, ступенчатым элюированием 2.3M и 4M HCl. Анализ порций элюата проводили на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой NexION 300S в ИГГ УрО РАН.

Оценка полученных кривых элюирования (рис. 1) для смолы DOWEX50×8 показала, что при работе с такой геометрией фильтрующего слоя наблюдается удовлетворительное разрешение пиков рубидия, стронция и РЗЭ. При этом для фракции стронция характерно небольшое содержание рубидия и весьма значительное наличие кальция и калия. При последующей доочистке фракции стронция все матричные элементы будут отделены [Kasyanova et al., 2019; Muynck et al., 2009].

Выходы элементов составили, масс. %: Rb 96, Sr 70, Sm 83, Nd 85 (рис. 2).

Таким образом, схема выделения рубидия, стронция и РЗЭ на смоле DOWEX 50×8 имеет следующие преимущества: значительное сокращение временных и материальных затрат на проведение разложения пробы и хроматографии. Фракция рубидия готова к измерению, для стронция необходима дополнительная ступень хроматографирования на смоле SR Spec. Отсутствие большого числа матричных элементов в получаемом элюате РЗЭ позволяет снизить нагрузку на хроматографическую смолу для разделения самария и неодима (второй этап хроматографической подготовки проб для изотопного анализа) и продлить срок её службы. Также такой способ позволит выделить и сконцентрировать аналит из твердых образцов с ультранизкими массовыми концентрациями в случае ограниченности вещественного количества исходного материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ферштатер Г.Б., Бородина Н.С., Солошенко Н.Г., Стрелецкая М.В. Новые данные о природе суб-

страта Южноуральских позднепалеозойских гранитов // Литосфера. 2015. №3. С. 5–16.
2. Kasyanova A.V., Streletskaya M.V., Chervyakovskaya M.V., Kiseleva D.V. A method for $^{87}Sr/^{86}Sr$ isotope ratio determination in biogenic apatite by MC-ICP-MS using the SSB technique // AIP Conference Proceedings. 2019. V. 2174(1). P. 020028.
3. Muynck D.D., Huelga-Suarez G., Heghe L.V., Degryse P., Vanhaecke F. Systematic evaluation of a strontium-specific 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.
4. Raczek I., Jochum K.P. & Hofmann A.W. Neodymium and Strontium Isotope Data for USGS Reference Materials BCR-1, BCR-2, BHVO-1, BHVO-2, AGV-1, AGV-2, GSP-1, GSP-2 and Eight MPI-DING Reference Glasses // Geostandards and Geoanalytical Research. 2003. V. 27(2). P. 173–179.

БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ РОССЫПИ ТЕРРАСОВАЯ (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

Сначёв А.В.

Институт геологии УФИЦ РАН, Уфа, Россия, SAVant@rambler.ru

На Южном Урале, также как и в России в целом, половина золота добывается из россыпных месторождений. Отработка россыпей ведется уже несколько сотен лет преимущественно старательскими артелями. Россыпи золота Террасовая-I, II и III расположены в пределах Главного Уральского разлома в зоне сочленения северного замыкания Уралтауского мегантиклинория и Магнитогорского мегасинклинория в 0.6 км к западу от с. Уразово. В геоморфологическом отношении россыпи располагаются на правобережье р. Урал в пределах Миндякской эрозионно-структурной депрессии, наследующей зону Главного Уральского разлома [Казаков, 2019]. Схожее геологическое строение позволяет объединить соседствующие россыпи (Террасовая-I, II и III, Арсентьевская, Николаевская, Петропавловская, Сакмуильская, Афонинская, Александровская, Непряхинская, Старо-Марининская, Казенная Березовая Роща и др.) в Уразовское россыпное поле [Казаков, Салихов, 2006]. Большая часть россыпей поля были выявлены в ходе проведения комплекса поисково-оценочных работ по золотоносности рыхлых отложений Миндякской эрозионно-структурной депрессии, выполненных ГУП УКГЭ «Уралзолоторазведка» в 1993–2001 гг. (ответственный исполнитель В.Ф. Созинов).

В плане россыпи состоят из нескольких залежей простой морфологии, их золотоносность связана с рыхлыми средне-позднеплейстоценовыми отложениями. Прибортовая (западная) часть долины сложена песчано-галечной толщей с линзами и прослоями глин. Обломочный материал средней окатанности, занимает 25–30% объема аллювия. Количество галечного материала с глубиной возрастает до 30–40%, крупность увеличивается до появления мелких валунов. С поверхности толщи перекрыты аллювиальными глинами, песками, галечниками пойменного комплекса р. Урал. Коренными породами являются преимущественно туфы и туфоалевролиты бугодакской толщи (D_3bd); песчаники, глинисто-кремнистые сланцы зилаирской свиты (D_3-C_1zl); известняки кизильской свиты (C_{1-2}kz), а также габбро, гипербазиты и серпентиниты сакмарского комплекса ($\nu\sigma O_{1-2}$s).

Основным объектом изучения данной работы является самородное золото, полученное в ходе поисково-оценочных работ из россыпи Террасовая-II (рис. 1). Среднее содержание золота в промышленном контуре запасов колеблется от 61–75 до 306–402 мг/м^3. Максимальные концентрации золота, хотя и приурочены к нижней части разреза аллювия, но значительная его часть рассеяна по вертикали в интервале 4–6 м. В ходе поисково-оценочных работ россыпь была прослежена на 1240 м в длину при ширине от 60 до 320 м и мощности горной массы от 4.5 до 15.5 м (средняя – 9.4 м). Произведен подсчет балансовых запасов по категории C_1, которые составили 2962 тыс.м^3 горной массы и 335 кг золота [Казаков, Салихов, 2006].

Золото слабо окатанное, преобладают комковато-угловатые и пластинчатые формы, реже дендритовидные и скелетные, а также встречаются агрегаты с включениями вмещающих минералов (кварца, лимонита). Поверхность ямчатая, ноздреватая с многочисленными разнонаправленными царапинами и бороздами (рис. 1), отмечаются крупицы и проволоковидные образования «нового» золота, свидетельствующие о специфических условиях накопления и продолжающемся процессе вторичного минералообразования [Осовецкий, 2016].

По промышленной классификации золото преимущественно среднее (III класс), большая часть зерен имеет размеры от 0.8 до 1.5 мм. Вес расситованного золота по фракциям (мм) представлен (среднее по трем профилям): +2.5=20%; +1.6=12%; +1.0=17%; +0.6=21%; +0.3=25%; +0.1=7%. В россыпи отмечаются крупные зерна и мелкие самородки до 934 и 1412 мг, а также единичные мелкие зерна платиноидов [Сначёв, 2021]. Наибольшее количество значений параметра формы [Петровский, Сухарев, 2018; Силаев и др., 2013], рассчитанных по 220 зернам, оказались больше 1.5 ед., что позволяет отнести россыпь Террасовую (и близлежащие, имеющие схожие параметры) к россыпям ближнего сноса с незначительным механическим воздействием на золотины.

Элементный состав золота россыпей Террасовая-I, II и III довольно однороден и сопоставим с таковым расположенных рядом россыпей. В них присутствует только один тип золотин со средней пробностью 775–830. Отсутствие высокопробной каймы в золотинах и минимальные расхождения между содержаниями в центральной и краевой части зерен свидетельствуют о незначительном времени нахождения в зоне гипергенеза. Элементы-примеси

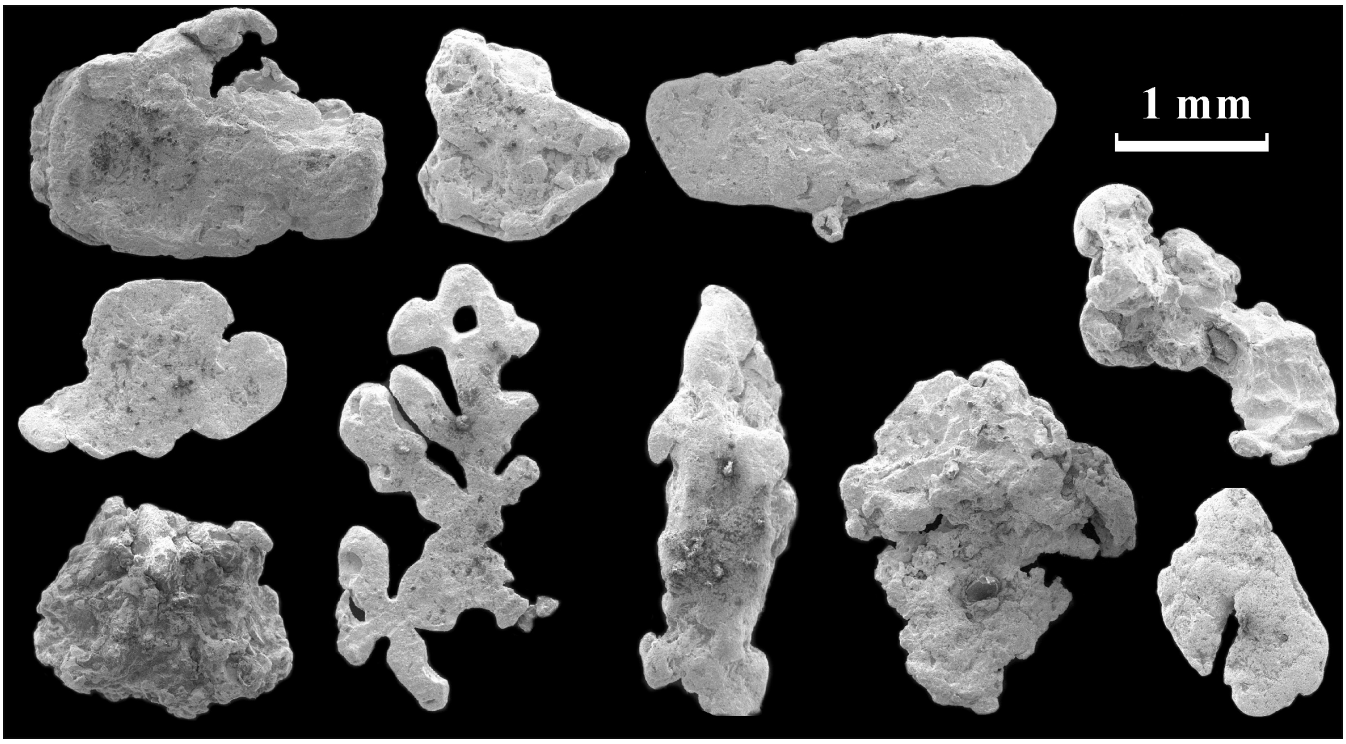


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения поверхности золотин из россыпей Террасовая-II

характерны для золота среднеглубинных орогенных месторождений [Петровская, 1973; Groves et al., 2003; Горячев, 2019; Lui, Beaudoin, 2021]. Минералы платиновой группы представлены преимущественно Os(45%)-Ir(35%)-Ru(17%) сплавами и единичными зернами платины с содержанием Fe от 5 до 10%.

Учитывая морфологические особенности золота и развитие современной гидросети, можно предположить, что коренными источниками благородных металлов в Уразовском россыпном поле, и в частности россыпи Террасовая-II, являлись расположенные в зоне Главного Уральского разлома месторождения и проявления золота (Кызылташское, Пучковское, Батмакайское, Березовая Роща I и II). В них широко развита золото-сульфидная минерализация в березитизованных и окварцованных карбонатных отложениях кизильской свиты, граувакках зилаирской свиты и углеродистых сланцах поляковской толщи. Последняя протягивается на десятки километров на север, и практически на всем своем протяжении является рудовмещающей для целого ряда золотых объектов (Сиратур, Фельшерское, Голенькие Горки, Широтная жила, Черноозерское) [Сначёв и др., 2016] и генерирует протяженные и богатые россыпи золота (Уйскую, Балбуковскую, Шардатма и др.).

Присутствие зерен минералов платиновой группы в объектах Уразовского россыпного поля и большинства россыпей Главного Уральского разлома связывается с широким развитием здесь габбро-дунит-гарцбургитового сакмарского комплекса ($\nu\sigma O_{1\text{-}2}s$). Повышенные содержания элементов группы платины и золота отмечались ранее и в близрасположенных медных месторождениях в габброидных массивах (Кирябинском, Вознесенском) [Знаменский, Знаменская, 2016], а также в хромитовых проявлениях Миндякского, Нуралинского и Таловского массивов [Зайков и др., 2016].

Работа выполнена в рамках Государственного заказа по теме № FMRS-2022-0011. Автор благодарит Г.В. Бойкова за предоставленную коллекцию золотин и И.А. Брызгалова (МГУ) за проведенные аналитические исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горячев Н.А. Месторождения золота в истории Земли // Геология рудных месторождений. 2019. Т. 61. №6. С. 3–18.
2. Зайков В.В., Мелекесцева И.Ю., Котляров В.А., Зайкова Е.В., Крайнев Ю.Д. Сростки минералов ЭПГ в Миасской россыпной зоне (Южный Урал) и их коренные источники // Минералогия. 2016. № 4. С. 31–46.
3. Знаменский С.Е., Знаменская Н.М. Структурный контроль и перспективы поисков золотого оруденения в зоне Нуралино-Вознесенско-Буйдинского разлома (Южный Урал) // Георесурсы. 2016. Т. 18. № 1. С. 14–18.
4. Казаков П.В. Россыпи золота в погребенном кар-

сте Миндякской межгорной депрессии (Южный Урал) // Вестник Пермского университета. Серия: Геология. 2019. Т. 18. № 3. С. 267–275.
5. Казаков П.В., Салихов Д.Н. Полезные ископаемые Республики Башкортостан (россыпное золото). Уфа: Гилем, 2006. 288 с.
6. Осовецкий Б.М. «Новое» золото. Пермь: ПГНИУ, 2016. 115 с.
7. Петровская Н.В. Самородное золото. М.: Наука, 1973. 348 с.
8. Петровский В.А., Сухарев А.Е. Морфология и состав обломочного золота из отработанных россыпей Кожимского района (Полярный Урал) // Инноватика и экспертиза. 2018. Т. 3. № 24. С. 85–92.
9. Силаев В.И., Хазов А.Ф., Жарков В.А., Сокерин М.Ю., Филиппов В.Н. Геологическая информативность обломочного золота в современных речных отложениях (на примере Предуральского краевого прогиба) // Уральский геологический журнал. 2013. Т. 96. № 6. С. 21–32.
10. Сначёв А.В. Геологическое строение, морфология и состав золота россыпи Террасовая-II (Южный Урал) // Нефтегазовое дело. 2021. Т. 19. № 5. С. 20–30.
11. Сначёв А.В., Латыпов Ф.Ф., Сначёв В.И., Рассомахин М.А., Кощуг Д.Г., Вяткин С.В. Сиратурское месторождение золота в углеродистых отложениях офиолитовой ассоциации (Южный Урал) // Вестник Московского университета, Серия 4: Геология. 2020. №. 5. С. 64–70.
12. Groves D.I., Goldfarb R.J., Robert F., Hart C.J. Gold deposits in metamorphic belts: overview of current understanding, outstanding problems, future research, and exploration significance // Economic Geology. 2003. V. 98. P. 1–29.
13. Lui H., Beaudoin G. Geochemical signatures in native gold derived from Au-bearing ore deposits // Ore Geology Reviews. 2021. V. 132. P. 104066.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МИНЕРАЛОПОДОБНЫХ ШЕЕЛИТОПОДОБНЫХ МОЛИБДАТОВ КАЛЬЦИЯ, ДОПИРОВАННЫХ ЛАНТАНОМ

Судакова А.Ю.[1], Михайловская З.А.[1, 2]

[1]Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия, nastya132618@mail.ru
[2]Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия, zozoikina@mail.ru

Шеелиты – группа минералов, которые кристаллизуются в тетрагональной сингонии (Пр. гр. $I4_1/a$, Z=4) и представляют собой твердые растворы на основе вольфрамата кальция $CaWO_4$. Шеелитоподобные соединения описываются общей формулой ABO_4, где A и B – катионы с большим разнообразием по степени окисления и размеру. Структура шеелита построена из восьмивершинников AO_8, связанных между собой по ребрам, и изолированных полиэдров BO_4 [Longo et al., 2011]. Наличие этих изолированных комплексов – важнейшая особенность структуры шеелита, определяющая многие из его свойств. Данные соединения могут использоваться в качестве фотокатализаторов, СВЧ-диэлектриков, люминофоров, лазерных материалов, ионных проводников и т.д. Поэтому изучение сложных оксидов со структурой шеелита представляет большой интерес.

Настоящая работа посвящена исследованию физико-химических свойств шеелитоподобных соединений на основе $CaMoO_4$, замещенных как в катионную подрешетку, так и совместно в обе подрешетки одновременно с использованием нескольких заместителей. Замещение в катионную подрешетку производилось атомами лантана по механизму катионных вакансий: $Ca_{1-3x}La_{2x}MoO_4$. Совместное замещение было реализовано согласно формуле $Ca_{0.9}La_{0.1}Mo_{0.9}M_{0.1}O_4$, где M – атомы ниобия и ванадия.

Состав порошковых образцов аттестовали с помощью рентгенофазового анализа. Выявлено, что замещение лантана в катионную подрешетку привело к образованию твердых растворов на основе $CaMoO_4$, кристаллизующихся в тетрагональной сингонии (пр. гр. $I\,4_1/a$) при $x \leq 0.175$. Совместное замещение не привело к формированию однофазных составов.

Изучены оптические свойства образцов. На спектрах диффузного отражения выявлены полосы поглощения в УФ части спектра, соответствующие переходам внутри анионного комплекса $[MoO_4]^{2-}$ (рис. 1 а). Проведен расчет ширины запрещенной зоны методом Кубелка-Мунка (рис. 1 б). В серии $Ca_{1-3x}La_{2x}MoO_4$ выявлено снижение ширины запрещенной зоны при увеличении концентрации допанта, что вероятнее всего связано с увеличением дефектности структуры, а именно с искажением тетраэдров $[MoO_4]^{2-}$.

Спектры фотолюминесценции $Ca_{0.925}La_{0.05}MoO_4$, $Ca_{0.9}La_{0.1}Mo_{0.9}Nb_{0.1}O_4$, $Ca_{0.9}La_{0.1}Mo_{0.9}V_{0.1}O_4$ содержат широкую полосу в области 400−800 нм, которая описывается тремя гауссовыми функциями с максимумами при ~500 нм, ~575 нм и ~650 нм (рис. 2). Неэлементарный характер полосы, вероятно, обусловлен сложной энергетической структурой мо-

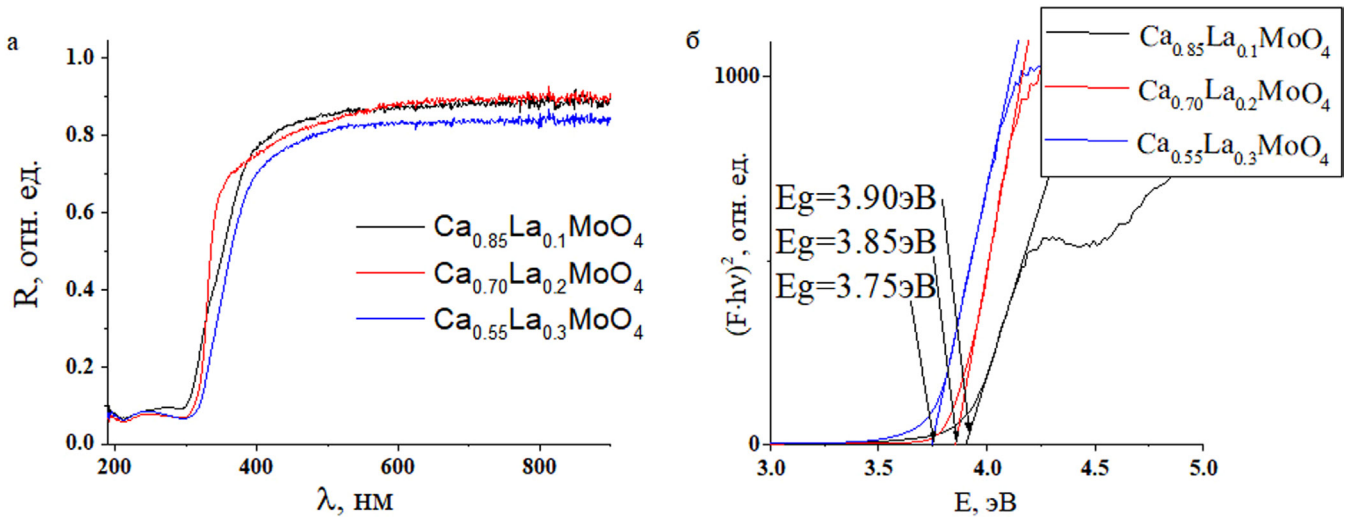


Рис. 1. Спектр диффузного рассеяния на примере серии твердых растворов $Ca_{1-3x}La_{2x}MoO_4$ (а), графики определения ширины запрещенной зоны для серии твердых растворов $Ca_{1-3x}La_{2x}MoO_4$ (б)

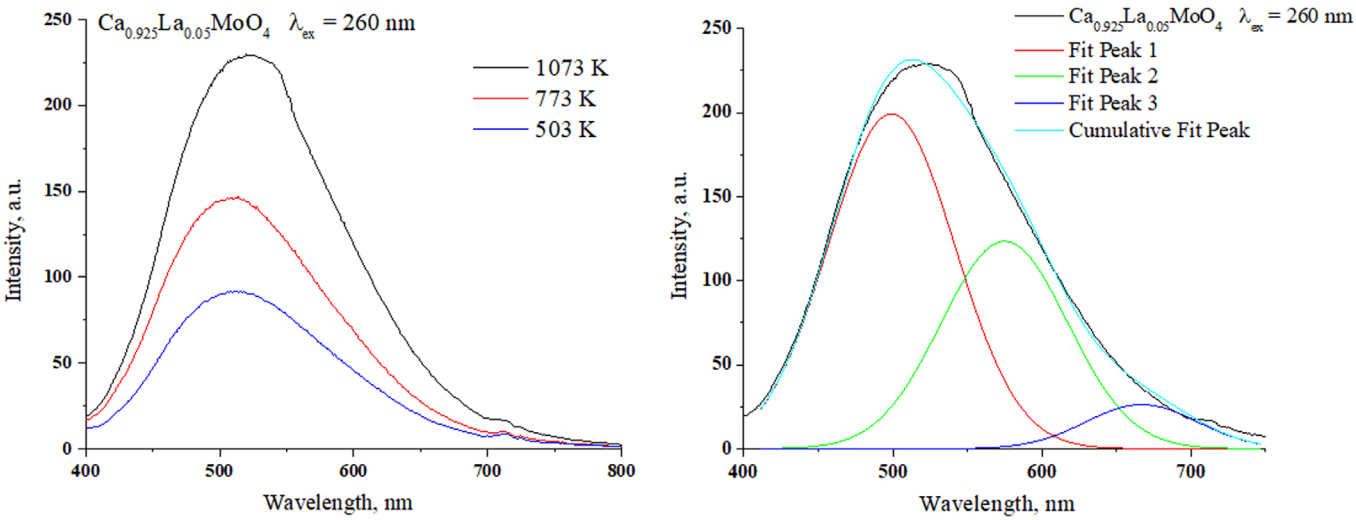


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции образцов на примере $Ca_{0.925}La_{0.05}MoO_4$ и их описание с применением функций Гаусса

лекулярного экситона, автолокализованного на оксианионном комплексе MoO_4^{2-}. По результирующей кривой установлено, что увеличение температуры отжига приводит к росту интенсивности люминесценции и смещению максимума полосы в сторону больших длин волн. Рассмотрена зависимость фотолюминесценции $Ca_{0.925}La_{0.05}MoO_4$ от температуры образца. Установлено, что снижение температуры с 473 К до 295 К приводит к значительному увеличению интенсивности люминесценции и сопровождается смещением максимума в низкоэнергетическую область спектра. Данное смещение обусловлено уменьшением колебательной энергии излучающих оксианионных комплексов в кристаллической решетке. Были измерены цветовые координаты $Ca_{0.925}La_{0.05}MoO_4$: x = 0.359, y = 0.515. Согласно диаграмме цветности, предложенной K.L. Kelly, образец обладает желто-зеленым (yellow green) излучением [Kelly, 1943].

Зафиксированы структурные изменения образцов вследствие допирования. На рамановских спектрах наблюдается уширение полос, связанное с искажением MoO_4 полиэдров, вызванное увеличением числа катионных вакансий при росте концентрации допанта (рис. 3). Методом ДТА выявлены термические эффекты, соответствующие упорядочению подрешетки кислорода в результате разворота полиэдров.

Методом импедансной спектроскопии исследованы электропроводящие характеристики замещенных молибдатов кальция. По полученным данным построены Аррениусовские зависимости электропроводности от обратной температуры. Показано, что электропроводящие характеристики $Ca_{1-3x}La_{2x}MoO_4$ снижаются вследствие уменьшения

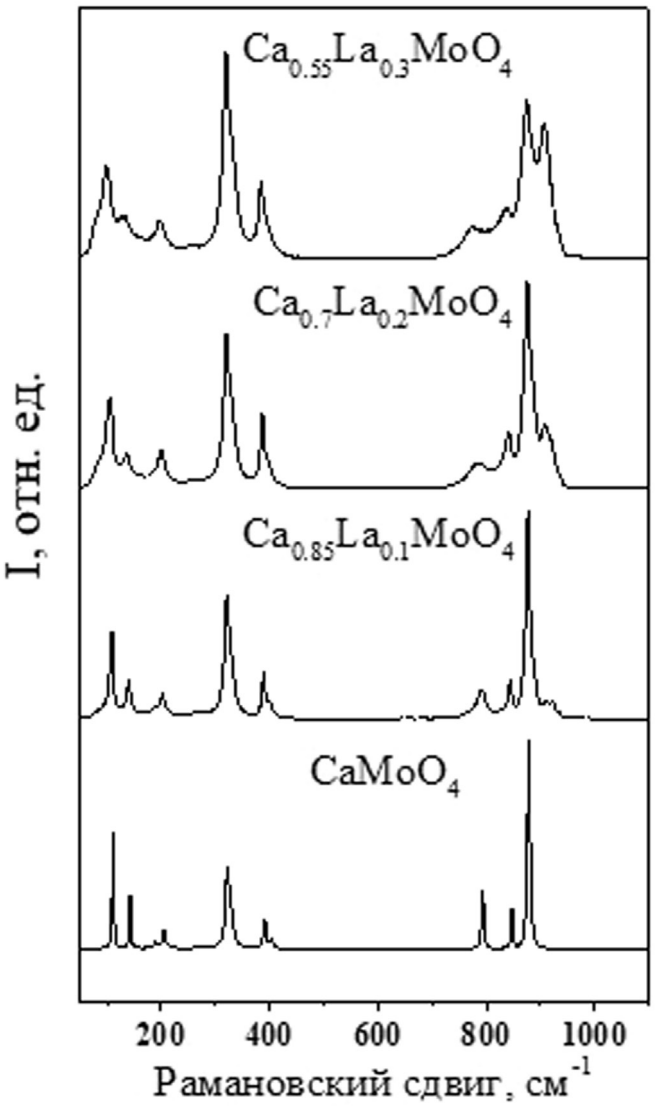


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния для серии $Ca_{1-3x}La_{2x}MoO_4$

подвижности ионов кислорода из-за внедрения в структуру ионов лантана.

Работа выполнена в рамках гранта РНФ 20-73-10048. Измерения осуществлялись в ЦКП Геоаналитик, дооснащение и комплексное развитие ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН осуществляется при финансовой поддержке Минобрнауки РФ на 2021-2023 гг., соглашение № 075-15-2021-680.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kelly K.L. Color Designations for Lights // J. Opt. Soc. Am. 1943. V. 33 P. 627–632.
2. Longo V.M., Gracia L., Stroppa D.G. et al. Joint Experimental and theoretical study on the nanomorphology of $CaWO_4$ crystals // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115(41). P. 20113–20119.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ РАЗЛИЧИЯ МЕЖДУ ХОНДРАМИ И МАТРИЦЕЙ РАВНОВЕСНЫХ ОБЫКНОВЕННЫХ ХОНДРИТОВ

Суханова К.Г.

Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, Санкт-Петербург, Россия, cris.suhanova92@yandex.ru

Равновесные обыкновенные хондриты (РОХ) большей частью сложены хондрами различных текстур, однако в них также присутствует межхондровая (матричная) часть. Матрица хондритов характеризуется значительно большей пористостью (40–60%) по сравнению с хондрами (1%), что делает ее более подверженной к миграции флюидов на родительских телах [Lewis et al., 2018]. В большей степени матричная часть хондритов сложена главными силикатами хондр (оливин, низко-Ca пироксен), также в ней может встречаться плагиоклаз, высоко-Ca пироксен, апатит, хромит, зерна Fe-Ni и троилит. В матрице хондритов иногда встречаются досолнечные зерна (алмаз, графит, карбид кремния, оксиды, органические соединения, обогащенные дейтерием), аморфные силикаты [Krot et al., 2006], первичные рефракторные конденсаты (корунд, хибонит, шпинель, перовскит, мелилит), которые не встречаются в качестве реликтовых зерен хондр [Lauretta, McSween, 2006]. Присутствие первичных конденсатов и досолнечных зерен в матрице допускает ее образование в результате прямой конденсации, однако конденсация в газово-пылевом облаке вряд ли могла привести к появлению зерен более 1 мкм [Nelson, Rubin, 2002], тогда как определение матрицы допускает размер отдельных зерен хондритов до 5 мкм.

Химический состав матрицы значительно отличается от валового состава хондритов, поскольку в ней наблюдаются высокие концентрации летучих и умеренно летучих элементов и отсутствует последовательное уменьшение количества летучих элементов в соответствии с падением их температуры конденсации [Friend et al., 2018], что характерно для валового состава хондритов. Характер распределения REE в валовом составе матрицы хондритов обычно связан с присутствием фосфатов и демонстрирует небольшую тенденцию к обогащенности LREE (La/Yb CI-нормированное 1.32-1.65), в то время как хондры обеднены ими (La/Yb CI-нормированное 0.41-1.09). Обогащенность LREE и положительная Ce-аномалия в материале матрицы указывают на окислительные условия в протопланетном диске на поздних стадиях образования хондритов [Inoue et al., 2004].

Изотопный состав хондр и матрицы также подтверждает их комплементарность. Так, состав изотопов кислорода в оливине и пироксене хондр почти идентичен обедненному ^{16}O оливину и пироксену матрицы, что предполагает их образование из единого изотопного резервуара [Kita et al., 2010].

Для определения геохимических различий силикатных минералов в хондрах и матрице РОХ было изучено содержание редких и редкоземельных элементов в оливине, пироксене и мезостазисе метеоритов Каргаполье (H4), Орловка (H5), Саратов (L4), Еленовка (L5), Бушхов (L6), Бюрбёле (L/LL4), Княгиня (L/LL5). Анализ содержания главных элементов в оливине порфировых хондр выполнен методом SEM-EDS (JEOL JSM-6510LA с ЭД-спектрометром JED-2200, ИГГД РАН). Содержание редких и редкоземельных элементов определено методом масс-спектрометрии вторичных ионов (SIMS) на ионном микрозонде Cameca IMS-4f в ЯФ ФТИАН. Материал для исследования был предоставлен Горным музеем Санкт-Петербургского горного университета. Изотопный состав кислорода в оливине измерен на ионном микроскопе Cameca IMS-1280 в институте геологии и геофизики Китайской академии наук.

Оливин, низко-Ca пироксен и мезостазис матрицы РОХ практически не отличаются по содержанию редких элементов от силикатных минералов порфировых хондр и не демонстрируют геохимических признаков, свойственных непорфировым хондрам.

Оливин матрицы равновесных обыкновенных хондритов характеризуется низким содержанием редких элементов (Zr, Nb, Al, Ti и Ni) и значением отношения Sm/La относительно хондр различных структур РОХ. Оливин матрицы РОХ по уровню содержания редких элементов и соотношению Hf и Yb в большей степени соответствует оливину порфировых хондр и не проявляет признаков, характерных для оливина хондр других структурных типов.

Низко-Ca пироксен матрицы РОХ по уровню содержаний редких элементов, так же как и оливин, соответствует порфировым хондрам и не демонстрирует особенностей редкоэлементного состава непорфировых хондр. Редкоэлементный состав мезостазиса матрицы РОХ также близок к мезостазису порфировых хондр.

Изотопный состав кислорода оливина порфировых хондр и матрицы равновесных обыкновенных хон-

дритов значительно не отличается. В неизмененных хондритах 4 петрологического типа наблюдается сохранение индивидуальных изотопных особенностей порфировых хондр, при этом соотношение изотопов кислорода в оливине матрицы РОХ близко к оливину хондры, рядом с которой находятся зерна оливина [Суханова, 2021]. Сходство изотопного состава кислорода оливина хондр и матрицы может являться следствием диффузионного обмена изотопами кислорода при небольшом нагреве материала хондритов в результате термального метаморфизма или признаком кристаллизации хондр и матрицы в едином изотопном резервуаре, еще до формирования хондритового тела. Для полного доказательства этого вывода требуются дополнительные исследования неравновесных обыкновенных хондритов.

Исследование выполнено в рамках темы НИР ИГГД РАН FMUW-2022-0005.

ЛИТЕРАТУРА

1. Суханова К.Г. Гетерогенность оливина хондр и матрицы равновесных обыкновенных хондритов. Материалы двадцать второй международной конференции «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле». Москва, 27–29 сентября, Борок, 1 октября 2021 г. М.: ИГЕМ РАН, 2021. С. 259–262.
2. Friend P., Hezel D.C., Barrat J.-A., Zipfel J., Palme H., Metzler K. Composition, petrology, and chondrule-matrix complementarity of the recently discovered Jbilet Winselwan CM2 chondrite // Meteoritics and Planetary Science. 2018. V. 53(12). P. 2470–2491.
3. Inoue M., Kimura M., Nakamura N. REE abundances in the matrix of the Allende (CV) meteorite: Implications for matrix origin // Meteoritics and Planetary Science. 2004. V. 39(4). P. 599–608.
4. Kita N.T., Nagahara H., Tachibana S., Tomomura S., Spicuzza M.J., Fournelle J.H., Valley J.W. High precision SIMS oxygen three isotope study of chondrules in LL3 chondrites: Role of ambient gas during chondrule formation // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2010. V. 74(22). P. 6610–6635.
5. Krot A.N., Yurimoto H., McKeegan K.D., Leshin L., Chaussidon M., Libourel G., Yoshitake M., Huss G.R., Guan Y., Zanda B. Oxygen isotopic compositions of chondrules: Implications for evolution of oxygen isotopic reservoirs in the inner solar nebula // Geochemistry. 2006. V. 66(4). P. 249–276.
6. Lauretta D.S., McSween H.Y. Meteorites and the early solar system II. University of Arizona Press, 2006. 919 p.
7. Lewis J.A., Jones R.H., Garcea S.C. Chondrule porosity in the L4 chondrite Saratov: Dissolution, chemical transport, and fluid flow // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2018. V. 240. P. 293–313.
8. Nelson V.E., Rubin A.E. Size-frequency distributions of chondrules and chondrule fragments in LL3 chondrites: Implications for parent-body fragmentation of chondrules // Meteoritics and Planetary Science. 2002. V. 37(10). P. 1361–1376.

СВОЙСТВА СМЕШЕНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ГАЛЛАТОВ, ФЕРРИТОВ И АЛЮМИНАТОВ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА

Товстопят С.В.[1], Еремин Н.Н.[1], Никольский М.С.[2]

[1]МГУ им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва, Россия, tovstopyat.sofiya@mail.ru
[2]ИГЕМ РАН, Москва, Россия

Редкоземельные алюминаты, галлаты и ферриты со структурой граната представляют большой интерес для науки и техники. Данные соединения обладают уникальными физическими свойствами, что позволяет их использовать в качестве активных сред для лазеров и магнитооптического вещества в ячейках Фарадея, помимо этого они являются перспективными кристаллическими матрицами для захоронения высокоактивных радиоактивных отходов [Лаверов и др., 2008].

Общая формула таких гранатов $A_3B_5O_{12}$, где A – редкоземельные элементы в позиции додекаэдра (24c), а B – Al, Ga, Fe, которые занимают тетраэдрическую (16a) и октаэдрическую (24d) позиции, анион O^{2-} расположен в общей позиции 96h. Структура состоит из чередующихся тетраэдров BO_4 и октаэдров BO_6, соединяющихся по вершинам и образующих трехмерный каркас. Полости, заключенные в этом каркасе, имеют форму додекаэдров, в центре которых располагается катион A^{3+}.

В ходе изучения литературы было установлено, что информация о большинстве возможных бинарных твердых растворов редкоземельных галлатов, ферритов и алюминатов со структурой граната отсутствует. Наиболее экспериментально исследованной является ферритная система, алюминатная, в свою очередь, является самой неизученной, что вероятно связано с меньшим объемом додекаэдрической полости внутри алюминиевого каркаса [Юдинцев, 2009]. Внутри галлатной системы преимущественно имеются данные по твердым растворам между тяжелыми редкими землями начиная с Dy и легким Nd и Pr, информации по другим предполагаемым комбинациям практически нет.

Целью данной работы стала оценка свойств смешения редкоземельных галлатов, ферритов и алюминатов со структурой граната.

Оценка энергии смешения твердых растворов производилась двумя способами: в приближении бесконечного разбавления и методом сверхъячеек [Еремин, Урусов, 2012]. В первом случае в приближении асимметричного твердого раствора уравнение свободной энергии смешения может быть представлено в виде:

$$\Delta G_{см} = \Delta H_{см} - T\Delta S_{см} = x_1 x_2 (x_2 Q_1 + x_1 Q_2) - T\Delta S_{см} \quad (1),$$

где $\Delta H_{см}$ – энтальпия образования твердого раствора (при T=0 K) состава x_1 мольных долей первого компонента, x_2 мольных долей второго компонента, Q_1 и Q_2 – параметры взаимодействия, которые в приближении бесконечного разбавления могут быть найдены с помощью следующих формул:

$$Q1 = E_{дефект}(Ln2 \text{ in } Ln1_3B_5O_{12}) + E_{стр.}(Ln1_3B_5O_{12}) - E_{стр.}(Ln2_3B_5O_{12}) \quad (2),$$

$$Q2 = E_{дефект}(Ln1 \text{ в } Ln2_3B_5O_{12}) + E_{дефект}(Ln2_3B_5O_{12}) - E_{стр.}(Ln1_3B_5O_{12}) \quad (3),$$

где $E_{дефект}$ – энергия изолированного дефекта, $E_{стр}$ – значение структурной энергии соответствующего граната на одну формулу. Для расчета энергии внутренних и примесных дефектов использовался подход Мотта-Литтлона, с радиусом первой сферы r1 8.5 Å и второй сферы r2 18.5 Å (ширина экранирующего слоя r1 – r2 10 Å)

Параметры взаимодействия, посчитанные в приближении бесконечного разбавления твердых бинарных растворов, были получены для всех существующих миналов редкоземельных алюминатов, галлатов и ферритов со структурой граната. При анализе полученных величин, было отмечено, что в зависимости от разницы ионных радиусов ΔR между примесным катионом и катионом в матрице, параметры взаимодействия закономерно увеличиваются вместе с ростом ΔR в пределах от ≈0.027 Дж для пары Y-Ho в алюминатной системе и до ≈42 кДж между Pr-Lu в галлатной. Помимо этого, наблюдается закономерное уменьшение параметров взаимодействия при увеличении радиуса катионов Al^{3+}, Ga^{3+}, Fe^{3+}, так, к примеру, в рамках аллюминатной системы для пары Eu-Lu параметры взаимодействия ≈18 кДж, для галлатной ≈16 кДж, а для ферритной ≈14 кДж.

Энтальпия смешения $H_{см}$ оценивалась в приближении того, что Q – взаимодействие линейно зависит от состава твердого раствора в первом приближении (формула 1). Энтальпия $H_{см}$ напрямую зависит от величин Q_1 и Q_2, поэтому она также зависит от контрастности в размерах ионных радиусов. В рамках метода сверхъячеек энтальпия смешения находится

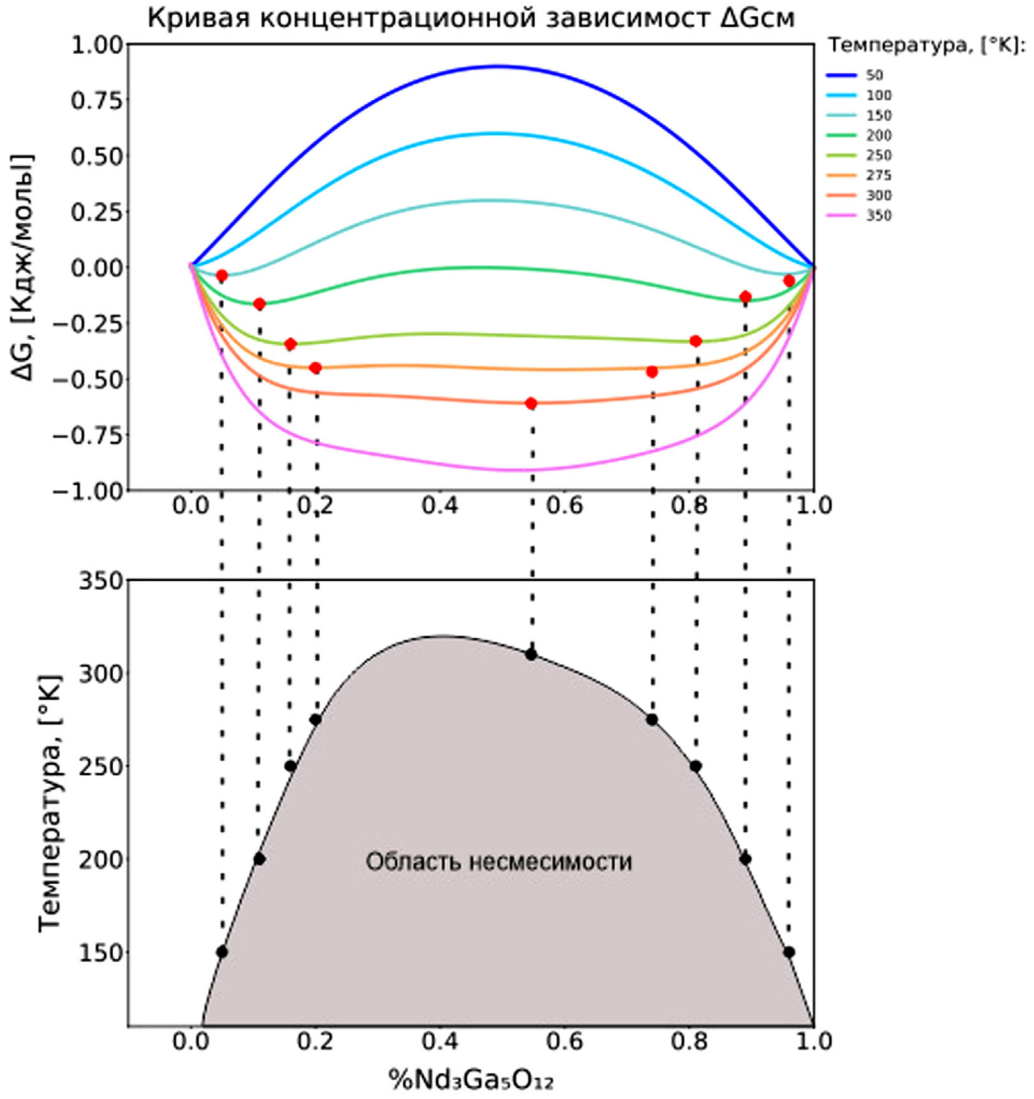


Рис. 1. Построение T-x диаграммы равновесия по концентрационным зависимостям ΔGсм

уже не по формулам 1–3, для ее определения можно использовать известное выражение:

$$\Delta H_{см} = E_{стр}(x) - E_{стр1} - E_{стр2} \quad (4).$$

Необходимо обозначить, что значения энтальпии смешения в больших сверхъячейках, как правило, несколько занижены относительно полученных методом бесконечного разбавления, что было отмечено в работе [Eremin et al., 2019]

Аналогично для энтальпии смешения, избыточная энтропия смешения определяется уравнением:

$$\Delta S_{см} = S(x) - x_1 S_1 - x_2 S_2 \quad (5),$$

где S(x) – энтропия твердого раствора, S_1 и S_2 – энтропии чистых компонентов. Полную энтропию кристалла S(x) можно представить в виде суммы конфигурационного вклада $S_к$, который определяется характером размещения атомов в узлах кристаллической структуры и теплового вклада $S_т$.

Для твердого раствора $(Nd,Gd)_3Ga_5O_{12}$ была построена область несмесимости (рис. 1), для этого значения $\Delta G_{см}$ аппроксимировались полиномиальной функцией 6 степени, после чего точки перегиба – абсциссы точек общей касательной – находились через производные к полученным функциям. $T_{кр}$ подбиралась до момента нахождения температуры, соответствующей минимуму функции. Такая небольшая температура – это следствие малых величин энтропии смешения, которые не превосходят 1 кДж, что свою очередь связано с близкими радиусами ионов Nd^{3+} и Gd^{3+}.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лаверов Н.П., Величкин В.И., Омельяненко Б.И., Юдинцев С.В, Петров В.А., Бычков А.В. Изоляция отработавших ядерных материалов: геолого-геохимические основы. М.: ИФЗ РАН, 2008. 280 с.
2. Еремин Н.Н., Урусов В.С. Атомистическое ком-

пьютерное моделирование структуры и свойств неорганических кристаллов и минералов, их дефектов и твердых растворов. Москва: ГЕОС, 2012. 428 с.

3. Юдинцев С.В. Сложные оксиды структурных типов пирохлора, граната и муратаита – матрицы для иммобилизации актинидных отходов ядерной энергетики. Диссертация на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук: 25.00.05. Москва: ИГЕМ РАН, 2009. 283 с.
4. Eremin N.N., Marchenko E.I., Petrov V.G., Mitrofanov A.A., Ulanova A.S. Solid Solutions of Monazites and Xenotimes of Lanthanides and Plutonium: Atomistic Model of Crystal Structures, Point Defects and Mixing Properties // Computational Materials Science. 2019. V. 157. P. 43–50.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЛАСТИ РАССЛОЕНИЯ ПРОМЕЖУТОЧНОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА СИСТЕМЫ Cu-Fe-S МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

Улыбин Д.А.[1, 2]

[1]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия, d.a.ulybin@mail.ru*
[2]*Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия*

Минералы тройной системы Cu-Fe-S, являющейся частью системы Cu-Fe-Ni-S, интересны в качестве сырьевого источника компонентов данной системы, а также минералов платиновой группы. Изучение твердофазных превращений, термодинамики системы является необходимым для моделирования образования магматогенных сульфидных месторождений, с последующей твердофазной эволюцией фаз. Наибольший исследовательский интерес вызывают промежуточный твердый раствор $(CuFe)S_{1-x}$ из-за образования большого числа минералов данной системы при его эксолюции, а также изоструктурный изокубанит, имеющий структуру сфалерита.

В настоящей работе представлены результаты анализа политермического дифракционного эксперимента образца синтетического образца кубанитового состава Cb-12 [Sinyakova et al., 2012], выполненного на синхротроне ESRF станции ID 22 (рис. 1).

Исследуемый образец имел примеси халькопирита и пирротина, тем не менее, валовый состав соответствовал кубанитовому.

При исследовании синтетических и природных образцов кубанита методами ДТА фиксируются экзотермические эффекты при температурах 906, 916, 1020 °C, которым приписываются два последовательных полиморфных перехода изокубанита и температура ликвидуса [Kosyakov et al., 2014]. При нагревании вблизи температуры 970 °C, а также в начале охлаждения, появляются дифракционные отражения фаз, не описываемые структурами, известными в системе Cu-Fe-S. Структурный анализ фазы α показал, что соединение имеет вюрцитоподобную структуру, где в позициях цинка разупорядоченно находятся атомы меди и железа. Дифракционная картина β фазы индицируется в пространственной группе $I4_1/amd$ (табл. 1).

Фазы α и β сосуществуют вместе с пирротином, что противоречит текущим представлениям о квазибинарности разреза $FeS\text{-}CuFe_2S_3$.

Частицы синтетического изокубанита дополнительно исследовали на монокристальном дифрактометре, по результатам чего исследуемые частицы состояли из двух изокубанитовых доменов разориентированных относительно кристаллографической оси (111) на 60°. Подобное двойникование характерно при перестроении ГПУ в КПУ, происходящее при

Таблица 1. Кристаллографические параметры обнаруженных фаз при 970 °C

Фаза	Состав	Пр.гр	a, Å	c, Å
α	(CuFe)S	$P6_3mc$	3.562(3)	5.812(5)
β	-	$I4_1/amd$.	6.008(1)	8.483(2)

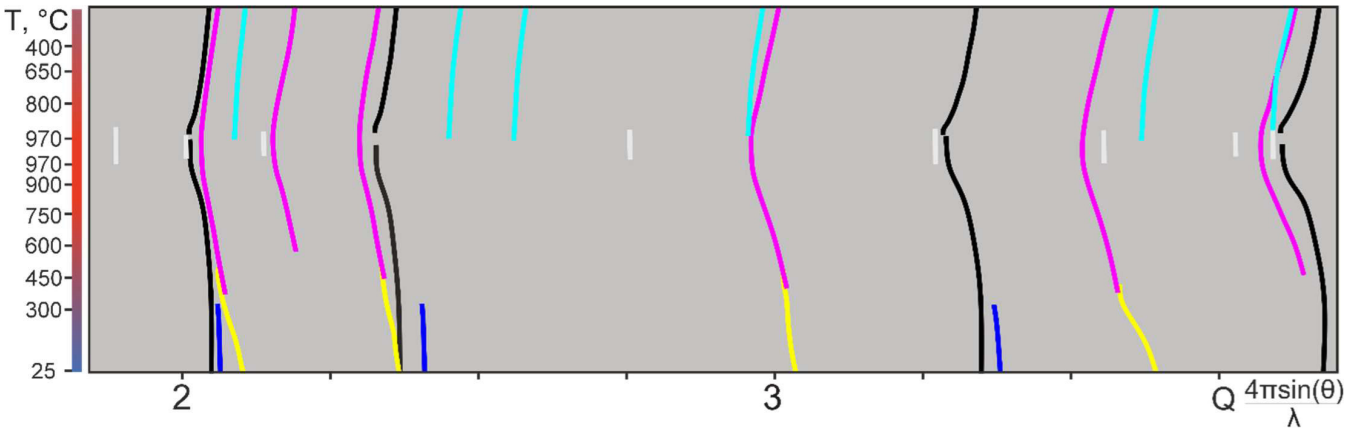


Рис. 1. Схема дифракционной картины. Цветовая схема дифракционных отражений: синий – халькопирит, желтый – пирротин низкотемпературный, черный – изокубанит, пурпурный – пирротин, серый – неизвестная фаза α, бирюзовый – неизвестная фаза β

переходе из структуры вюрцита в структуру сфалерита, что подтверждает существование модификации кубанита со структурой вюрцита.

Выражаю благодарность: Синяковой Е.Ф. за предоставление образцов синтетического кубанита, а также Комарову В.Ю. и A. Fitch за предоставление дифракционных данных, полученных на синхротроне.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kosyakov V.I., Sinyakova E.F. Melt crystallization of $CuFe_2S_3$ in the Cu–Fe–S system // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2014. V. 115. P. 511–516.
2. Sinyakova E.F., Kosyakov V.I. One-dimensional solidification of the CuFe2S3 melt // Vestnik Otdelenia nauk o Zemle RAN. 2012. V. 4. P. NZ9001.

(Y+P+As) – ОБОГАЩЕННЫЙ ЦИРКОН В ПЕГМАТИТАХ ПОЛЯРНОГО УРАЛА

Уляшева Н.С.

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия, nataliaulyashewa@yandex.ru

Циркон является источником информации о возрасте геологических процессов, температуре минералообразования и характере гидротермальных флюидов [Аранович и др., 2017]. Редкие (Hf, Y, P, U, Th, Sc, Nb, Ti) и редкоземельные элементы могут входить в структуру циркона в виде примесей путем изовалентного (Hf^{4+}, U^{4+}, Th^{4+})↔Zr^{4+} («гафноновый» тип) и гетеровалентного $(Y, REE)^{3+}$ + P^{5+}↔Zr^{4+} + Si^{4+} («ксенотимовый» тип) изоморфизмов [Hoskin, Schaltegger, 2003]. Циркон, имеющий высокие содержания этих элементов, можно наблюдать в метасоматически измененных породах, претерпевших флюидную переработку [Аранович и др., 2017; Скублов и др.,2011].

Циркон с повышенным содержанием P, Y, As, U и REE обнаружен в биотит-кварц-альбитовых (олигоклазовых) пегматитах Центрально-Уральской тектонической зоны Полярного Урала. Пегматиты образуют поле (шириной около 5–10 км) жильных образований. Жилы мощностью 0.5–1.5 м прорывают вдоль и поперек сланцеватости амфиболиты харбейского метаморфического комплекса. Породы имеют розовую окраску, массивную текстуру и блоковую, пегматоидную, иногда катакластическую структуру. Они состоят из кислого плагиоклаза (60–70%), кварца (10–20%), биотита (1–10%), КПШ (0–5%), мусковита (0–2%), карбоната (0–1%), граната (ед. зерна) и т.д. Пегматиты, по-видимому, претерпели постмагматические метасоматические изменения, о чем свидетельствуют реликтовые участки, представленные КПШ в крупных зернах кислого плагиоклаза, а также прожилки, обогащенные карбонатом, мусковитом и хлоритом. Количество Na_2O в породах варьирует и составляет около 6 мас. %. В породе редко можно встретить As, Sr, Sb, Y, Bi, Sc, Hg, Nb-содержащие минералы, имеющие микроскопические размеры.

Морфологические особенности и состав циркона из пегматита изучены с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA3 LMH с энергодисперсионной приставкой X-MAX 50 mm Oxford instruments. Катодолюминесцентные изображения минерала получены на СЭМ ThermoFischer Scientific Axia ChemiSEM с выдвижным детектором катодолюминесценции RGB (цветная) с диапазоном обнаружения длин волн 350–850 нм. Исследования проводились в ЦКП «Геонаука» ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (г. Сыктывкар).

По окраске, морфологическим признакам, внутреннему строению, характеру включений и составу можно выделить два типа циркона.

Циркон первого типа представлен прозрачными идиоморфными призматическими (КУ – 1–3) розовыми кристаллами с гладкой поверхностью, часто со следами хрупких деформаций (рис. 1 a). Включения в нем представлены кварцем и игольчатым длиннопризматическим апатитом. Внутреннее строение минерала однородное, осложнено зонами роста, хорошо наблюдаемыми на снимках в режимах BSE и CL. На катодолюминесцентных фото четко видны светло- и темноокрашенные участки. Иногда по краям минерала можно наблюдать зоны растворения и перекристаллизации, выражающиеся обрастанием зерен циркона первой генерации (G1) тонкой корочкой минерала новой генерации (G2), на CL и BSE снимках имеющей темную окраску.

Циркон второго типа представлен светло-коричневыми полупрозрачными идиоморфными шестоватыми игольчатыми длиннопризматическими (КУ – 3–5) минералами (рис. 1 b, c) с неравномерной пористой структурой, а также с включениями кварца, альбита, мусковита, КПШ, ксенотима, монацита, анкерита, апатита, мышьяковистого пирита. Встречаются кристаллы циркона с гладкими гранями, не деформированные, а также сильно трещиноватые катаклазированные зерна с углублениями на поверхности. Внутреннее строение этого типа циркона неоднородное. На фото в режиме CL видно, что минерал имеет темную окраску по сравнению с цирконом первого типа (G1). На BSE снимках наблюдаются темные и светлые участки как концентрически зональные, так и в виде неравномерных пятен.

Циркон первого типа (G1) и светлые зоны циркона второго типа имеют химический состав (в вес. %): SiO_2 31–33, ZrO_2 57–66, HfO_2 1–3.2, UO_2 0–0.4, CaO 0–0.6, FeO 0–0.5. Составы краевых зон (G1) циркона первого типа и темные участки и зоны циркона второго типа схожи и характеризуются содержаниями (в вес. %): SiO_2 19–26, ZrO_2 40–56, HfO_2 1–3.2, UO_2 0–4, ThO_2 0–3, Na_2O 0–0.7, CaO 1–3, FeO 0.8–3.4; Al_2O_3 0–0.7, K_2O 0–0.3, TiO_2 0–1, P_2O_5 1.4–5.9, Y_2O_3 2–7.2, As_2O_3 0.3–3.2, Yb_2O_3 0–2.5, Dy_2O_3 0–1.3, Er_2O_3 0–1.32, Sc_2O_3 0–0.35, Nb_2O_5 0–1.6. Наблюдается постоянная примесь таких элементов, как Hf, Ca, Fe, P, Y, As, U.

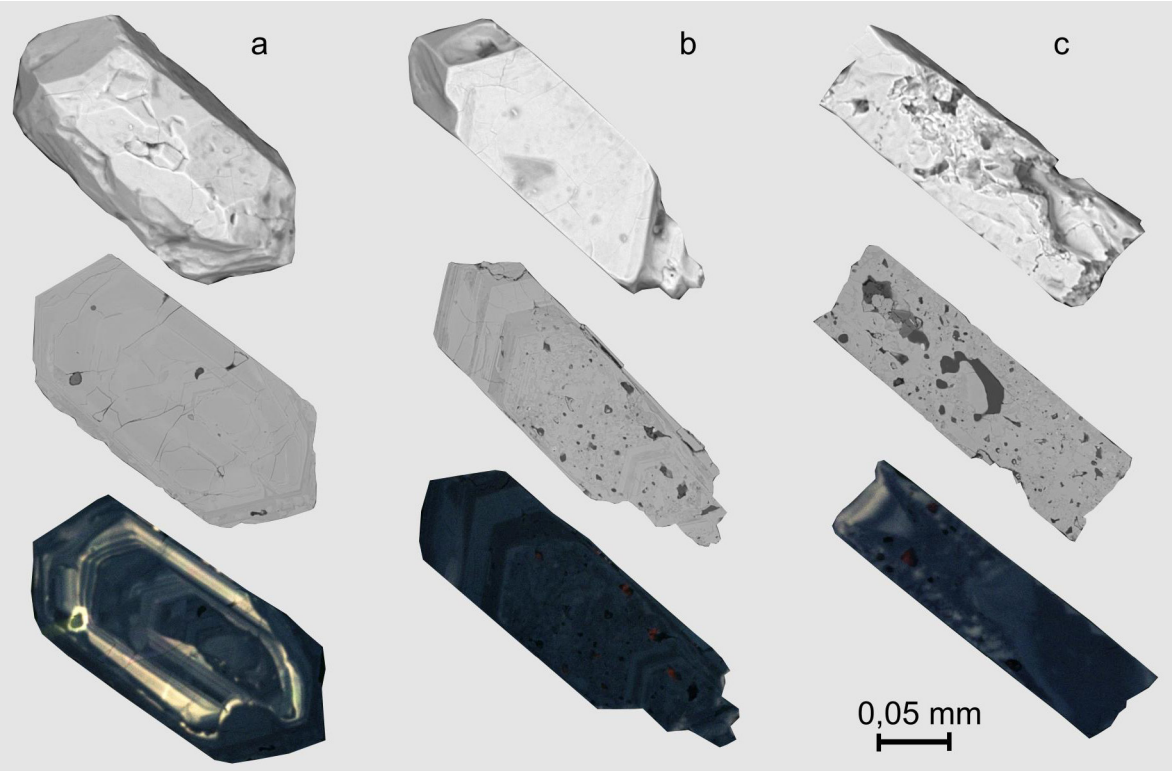


Рис. 1. Морфологические особенности, снимки в режимах BSE и CL кристаллов циркона первого (a) и второго (b, c) типов

Учитывая избыток Y над P, можно предположить, что в структуру минерала входит гидроксил-ион.

Таким образом, циркон первого типа имеет, скорее всего, магматический генезис, краевые зоны которого подверглись перекристаллизации и представлены более поздним гидратированным цирконом. Циркон второго типа – это минералы, частично или полностью претерпевшие метамиктизацию, растворение и перекристаллизацию под воздействием щелочных растворов. Присутствие в составе циркона таких элементов, как As, Na, K свидетельствует, скорее всего, о насыщенности ими гидротермального флюида.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аранович Л.Я., Бортников Н.С., Зингер Т.Ф., Борисовский С.Е., Матреничев В.А., Перцев А.Н., Шарков Е.В., Сколотнев С.Г. Морфология и элементы-примеси циркона из океанической литосферы осевой зоны Срединно-Атлантического хребта (6–13 с.ш.): свидетельства особенностей магматической кристаллизации и постмагматических преобразований // Петрология. 2017. Т. 25. №. 4. С. 335–361.
2. Скублов С.Г., Марин Ю.Б., Галанкина О.Л., Симакин С.Г., Мыскова Т.А., Астафьев Б.Ю. Первая находка аномально (Y+REE)-обогащенных цирконов в породах Балтийского щита // Доклады АН. 2011. Т. 441. № 6. С. 792–799.
3. Hoskin P.W.O., Schaltegger U. The composition of zircon and igneous and metamorphic petrogenesis // Rev. Miner. Geochem. 2003. V. 53. P. 27–62.

ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ И ОСОБЕННОСТИ РАЗЛОЖЕНИЯ ГИПСА

Упорова Н.С., Леонова Л.В., Гуляева Т.Я.

Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург, Россия, nuporova84@yandex.ru

Гипс – одно из старейших известных связующих. Известная история гипса восходит к 6000 году до нашей эры. Самыми древними сооружениями, в которых использовался гипс, сохранившимися до наших дней, являются пирамиды [Gonçalves et al., 2015]. Гипс – дигидрат сульфата кальция $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, является одним из самых распространенных сульфатов в природе [Freyer et al., 2003]. В настоящее время гипс имеет широкое применение в различных сферах деятельности человека, особенно в строительстве. Одна из важнейших причин этого – то, что гипс – экологически чистый материал, а изделия на его основе обладают отличными тепловыми и акустическими свойствами. Для звуко- и теплоизоляции желательна высокая чистота продуктов из натурального гипса, поскольку наличие примесей влияет на его свойства. Однако и природный гипс связан с широким ассортиментом дополнительных минералов, в основном карбонатов, кремнезема и оксидов металлов. Но в то же самое время всё чаще рассматривается вопрос применения модификаторов и примесей для улучшения характеристик гипса как функционального материала [Kondratieva et al., 2017]. С каждым годом растет потребление гипса, и вследствие промышленного интереса к гипсу как к одному из самых экологичных и огнестойких строительных материалов, исследование его физико-химических свойств в широком интервале температур является актуальной задачей. Гипс используется как в форме дигидрата и полугидрата, так и в безводных формах (ангидрит II-III), которые получают при обжиге и прокаливании, поэтому так важно изучение термического поведения гипса в широком интервале температур, а также параметры дегидратации и полиморфных превращений гипса разной химической чистоты, а также энтальпии этих процессов для прогнозирования энергозатрат на обработку материала.

Методики исследования и образцы

В данной работе изучены термические свойства, рентгенофазовый состав в широком интервале температур, изображения SEM, анализы EDS и элементные карты шестнадцати образцов природного гипса из разных месторождений и геологических объектов России и ближнего зарубежья.

Исследование физико-химических процессов и термических характеристик образцов природного гипса выполнено с помощью прибора синхронного термического анализа STA 449 F5 Jupiter (NETZSCH, Германия) методами дифференциального термического анализа (ДТА) и термогравиметрии (ТГ) в температурном интервале (30–1300) °C. Погрешность в определении температуры составляет (±1°), ошибка в определении изменения массы (±0.05%) (свидетельство о поверке №С-С/14-02-2022/131933018). Обработка данных ДТА-ТГ производится с помощью программного обеспечения NETZSCH Proteus. Для исследования кинетики процессов выполнялись измерения ДТА при скоростях нагрева 2, 5, 10, 15, 20 К/мин. Расчет кинетики производится с помощью программного обеспечения NETZSCH Thermokinetics.

Минерально-фазовый состав порошкообразных образцов был выполнен с использованием метода порошковой дифрактометрии. Данные рентгеноструктурного анализа были получены с использованием дифрактометра XRD-7000 (Shimadzu, Япония) с CuKα-излучением в диапазоне углов 3–70°, с шагом $\Delta(2\theta) = 0.02°$ и экспозицией 1.2 с на каждом шаге. Расшифровка рентгенограмм материалов была проведена с помощью программного обеспечения SiroQuant. Исследования терморентгеновской дифракции проведены с помощью высокотемпературной приставки НТК-1200N фирмы Anton Paar в диапазоне температур 25–1200 °C.

Изображения сканирующей электронной микроскопии (SEM), энергодисперсионные спектры (EDS) и карты по элементам были получены с помощью сканирующих электронных микроскопов JEOL JSM-6390LV и TESCAN MIRA LMS (S6123), оснащенных спектрометром INCA Energy 450 X-MaxEDS и программным обеспечением AZtecOne с ускоряющим напряжением 20 кВ и временем экспозиции 5 мс на пиксель. Образцы изучались на свежих сколах, напыление углеродное.

Результаты

Дериватограммы гипса аналогичны друг другу в интервале температур 30–900 °C. При нагревании дигидрата сульфата кальция происходит его обезвоживание в два этапа с образованием промежуточного полугидрата ($CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ (бассанит))

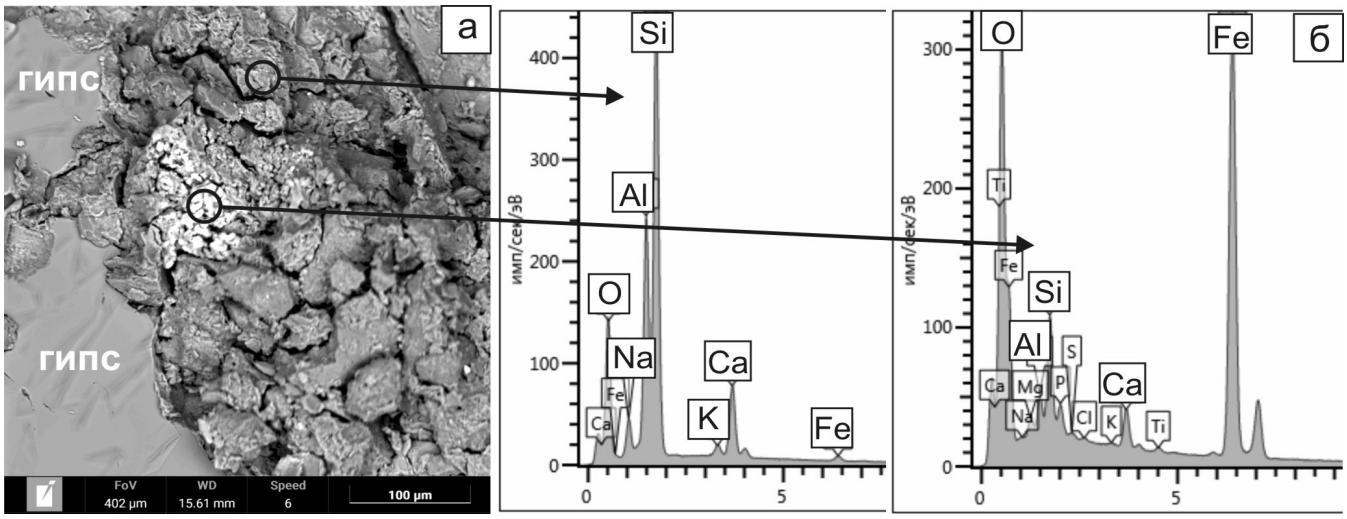


Рис. 1. Проба гипса из глинисто-карбонатно-гипсово-песчаных отложений мыса Казантип (Керченский п-ов, Крым): а – СЭМ фото наиболее глинистого участка; б – ЭДС спектры элементов-примесей в изучаемой пробе гипса

[Иванова, 1974; Sebbahi et al., 1997; Hao et al., 2021]. Далее полугидрат гипса при повышении температуры превращается в ангидрит (γ-CaSO4 – ангидрит III). Затем при нагревании следует экзотермическая реакция, обусловленная необратимым полиморфным превращением γ-ангидрита (ангидрит III) в нерастворимую орторомбическую β-фазу (ангидрит II)) без потери массы. Далее в интервале температур (1211–1218) °C для разных образцов фиксируется эндотермическая реакция с минимумом, связанная с обратимым полиморфным превращением (ангидрит II → ангидрит I) без изменения массы. Теоретические значения потери массы для чистого гипса составляют 20.95 %, связанные с дегидратацией. Наши данные по термогравиметрии близки теоретическим значениям в интервале (30–900) °C. Однако важно отметить, что при высоких температурах, в интервале (900–1300) °C значения потери массы для образцов гипса разнятся между собой. Имеются несколько образцов, для которых зафиксированы значительные изменения ТГ при высоких температурах и составляют от 2 до 20 %. Также для этих образцов на кривой ДТА отмечаются дополнительные эндотермические реакции при температуре близкой к ~1280 °C, однако ранее в работе [West et al., 1954] сообщалось о плавлении эвтектической композиции между $CaSO_4$ и CaO при

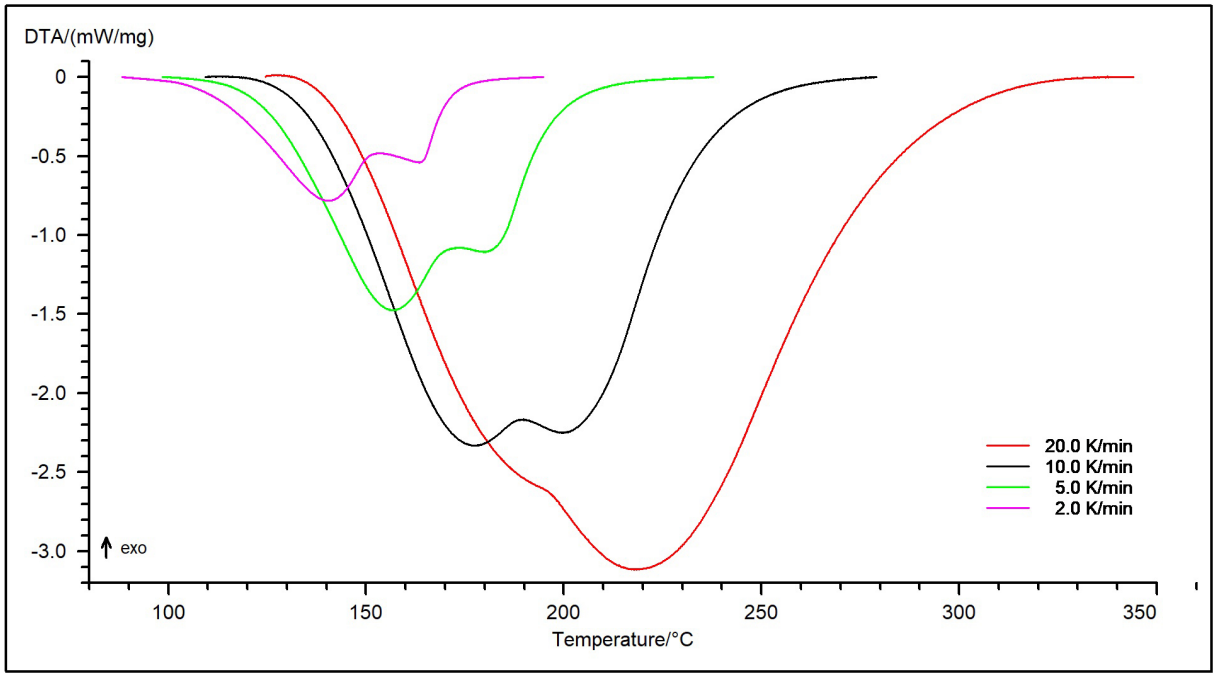


Рис. 2. ДТА-кривые гипса (Кунгурская пещера), полученные при разных скоростях нагрева: 2; 5; 10; 20 К/мин

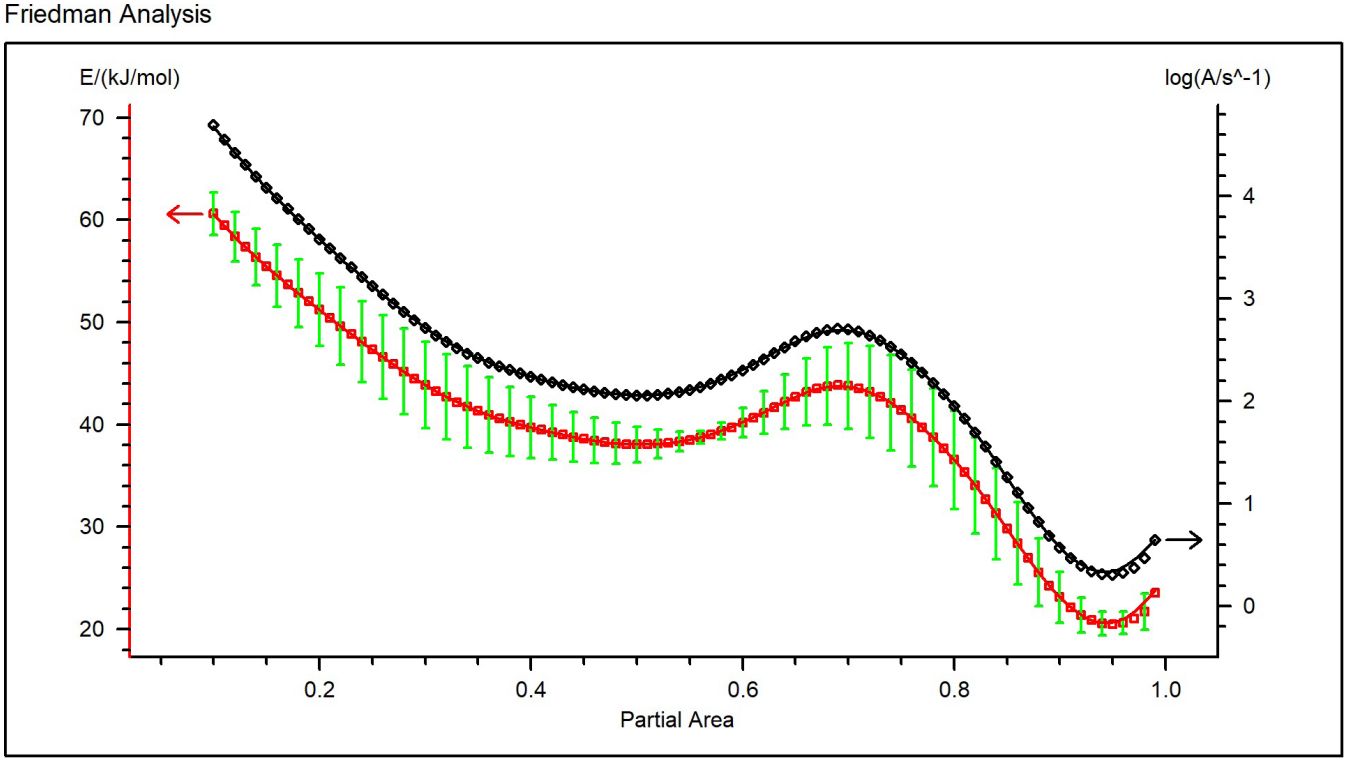


Рис. 3. Результаты безмодельного изоконверсионного анализа по Фридману реакции дегидратации образца гипса (Кунгурская пещера), где E – эффективная энергия активации реакции; A – предэкспоненциальный фактор. По оси абсцисс отложена степень превращения

температуре 1350 °C, что выше обнаруженной нами реакции. Вероятнее всего, потери массы связаны с ранним разложением ангидрита [Sebbahi et al., 1997] по реакции $CaSO_4 \rightarrow CaO+SO_2+0.5O_2$, где примесь является затравкой для начала деструкции ангидрита. Проанализировав данные по термогравиметрии и дифрактометрии, получаем некоторую корреляцию потерь массы ангидрита при высоких температурах от чистоты образцов. По данным рентгеновской дифрактометрии, основными примесями в исследуемых образцах являются кварц, кальцит, слюда. По результатам же сканирующей электронной микроскопии и анализов EDS обнаружены и включения глинистых минералов (рис. 1) и сульфидов.

Также в работе проведена оценка кинетических параметров для некоторых образцов гипса. Чтобы получить полную кинетическую оценку механизма дегидратации гипса и другие кинетические параметры, такие как предэкспоненциальный фактор A и точный параметр модели реакции n, необходимы исследования свойств при разных скоростях сканирования. При измерении ДТА при разных скоростях нагрева, температуры пиков смещаются в сторону более высоких температур (рис. 2).

В литературе до сих пор нет единого мнения насчет механизма термической дегидратации гипса и стадийности процесса [Hazzat et al., 2017]. В результате данного исследования, с помощью ПО NETZSCH Thermokinetics проведен предварительный безмодельный анализ по Фридману (рис. 3), который показывает экстремальный характер зависимости энергии активации от степени превращения, откуда четко определяется число стадий обезвоживания гипса. Затем для всех химических и физических процессов, происходящих в гипсе, определены значения эффективных энергий активации, параметр модели реакции и кинетическая модель с использованием неизотермического метода нелинейной регрессии, которая основана на минимизации разницы между экспериментальными и расчетными данными с использованием уравнения.

Работа выполнена в рамках темы Госзадания ИГГ УрО РАН № АААА-А19-119071090011-6 на оборудовании ЦКП «Геоаналитик» (ИГГ УрО РАН), дооснащение которого поддержано грантом Минобрнауки РФ (Согл. №075-15-2021-680).

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розинова Е.Л. Термический анализ минералов и горных пород. Л.: Недра, 1974. 399 с.
2. Freyer D., Voigt W. Crystallization and phase stability of $CaSO_4$ and $CaSO_4$-based salts // Monatsh. Chem. 2003. V. 134. P. 693–719.

3. Gonçalves M.C., Fernanda M. Materials for construction and civil engineering: Science, processing, and design. Springer International Publishing Switzerland, 2015. 902 p.
4. Hao J., Cheng G., Hu T., Guo B., Li X. Preparation of high-performance building gypsum by calcining FGD gypsum adding CaO as crystal modifier // Construction and Building Materials. 2021. V. 306. P. 124910.
5. Hazzat M.El, Sifou A., Arsalane S., El Hamidi A. Novel approach to thermal degradation kinetics of gypsum: application of peak deconvolution and Model-Free isoconversional method // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2020. V. 140. P. 657–671.
6. Kondratieva N., Barre M., Goutenoire F., Sanytsky M. Study of modified gypsum binder // Construction and Building Materials. 2017. V. 149. P. 535–542.
7. Sebbahi S., Ould Chameikh M.L., Sahban F., Aride J., Benarafa L., Belkbir L. Thermal behavior of Moroccan phosphogypsum // Thermochimica Acta. 1997. V. 302. P. 69–75.
8. West R.R., Sutton W.J. Thermography of Gypsum // Journal of The American Ceramic Society. 1954. V. 37(5). P. 221–224.

ВЕЩЕСТВЕННАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТЕХНОГЕННОЙ РОССЫПИ ОСТРОВА АСКОЛЬД (ЗАЛИВ ПЕТРА ВЕЛИКОГО)

Федоров С.А.[1, 2], Власов И.А.[2], Якимов Т.С.[3], Петрова Д.А.[2], Пеньков П.М.[2]

[1]Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
[2]Уральский государственный горный университет, Екатеринбург, Россия
[3]Тихоокеанский океанологический институт ДВО РАН, Владивосток, Россия

Отбор пробы был произведен на побережье острова Аскольд (залив Петра Великого Японского моря), в северо-восточной части бухты Наездник, в устье ручья Основательный. Проба является техногенной россыпью, состоящей из материала смешанного генезиса (в пробе присутствуют аллювиальные и делювиальные отложения). Субстратом пробы были верхнемеловые биотит-роговообманковые граниты и плагиограниты. Геология коренных порода о. Аскольд и его золотоносность ранее исследовалась в работах [Леликов, 2013; Ставрова и др., 2020]: приведены описания стратифицированных отложений, магматических образований, дана краткая минеральная характеристика коренного месторождения золота, изучены флюидные включения, пробность и морфология такого золота. Однако, сведений о химическом и минеральном составе россыпи в литературе приводится крайне мало.

В работе исследовались песковая часть техногенной россыпи. Минеральный состав определялся на рентгеновском дифрактометре XRD 7000C. Рудные минералы исследовались под сканирующим электронным микроскопом VEGA LMS фирмы TESCAN, оснащенным энергодисперсионной приставкой Xplore30 фирмы OXFORD Instruments. Химический состав материалов, в том числе содержания Au, Ag и Zr, был установлен с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой Spectroflame Modula S. Содержания примесных элементов определялись на электродуговом атомно-эмиссионном спектрометре «Гранд-Поток».

Проба представлена изометричными зернами. Максимальный диаметр частиц составляет 5 мм. Распределение частиц пробы по крупности приведено на рис. 1.

Суммарный цвет материала желтовато-серый. Окатанность зерен различна, в пробе встречаются зерна как средней окатанности (свойственные аллювиальным отложениям), так и неокатанные, угловатые (привычные для делювиальных отложений).

Основным минеральным видом, слагающим пробу, является кварц, менее распространены полевые шпаты, такие как микроклин, ортоклаз и альбит, и каолинит. Рудные и акцессорные минералы представлены преимущественно гематитом, ильменитом, цирконом, титанитом, ксенотимом, отенитом. Вещественный состав соответствует аркозовым пескам. Минеральный и химический составы пробы приведены в таблице 1 и таблице 2, соответственно.

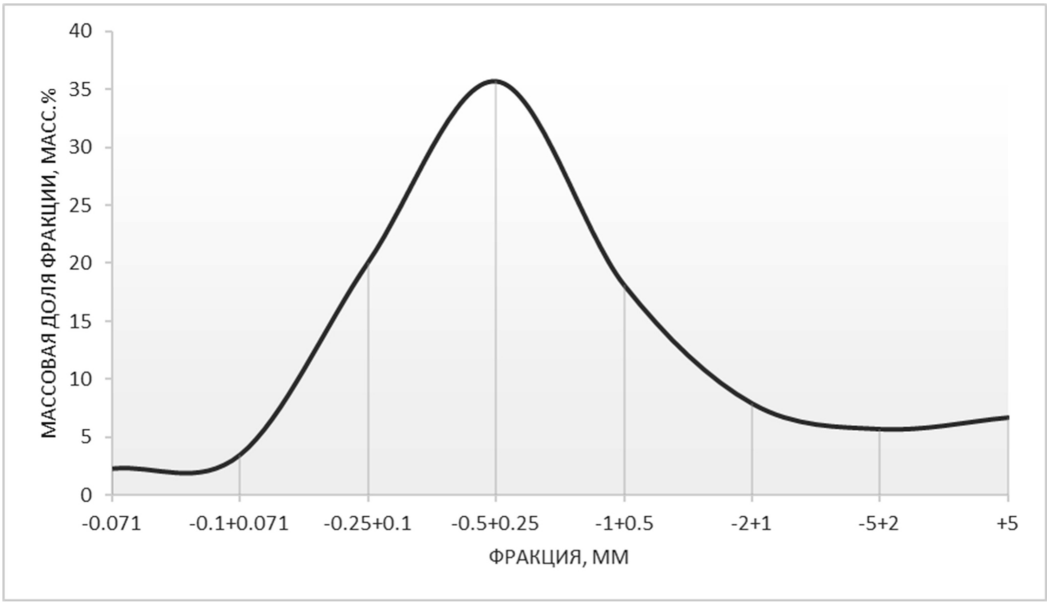


Рис. 1. Гранулометрический состав техногенной россыпи с о. Аскольд

Таблица 1. Минеральный состав исходной техногенной россыпи с о. Аскольд

Минерал	Содержание, мас. %	Минерал	Содержание, мас. %
Кварц	58	Амфиболы	2
Микроклин	14	Ильменит	1
Ортоклаз	9	Гематит	1
Альбит	10	Магнетит	<1
Каолинит	5	Сумма прочих	<1

Таблица 2. Химический состав техногенной россыпи с о. Аскольд (фракция менее 5 мм)

Петрогенные элементы		Примесные элементы			
Компонент	Содержание, мас. %	Элемент	Содержание, г/т	Элемент	Содержание, г/т
SiO_2	81.1	Au	0.5	Ni	50
Al_2O_3	8.90	Ag	0.5	Co	24
CaO	0.92	Zr	240	Cr	230
MgO	0.60	Cu	59	V	190
FeO	0.20	Pb	35	Mn	670
Fe_2O_3	2.78	Zn	73	P	520
K_2O	2.21	As	78		
Na_2O	0.68	Sn	5.9		
TiO_2	0.92	Mo	3.1		
Сумма	98.3	W	6.5		

В пробе обнаружены рудные содержания золота порядка 0.5 г/т и повышенные содержания, в сравнении с кларками содержаниями для псаммитовых осадочных пород, таких металлов как вольфрам, хром, ванадий, серебро, медь, свинец, цинк, мышьяк, олово, молибден и кобальт. Остальные примесные элементы находятся в пределах кларковых значений.

Кварц и полевой шпат слагают основную массу пробы. Зерна этих минералов в большинстве случаев не образуют сростки и могут являться сопутствующим сырьем как полезные ископаемые. Для рудной минерализации наиболее интересны такие минералы как гематит, ильменит, магнетит, циркон и золото.

Гематит образует таблитчатые и пластинчатые кристаллы размерами от 50 мкм до 1 мм в диаметре. Ильменит также встречается в форме пластинчатых кристаллов, мелкозернистых агрегатов (в том числе и полиминеральные агрегаты) размерами от 0.1 до 0.5 мм. Некоторые зерна ильменита подвергнуты лейкоксенизации (повышенное количество Ti). Магнетит установлен в форме октаэдрических кристаллов и их обломков, содержит небольшую примесь титана (до 1.5 мас. %) в отдельных зернах, наблюдаются структуры распада. Циркон представлен в основном призматическими кристаллами (комбинация тетрагональных призм и дипирамид), размером 50–300 мкм.

Золото в пробе встречается в виде частиц размерами от 100 до 750 мкм (рис. 2). Цвет металла желтый с красноватым оттенком. Частицы практически неокатанные с незначительными следами скольжения. На частицах часто просматриваются ровные грани кристаллов со слабой шагреневой поверхностью – все это указывает на близкое расположение субстрата золота. Сами частицы представляют собой сростки кристаллов (предположительно, ромбододекаэдров), чешуек и пластинок, размер которых варьирует от 10 до 200 мкм. Пленок и корочек окислов железа на поверхности золота не обнаружено. Пробность высокая (содержание Au 82.7–100 мас. %), основные примеси – серебро (до 11.5 мас. %), железо (до 17.3 мас. %), тантал (до 2 мас. %) и медь (до 1.2 мас. %). Данные по крупности частиц Au согласуются с литературой [Леликов, 2013], однако отличаются по содержанию самого металла в россыпи.

Проведено гравитационное обогащение материала с предварительным истиранием пробы до крупности -0.5 мм на лабораторном турбулизационном центробежном сепараторе К-80 при давлении воды 1 атм и 935 оборотов в мин. В результате обогащения выход концентрата составил 0.6 мас. %, хвостов 99.4 мас. %.

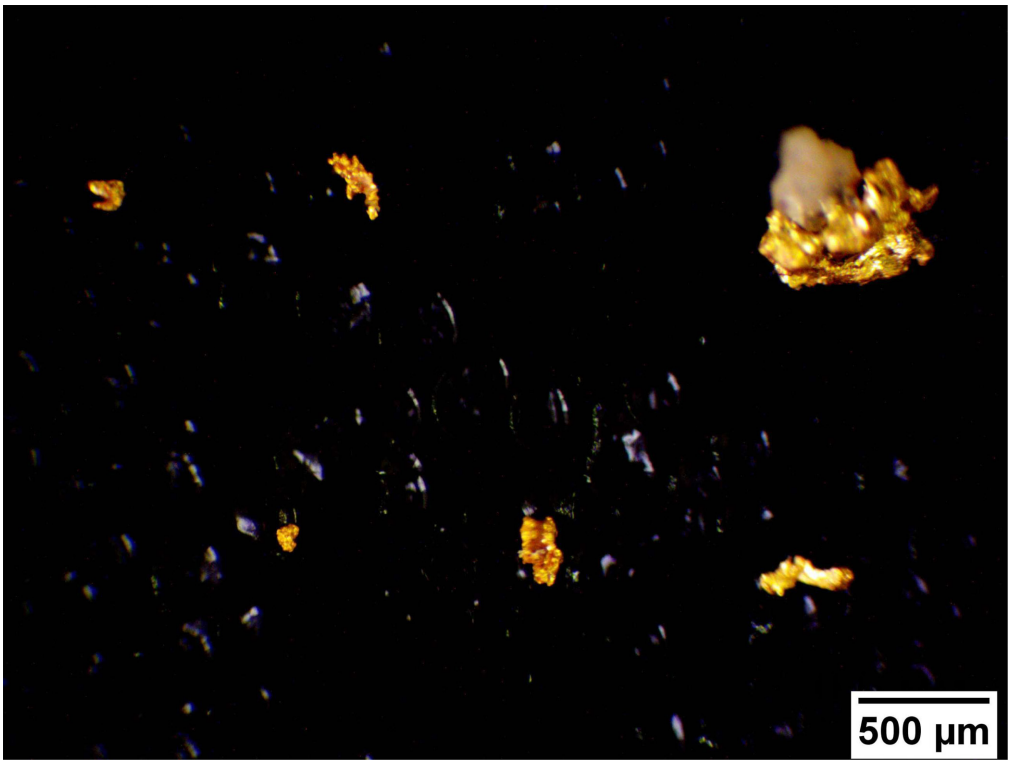


Рис. 2. Частицы самородного золота из техногенной россыпи о. Аскольд

Содержание золота и серебра в концентрате составили 1.2 и 1.0 г/т, соответственно. Количество циркония составило 0.38 мас. %. Стоит отметить высокое содержание титана в концентрате, значение которого вышло за пределы обнаружения оборудованием (более 1.3 мас. %).

Исследование подготовлено в соответствии с государственным заданием, выданным Минобрнауки РФ, на выполнение НИР для ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет» № 075-03-2023-219 от 16.01.2023.

ЛИТЕРАТУРА

1. Леликов Е.П. Остров Аскольд: геологическое строение и золотоносность // Вестник ДВО РАН. 2013. № 6. С. 198–204.
2. Ставрова О.О., Прокофьев В.Ю., Мохов А.В., Бортников Н.С. Месторождение золота Аскольд (остров Аскольд, Приморье, Россия): физико-химические параметры и состав рудообразующих флюидов // Геология рудных месторождений. 2020. Т. 63. № 3. С. 272–277.

ИЗУЧЕНИЕ СРАВНИТЕЛЬНОЙ СТАБИЛЬНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ФОРМ СЕРЫ

Федяева М.А.[1, 2], Лепешкин С.В.[2, 3], Оганов А.Р.[3]

[1]Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия, femaal.femaal3@yandex.ru
[2]Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия, s.lepeshkin@skoltech.ru
[3]Сколковский Институт Науки и Технологии, Москва, Россия, a.oganov@skoltech.ru

В природе существует более 30 аллотропных форм самородной серы. Серу можно найти как в чистом виде, так и в качестве включений в полостях минералов и в биологических системах [Greenwood, Earnshaw, 1997]. В связи с важностью серы в природных процессах, мы применили метод глобальной оптимизации [Lepeshkin et al., 2019] для определения оптимальных структур молекул серы S_n (рис. 1) в широком диапазоне составов (n = 2–21).

Нами была исследована стабильность молекул с использованием различных критериев: численных значений вторых производных энергии молекул по составу (Δ^2E), энергий фрагментации (E_{frag}) и значений HOMO-LUMO щелей. На основе полученных данных нами были определены наиболее устойчивые («магические») молекулы, которые должны иметь наибольшую стабильность и распространенность. Так, молекула S_8 имеет максимальное значение Δ^2E и образует наиболее распространенную аллотропную форму серы (ромбическую α-S), в которую со временем при комнатной температуре переходят все другие модификации [Steudel, Eckert, 2003].

Нами были определены закономерности изменения стабильности молекул с ростом температуры от 0 K до 1500 K (рис. 2). Полученные значения позволяют объяснять экспериментальные данные, а также предсказывать молекулярный состав кристаллической, жидкой и газовой форм серы при различных температурах. Так, например, известная молекула S_7 имеет отрицательное значение Δ^2E при 0 K, но при температурах выше 900 K имеет положительную вторую производную свободной энергии Гиббса по составу (Δ^2G), что согласуется с экспериментальными данными.

Таким образом, было показано, что рассмотренные параметры (Δ^2E и E_{frag}) являются количественной мерой стабильности, позволяющие предсказать легкость образования молекул и соответствующих молекулярных кристаллов. Температурная зависимость указанных выше показателей устойчивости

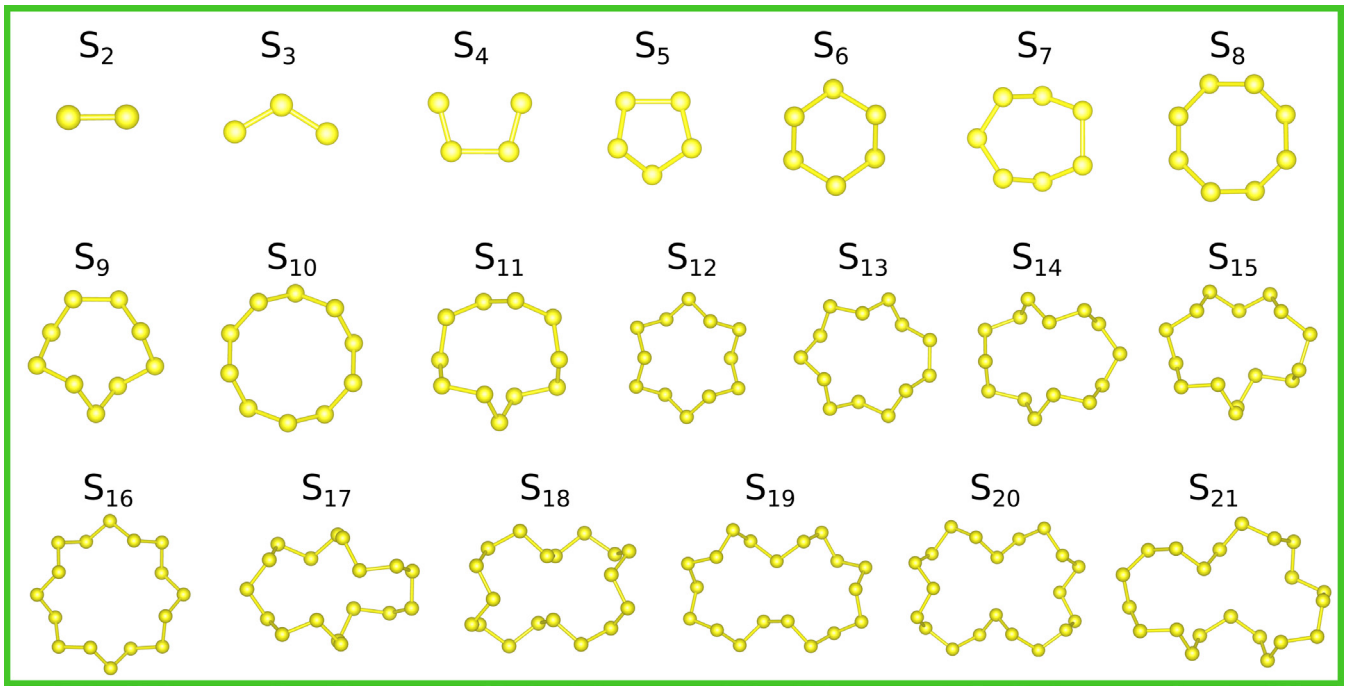


Рис. 1. Структуры молекул серы S_n (n = 2–21)

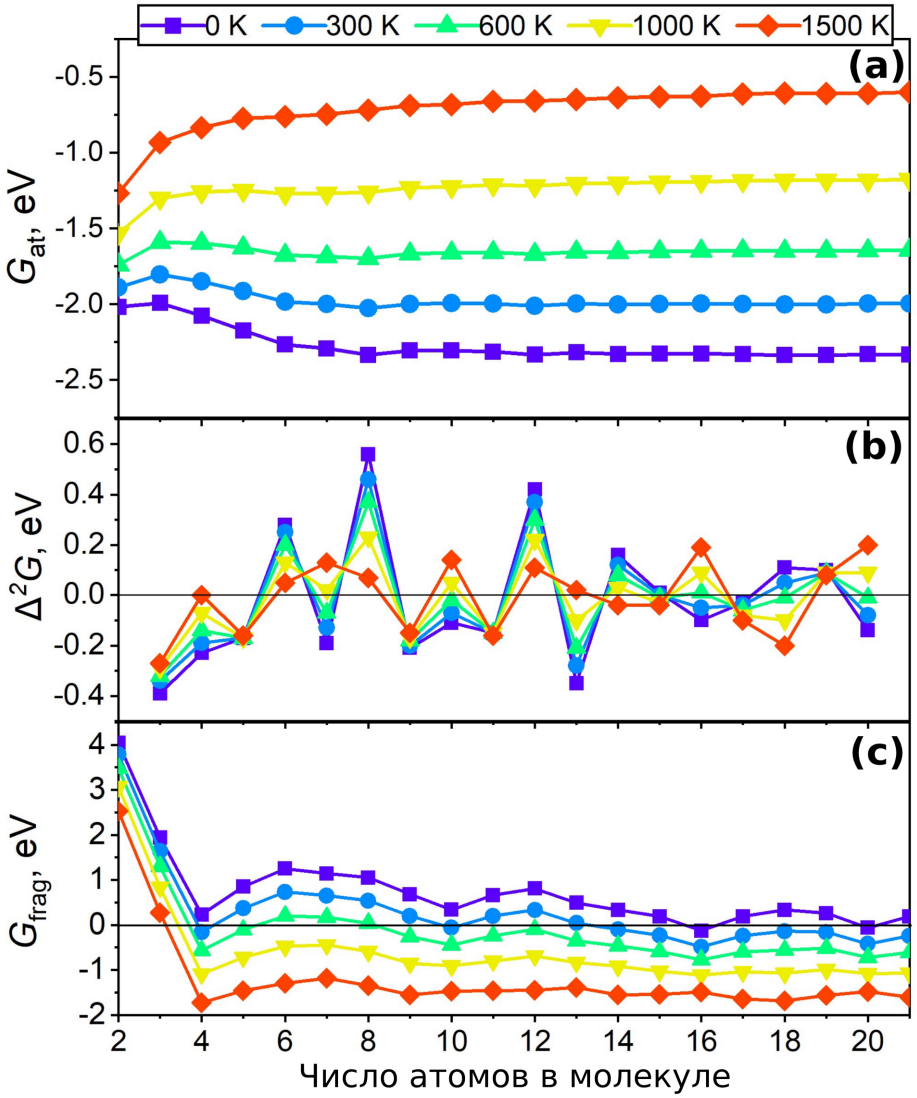


Рис. 2. Термодинамика молекул серы: (а) энергия атомизации, (б) производная второго порядка энергии по составу, (в) энергия фрагментации молекул S_n (при температурах T = 0, 300, 600, 1000, 1500 K)

объясняет множество фактов об аллотропных модификациях серы, ее молекулах в газовой фазе и т.д. Теоретически определенные «магические» кластеры серы играют особую роль в структурной химии и геохимии этого элемента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Greenwood N.N. and Earnshaw A. (Eds.) Chemistry of the Elements. Second edition. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997. 1400 p.
2. Lepeshkin S.V., Baturin V.S., Uspenskii Y.A. and Oganov A.R. Method for Simultaneous Prediction of Atomic Structure and Stability of Nanoclusters in a Wide Area of Compositions // J. Phys. Chem. Lett. 2019. V. 10. P. 102–106.
3. Steudel R. and Eckert B. Solid sulfur allotropes. In Elemental sulfur and sulfur-rich compounds I. (Ed. R. Steudel). Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York. 2003. P. 1–80.

ТЕРМОРЕНТГЕНОГРАФИЯ: ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ

Филатов С.К.[1], Фирсова В.А.[2], ВолковС.Н.[2, 3], Бубнова Р.С.[2]

[1]Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия, filatovstanislav@gmail.com
[2]Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия
[3]ФИЦ Кольский научный центр, Апатиты, Россия

Данные порошковой рентгеновской дифракции позволяют решать следующие задачи – определять качественный и количественный фазовый состав образцов, с использованием метода Ритвельда уточнять структурные параметры фаз, начиная от параметров элементарной ячейки вплоть до координат и параметров смещений атомов, заселенности позиций, вычислять длины и углы связей и др. Соответственно, используя дифракционные данные, полученные в переменных термодинамических условиях (температура, давление, химический состав), можно исследовать протекающие в веществе фазовые и химические превращения, эволюцию структурных параметров, строить фазовые диаграммы, рассчитывать тензор термического расширения, барического сжатия, композиционных (химических) деформаций и устанавливать основные закономерности формирования структуры вещества.

Этим задачам посвящен практикум по терморентгенографии – будут рассмотрены возможности применения программных комплексов для обработки больших массивов терморентгендифракционных данных. Сертифицированные программные комплексы ThetaToThensor-2013 и RietveldToThensor-2018 (правообладатель ИХС РАН) и ТРХ-Tensors-2019 (правообладатель СПбГУ) [Бубнова и др., 2013; Бубнова и др., 2018] направлены на обработку больших массивов экспериментальных дифракционных данных, полученных при изменении различных термодинамических параметров; массивы являются исходными данными. Программы различаются методами обработки дифракционных данных и расчета параметров элементарной ячейки. В программе ThetaToTensor используется метод подбора профиля (profile fitting), в RietveldToThensor – метод Ритвельда. На завершающем этапе в программах реализован расчет тензора расширения и построение его 3D поверхности и главных сечений. Расчет основан на анализе температурных зависимостей параметров элементарной ячейки и проводится согласно формализму, описанному в [Филатов, 1990; Белоусов, Филатов, 2007]. Формализм может быть использован для расчета коэффициентов сжимаемости или композиционных (химических) деформаций.

Практикум по программному обеспечению метода терморентгенографии будет проводиться под руководством авторов ПО – молодежной командой СПбГУ и ИХС РАН: к.г.-м.н. А.П. Шаблинским, к.х.н. Я.П. Бирюковым, к.г.-м.н. О.С. Шорец, С.В. Деминой, И.О. Левашовой.

Примеры терморентгендифракционных съемок образцов, рассматриваемых на практикуме, выполнены в Ресурсном Центре «Рентгенодифракционные методы исследования» Научного Парка СПбГУ.

Работа поддержана грантом РНФ № 22-13-00317.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белоусов Р.И., Филатов С.К. Алгоритм расчета тензора и построение фигур коэффициентов теплового расширения в кристаллах // Физика и химия стекла. 2007. Т. 33. С. 377–382.
2. Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Филатов С.К. Программа определения тензора термического расширения и графическое представление его поверхности // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39. С. 505–509.
3. Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Филатов С.К., Волков С.Н. *RietveldToTensor*: программа для обработки больших массивов порошковой рентгендифракционных данных, полученных в переменных условиях // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. С. 46–58.
4. Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия. Л.: Недра, 1990. 288 с.

АНАЛИЗ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ, АККУМУЛИРОВАННЫХ РАСТИТЕЛЬНОСТЬЮ ОРЕНБУРГСКОЙ ОБЛАСТИ (РОССИЯ)

Фокина А.К., Киселева Д.В., Окунева Т.Г., Шагалов Е.С., Панкрушина Е.А., Рянская А.Д.

Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург, Россия, fokina.a.k@ya.ru

Термин «тяжелые металлы» был впервые употреблен еще в 1817 г. немецким химиком Леопольдом Гмелиным (Leopold Gmelin), который разделил известные в то время химические элементы на три группы: неметаллы, легкие металлы и тяжелые металлы [Habashi, 2009]. К тяжелым металлам было отнесено 25 элементов с плотностью от 5.31 до 22.00 г/см^3. Тяжелые металлы относятся преимущественно к рассеянным химическим элементам, поэтому загрязнению ими подвергается земная поверхность, в частности, почвенный покров и гидросфера, а также атмосфера [Добровольский, 1983, 2004]. К естественным источникам тяжелых металлов относятся горные породы (из продуктов выветривания которых сформировался почвенный покров), вулканы, космическая пыль, эрозия почв, испарение с поверхности морей и океанов, выделение их растительностью [Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989; Богдановский, 1994]. Антропогенные источники поступления связаны, в основном, с работой предприятий угледобывающей, металлургической, химической промышленности и энергетического комплекса [Титов и др., 2014].

Проблема тяжелых металлов и металлоидов (ТММ) привлекает внимание специалистов из различных областей. ТММ являются одной из категорий загрязняющих веществ. Попадая в растения из почвы и воздуха, они способны аккумулироваться в растительных тканях в разных количествах. Накопление ТММ в растениях зависит от физиологических особенностей самого растения и содержания поллютантов в почвах. В нормальных условиях тяжелые металлы содержатся в растениях в незначительных количествах и не являются вредными. Однако концентрация ТММ увеличивается из-за высокого развития промышленности и транспортной сети, а также из-за содержания полезных ископаемых (геохимических и геологических особенностей различных районов).

Ведущие отрасли экономики Оренбургской области – топливная промышленность, чёрная и цветная металлургия, химическая, нефтехимическая и пищевая отрасли. На территории Оренбургской области находится крупнейшее в России Оренбургское газоконденсатное месторождение, ведётся добыча нефти в районе Предуралья, расположены месторождения железных (Халиловское), медных (Гайское) и никелевых руд, асбеста (Киембаевское), каменной соли (Илецкое) др. Ежегодный рост добычи и переработки углеводородного сырья, увеличение выпуска продукции металлургической промышленности, тяжелого машиностроения, энергетики приводит к неизбежному загрязнению окружающей природной среды.

Цель исследования – изучение аккумуляции ТММ в растениях в разных экологических зонах Оренбургской области, выявление особенностей накопления ТММ по отношению к объектам промышленности.

Материалы и методы. Для определения ТММ было взято 263 образца растительности Оренбургской области (точки пробоотбора указаны на карте (рис. 1)). Для транспортировки пробы были отобраны в пакеты из крафт-бумаги.

Лабораторные исследования собранных образцов проводились в блоке чистых помещений Института геологии и геохимии УрО РАН.

Пробоподготовка образцов проводилась следующим образом:

1) Сушка образцов в сушильном шкафу при температуре 60 °С в течение 2 часов

2) Измельчение образцов до крупности не более 2 мм

3) Очищение от внешних загрязнителей путем промывки и сушки

4) Отбор представительной навески 50–100 мг

5) Растворение образцов методом открытого разложения в HNO_3 (конц) при температуре 90 °С в течение 24 часов

6) Перевод в мерные пробирки (15 см^3) с доведением до метки 1% HNO_3. Пробы готовы для измерения аналитического сигнала методом ИСП-МС.

Количественное определение содержания ТММ (Be, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Mo, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, Pb) проводилось методом квадрупольной масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на масс-спектрометре NexION 300S.

Результаты и обсуждение. Анализ распределения тяжелых металлов и металлоидов показал разнообразность их содержания в растительности в Оренбургской области.

По полученным данным был вычислен коэффициент концентрации. Почти все рассматриваемые

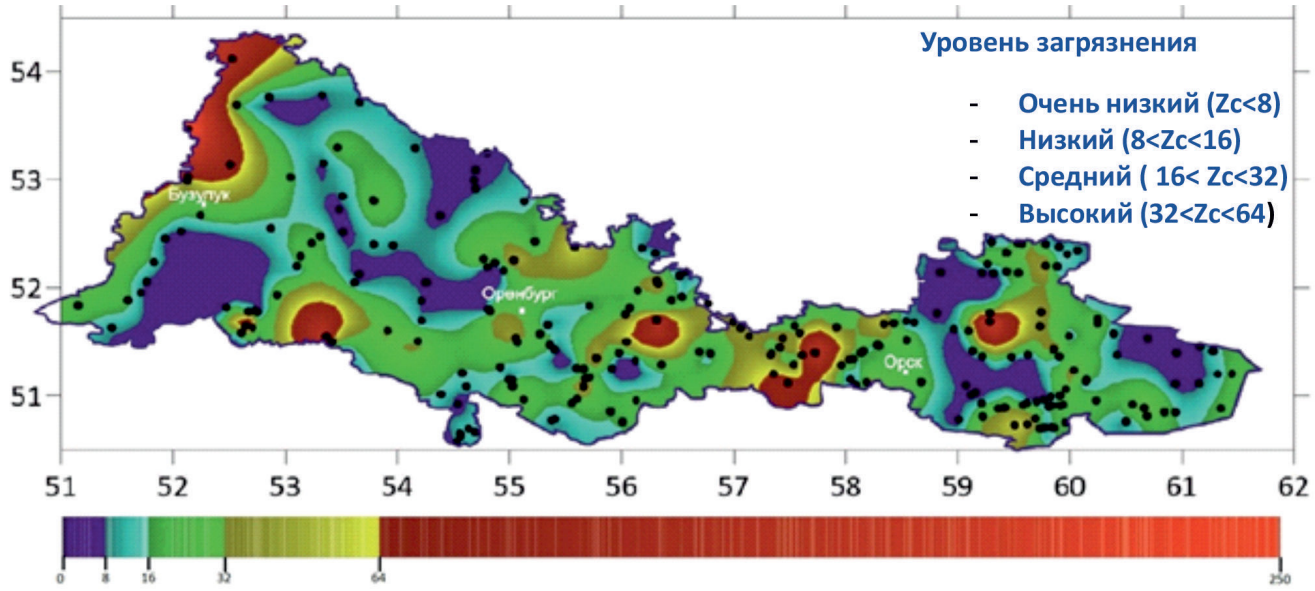


Рис. 1. Карта суммарных показателей загрязненности растительности на территории Оренбургской области

формулы основаны на коэффициенте концентрации Кс каждого из элементов относительно фона:

$$Кс = Ci/Сф,$$

где Ci – содержание поллютанта в растительности, мг/кг, Сф – содержание элемента в фоновой растительности, мг/кг.

Фоновой принимаем растительность в заповеднике – Бузулукском бору (сосновый бор на границе Оренбургской и Самарской областей).

Далее был вычислен показатель Саета, классифицированный по степени загрязненности. Чаще геохимики используют суммарный показатель Саета Zc, значения которого проградуированы (условно) по уровням загрязнения. В нем учитывается количество участвующих элементов-поллютантов n [Сает, Смирнова, 1983; Сает и др., 1990]:

$$Zc = \Sigma Кс–(n–1),$$

где n – число химических элементов с Кс >1.5.

С использованием программного обеспечения Surfer построена карта распределения суммарных показателей загрязненности по растениям Оренбургской области (рис. 1). Для интерполяции первичной карты вариаций тяжелых металлов и металлоидов использован метод кригинга (кригинг с неизвестным средним) с линейной вариограммой.

Критические значения, позволяющие охарактеризовать суммарное загрязнение Zc по степени загрязнения, таковы: при Zc < 8 очень низкое; 8<Zc < 16 низкое; при 16 < Zc < 32 – среднее; при 32 < Zc < 128 –высокое; при Zc>128 экстремально высокое.

Следовательно, наблюдается неоднородность металлоаккумуляционной способности растений в различных районах Оренбургской области (рис. 1).

На рис. 2 приведена карта расположения промышленных предприятий Оренбургской области. При со-

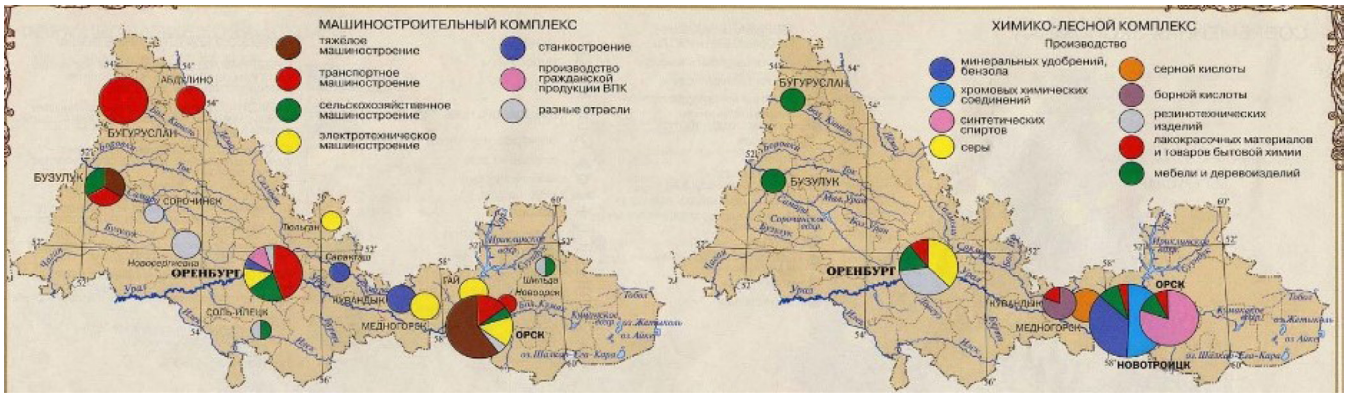


Рис. 2. Карта промышленных предприятий Оренбургской области
[http://orensteppe.org/article/atlas-orenburgskoy-oblasti-dlya-shkolnikov-2003-g]

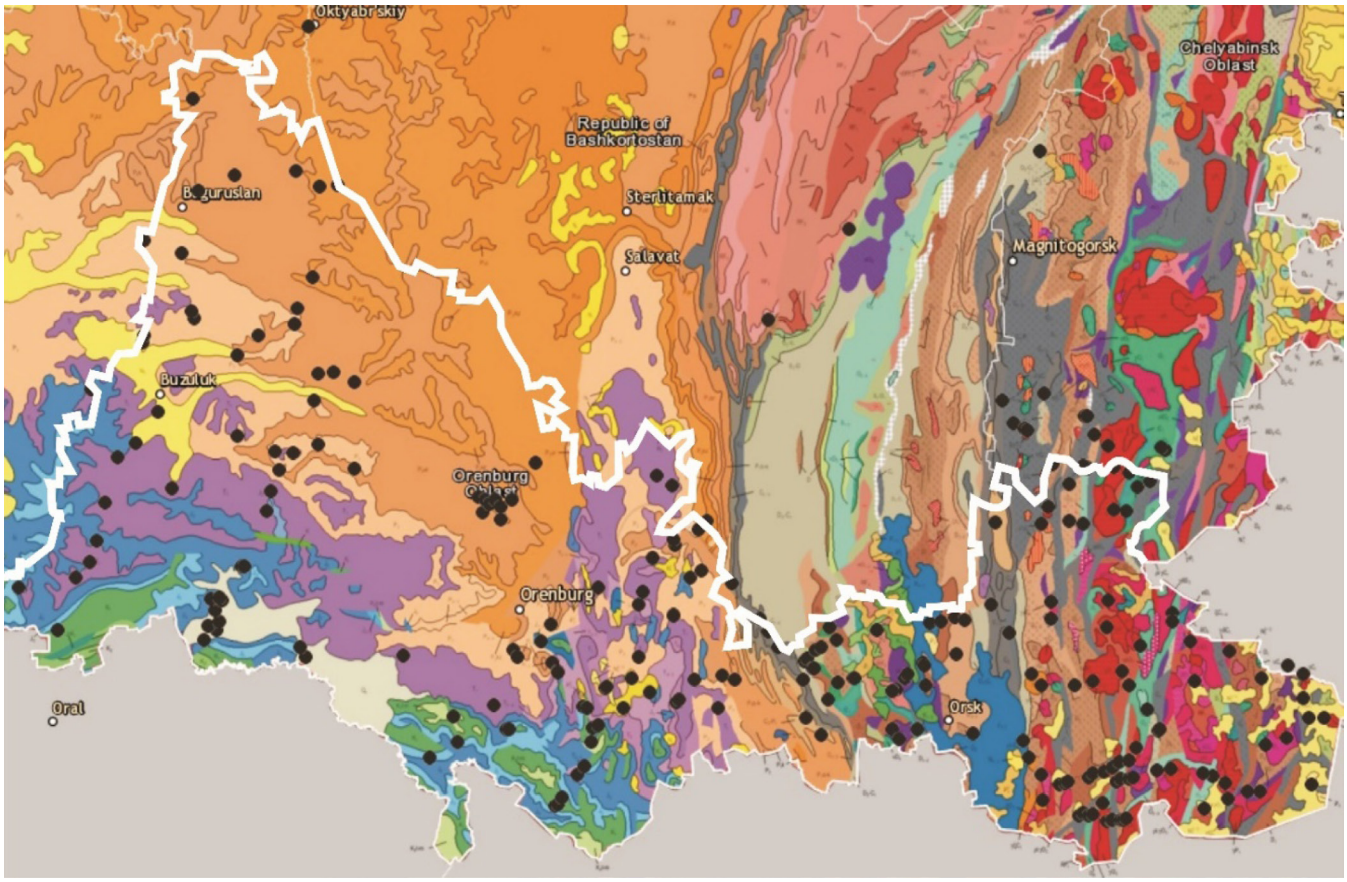


Рис. 3. Геологическая карта Оренбургской области [https://vsegei.ru/ru/info/atlas/geol/geol2500-16_min.zip]

поставлении рис. 1 и рис. 2 видно, что растительность в районах с более развитой промышленностью больше аккумулирует и удерживает в себе ТММ, следовательно, загрязнение является техногенно обусловленным.

На рис. 3 приведен фрагмент геологической карты Оренбургской области. Однако, из сравнения рис. 1 и рис. 3 видно, что зоны с высоким загрязнением растительности и отсутствием промышленных предприятий приурочены к залежам разнообразных полезных ископаемых, содержащих ТММ, обусловленных геологическим строением, что впоследствии влияет на содержание ТММ в растительности. Наблюдаемое явление лежит в основе разработки инновационных биогеохимических технологий для экстракции или стабилизации почвенных поллютантов [Hernandez-Allica et al., 2006], таких как фиторемедиация (улучшение загрязненных участков в естественной среде) [McGrath et al., 1993; Salt et al., 1995], фитоэкстракция (удаление тяжелых металлов из почвы с применением растений-гипераккумуляторов [Chaney et al., 2007] и фитомайнинг (выделение ценного компонента из растений-гипераккумуляторов, зачастую с добавлением различных химических реагентов непосредственно в почву для увеличения растворимости целевых элементов) [Sheoran et al., 2009; Anderson et al., 1998].

Выводы. Проведено исследование содержаний ТММ методом ИСП-МС после кислотного растворения растительности с территории Оренбургской области. Рассчитаны коэффициенты концентрации и индексы суммарного загрязнения, построена карта распределения индексов суммарных показателей загрязненности по растениям Оренбургской области. Участки с минимальным антропогенно-техногенным воздействием наименее подвержены загрязнению и могут быть использованы в качестве фоновых образцов, а также в качестве контроля при изучении аккумуляции ТММ. Аккумуляция тяжелых металлов и металлоидов в растениях зависит от уровня техногенного загрязнения почв, во многом от свойств и биологических особенностей растений, а также немалую роль играет геологическая и геохимическая характеристика региона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Богдановский Г.А. Химическая экология. М.: МГУ, 1994. 237 с.
2. Водяницкий Ю.Н. Тяжелые металлы и металлоиды в почвах. М.: ГНУ Почвенный институт им. В.В. Докучаева РАСХН, 2008. 86 с.
3. Геологическая карта России и прилегающих

акваторий, м-б 1:2500000 https://vsegei.ru/ru/info/atlas/geol/geol2500-16_min.zip (2016)
4. Добровольский В.В. Глобальная система массопотоков тяжелых металлов в биосфере. Рассеянные элементы в бореальных лесах. М.: Наука, 2004. С. 23–30.
5. Добровольский В.В. География микроэлементов. Глобальное рассеивание. М.: Мысль, 1983. 272 с.
6. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир, 1989. 440 с.
7. Сает Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. и др. Геохимия окружающей среды. М.: Недра, 1990. 335 с.
8. Сает Ю.Е., Смирнова Р.С. Геохимические принципы выявления зон воздействия промышленных выбросов в городских агломерациях. Ландшафтно-геохимическое районирование и охрана среды. М.: Мысль, 1983. 97 с.
9. Титов А.Ф., Казнина Н.М., Таланова В.В. Тяжелые металлы и растения. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2014. 194 с.
10. Чибилёв А.А., Павлейчик В.М., Ахметов Р.Ш., Вельмовский П.В., Чибилёв А.А. (мл.), Герасименко Т.И., Петрищев В.П., Семёнов Е.А., Соколов А.А. Атлас Оренбургской области для школьников. М: Изд-во «Просвещение», 2003. 32 с. http://orensteppe.org/article/atlas-orenburgskoy-oblasti-dlya-shkolnikov-2003-g
11. Anderson C., Brooks R., Stewart R. et al. Harvesting a crop of gold in plants // Nature. 1998. V. 395. P. 553–554.
12. Chaney R.L., Angle J.S., Broadhurst C.L., Peters C.A., Tappero R.V. and Sparks D.L. Improved Understanding of Hyperaccumulation Yields Commercial Phytoextraction and Phytomining Technologies // J. Environ. Qual. 2007. V. 36. P. 1429–1443.
13. Habashi F. Gmelin and his Handbuch // Bull. Hist. Chem. 2009. V. 34(1). P. 30–31.
14. Hernández-Allica J., Becerril J.M., Zárate O. et al. Assessment of the Efficiency of a Metal Phytoextraction Process with Biological Indicators of Soil Health // Plant Soil. 2006. V. 281. P. 147–158.
15. McGrath S.P., Sidoli C.M.D., Baker A.J.M. & Reeves R.D. The Potential for the Use of Metal-Accumulating Plants for the in Situ Decontamination of Metal-Polluted Soils. In: Integrated Soil and Sediment Research: A Basis for Proper Protection (eds Eijsackers H.J.P. & Hamers T.) Dordrecht: Kluwer, 1993. P. 673–676.
16. Salt D.E., Blaylock M., Kumar N.P., Dushenkov V., Ensley B.D., Chet I., Raskin I. Phytoremediation: a novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants // Biotechnology (NY). 1995. V. 13(5). P. 468–74.
17. Sheoran V., Sheoran A.S., Poonia P. Phytomining: A review // Minerals Engineering. 2009. V. 22(12). P. 1007–1019.

МИНЕРАЛОГИЯ ПОСТАККРЕЦИОННОГО ИВДЕЛЬСКОГО ДОЛЕРИТ-МОНЦОНИТ-ГРАНОДИОРИТОВОГО КОМПЛЕКСА (СЕВЕРНЫЙ УРАЛ): СВЯЗЬ С ИСТОЧНИКАМИ, РОЛЬ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ, РЕЖИМ ГАЛОГЕНОВ И КИСЛОРОДА, МИНЕРАЛЫ – ИНДИКАТОРЫ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ РУДОНОСНОСТИ

Холоднов В.В., Шагалов Е.С., Петров Г.А.

Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург, Россия, holodnov@igg.uran.ru

Гипабиссальные интрузивные тела ивдельского комплекса габбродолерит-монцонит-гранодиоритового состава, датируемые поздним девоном (365–373 млн. лет), распространены среди девонских (D_{1-3}) островодужных толщ Восточно-Тагильской структурно-формационной зоны на Северном Урале [Петров и др., 2021; Петров, 2022].

С использованием электроннозондового микроанализатора SX-100 (Cameca) изучен состав породообразующих и акцессорных минералов этого комплекса, проведена обработка и интерпретация полученных данных. Это позволило получить новые данные о флюидном режиме и потенциальной рудоносности различных по составу интрузивных тел этого комплекса. С использованием дискриминационных диаграмм охарактеризован состав возможных мантийных источников.

Результаты. Установлено, что позднедевонский (фамен) ивдельский комплекс по условиям петрогенезиса и составу представляет собой комбинацию магматических источников, последовательно сменяющих друг друга в процессе зарождения расплавов и дальнейшей их эволюции (дифференциации). Породы основного состава (долериты) наиболее близки к производным деплетированной мантии (рис. 1а, б), дальнейшая эволюция (от монцодолеритов к гранодиоритам) отражает усиливающуюся контаминацию кремнекислых расплавов надсубдукционным островодужным и коровым веществом [Петров и др., 2021; Петров, 2022].

Величина Y/Nb-индекса [Холоднов и др., 2021] в среднем для пород ивдельского комплекса (рис. 1а) составляет Y/Nb = 20. Она близка вулканитам фронтальных зон островных дуг [Антонов, 2006], на рис. 1а этому значению частично соответствуют только вулканиты перевозской свиты. Это означает, что первичный мантийный источник для пород ивдельского комплекса мог быть более деплетированным, чем источник [Sun, McDonough, 1989] для базальтов N-MORB типа (Y/Nb = 12). На рис. 1а средний состав базальтов N-MORB типа обозначен звездочкой.

На связь ивдельского комплекса с сильно деплетированной мантией указывают и данные диаграммы Zr/Nb-Nb [Симонов и др., 2010]. Преобладающая часть пород ивдельского комплекса находится здесь (рис. 1б) в поле рифтогенных базальтов типа N-MORB Красного моря. Стрелка на этом рисунке характеризует долю плюмовых расплавов типа OIB. Она этими геохимическими данными для ивдельского комплекса не фиксируется.

Другая важная петрологическая особенность этого комплекса – его формирование при участии сильно восстановленного, богатого хлором магматогенного флюида. Это характеризуют (магматический этап) составы клинопироксена, плагиоклаза, богатого хлором апатита и рудных минералов (высокотитанистого титаномагнетита и ильменита), а на постмагматическом этапе – составы амфибола и хлорита. Показательным в этом плане является «аномальный» состав вкрапленников клинопироксена, близкий к клинопироксенам в траппах Сибирской платформы. Проведенные исследования показали, что это результат очень длительной дифференциации первичной деплетированной магмы, по-видимому, в промежуточных магматических камерах. При этом, что очень важно, эта дифференциация происходила в резко восстановительных условиях флюидного режима. Это стимулировало непрерывный рост железистости клинопироксена, независимо от содержаний FeO в кристаллизующихся расплавах. Предполагая, что первичный деплетированный магматический расплав мог быть высокомагнезиальным, это позволяет связать возможный состав самых ранних вкрапленников клинопироксена в долеритах, как показано на рис. 1в (стрелка), с клинопироксенами в поле (MORB).

Результаты проведенных исследований также свидетельствуют, что в зависимости от состава внедряющихся расплавов, содержаний в них хлора и активности кислорода, в составе ивдельского комплекса формируется ряд автономных сильно-дегазирующих флюидно-магматических систем. Для них (долериты, монциониты и др.) характерны заметные особенности в процессах постмагматического автометасоматоза (вторичный амфибол, хлорит) с участием желези-

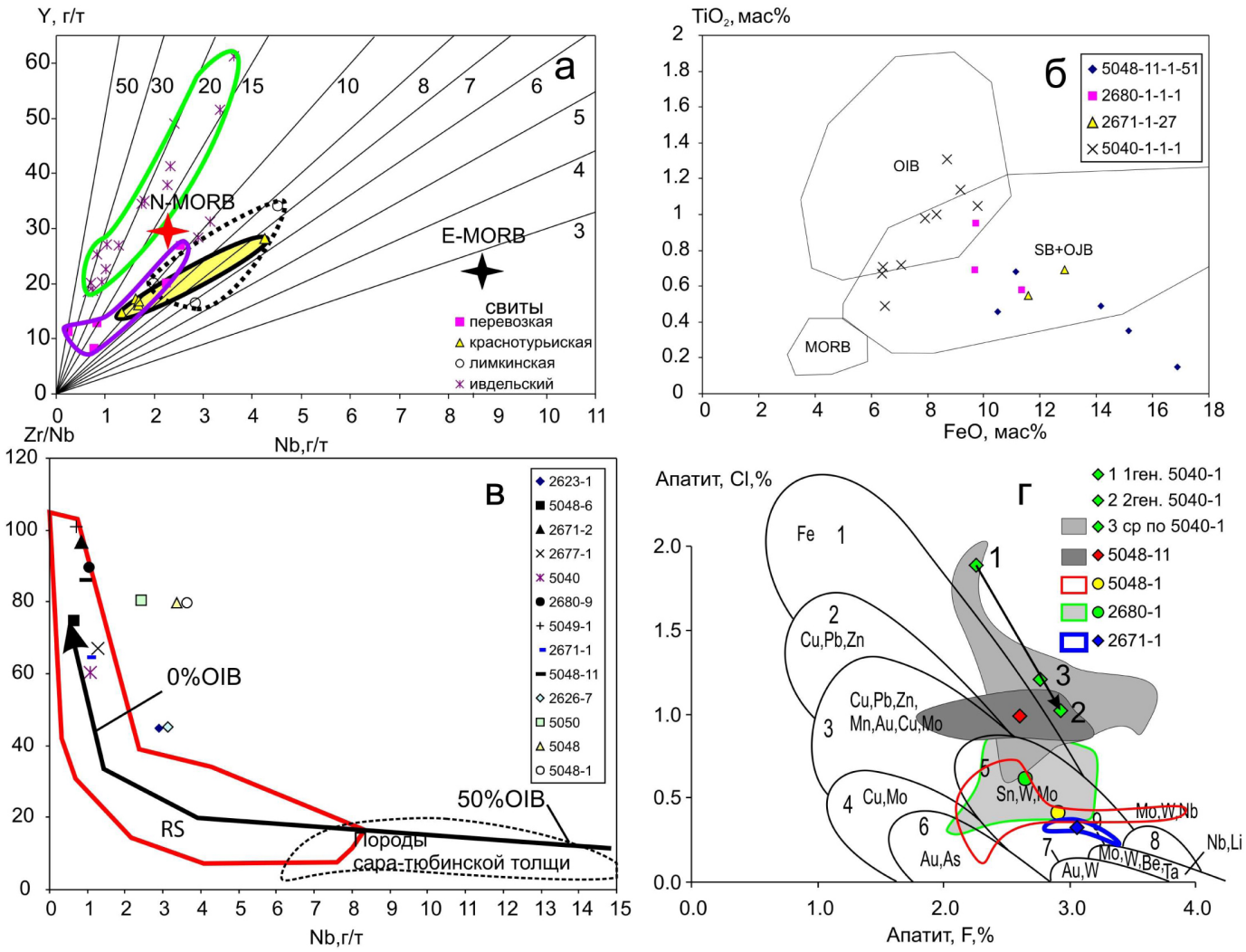


Рис. 1. Дискриминантные диаграммы:

а) геохимическая и геодинамическая типизация (Y/Nb индекс) вулканогенных пород D_{1-3} Восточно-Тагильской островодужной зоны, в которые внедрены силлы и дайки ивдельского (D_3) долерит-гранодиоритового комплекса (зеленое поле). Условные обозначения предшествующих (D_{1-3}) островодужных свит этой зоны (перевозской, краснотурьинской и лимкинской – на полях рис. 1).

б) диаграмма Zr/Nb-Nb [Симонов и др., 2010] для пород ивдельского комплекса. Красным цветом выделено поле (RS) рифтогенных базальтов (N-MORB) Красного моря. Стрелка характеризует долю плюмовых расплавов типа OIB (от 50 % до 0). Условные обозначения исследованных проб на полях диаграмм.

в) TiO_2 – FeO для клинопироксенов ивдельского комплекса – с полями состава клинопироксена [Симонов и др., 2010] из базальтов внутриплитных океанических островов (OIB), срединно-океанических хребтов (MORB), платобазальтов Сибирской платформы (SB). Стрелка отражает состав первичного магматического источника для долеритов ивдельского комплекса.

г) позиция (поля проб и средние значения) апатитов ивдельского комплекса на диаграмме соотношения содержаний хлора и фтора для апатитов из гранитоидов с различной металлогенической специализацией и рудоносностью (по [Холоднов, Бушляков, 2002]).

сто-хлоридного флюида. Общая принадлежность по режиму летучих (галогенов, воды и кислорода) таких автономных ФМС к титаномагнетитовой феррофации [Ферштатер, 1987] может определять и их общую металлогеническую специализацию и возможную потенциальную рудоносность (Fe, Cu, Zn, Au, Mo, W). Крупные тела габбродолеритов этого комплекса перспективны и на высокотитанистое магматогенное магнетит-ильменитовое оруденение. Апатит как минерал-индикатор на рис. 1г характеризует специфический хлорофильный спектр (Fe, Cu, Zn, Au и др.) такой прогнозируемой рудной минерализации.

Таким образом, полученные новые минералого-петрологические и геохимические данные не противоречат, в целом, разрабатываемой модели отрыва субдуцируемого слэба [Петров и др., 2021; Петров, 2022] и плавления мантийного вещества разного состава после прекращения процесса субдукции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Антонов А.Ю. Вещественная зональность четвертичного вулканизма Курильской островной дуги и новые петрологические следствия // Литосфера. 2006. №1. С. 22–44.
2. Петров Г.А. Геохимические особенности вулканитов северной части Тагильской структуры как отражение эволюции палеозоны субдукции // Литосфера. 2022. Т. 22. № 6. С. 709–740.
3. Петров Г.А., Тристан Н.И., Бороздина Г.Н., Маслов А.В. Стратиграфия и обстановки формирования девонских толщ Тагильской мегазоны на Северном Урале // Стратиграфия. Геологическая корреляция. 2021. Т. 29. № 3. С. 3–28.
4. Симонов В.А., Клец А.Г., Ковязин С.В., Ступаков С.И., Травин А.В. Физико-химические условия раннего плюмового магматизма Западной Сибири // Геология и геофизика. 2010. Т. 51. № 9. С. 1277–1297.
5. Ферштатер Г.Б. Петрология главных интрузивных ассоциаций. М.: Наука, 1987. 232 с.
6. Холоднов В.В., Бушляков И.Н. Галогены в эндогенном рудообразовании. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. 390 с.
7. Холоднов В.В., Шардакова Г.Ю., Пучков В.Н., Петров Г.А., Шагалов Е.С., Салихов Д.Н., Коровко А.В., Прибавкин С.В., Рахимов И.Р., Бородина Н.С. Палеозойский гранитоидный магматизм Северного, Среднего и Южного Урала как отражение этапов геодинамической и геохимической эволюции коллизионного орогена // Геодинамика и Тектонофизика. 2021. Т. 12. № 2. С. 225–245.
8. Sun S.-S., McDonough W.F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle compositions and processes. Magmatism in Ocean Basins // Geol. Soc. Spec. Publ. London. 1989. V. 42. P. 313–345.

СФЕРИЧЕСКИЕ И ЦИЛИНДРИЧЕСКИЕ ФОРМЫ МИНЕРАЛОВ В ТОЛСТОЙ КОРЕ ПЛАВЛЕНИЯ ФРАГМЕНТА ЧЕЛЯБИНСКОГО МЕТЕОРИТА

Цельмович В.А.[1], Максе Л.П.[2]

[1]ГО «Борок» ИФЗ РАН, Борок, Россия, tselm@mail.ru
[2]БГУТ, Могилев, Беларусь, larissa_maxe@rambler.ru

Материал метеоритов попадает на Землю частично в «переработанном» виде. Преобразования вещества метеорита происходят в коре плавления не при обычных нормальных условиях (н.у.), а в экстремальных и с высочайшей скоростью. Именно это вызывает интерес к продуктам преобразования исходного метеоритного вещества и к тем процессам, которые происходят в коре метеорита во время его движения в атмосфере планеты. Интерес к изучению коры плавления метеоритов обусловлен тем, что, по разным оценкам, при движении метеоритов в облаке плазмы в расплаве коры перерабатывается от 90 до 99% исходной массы метеоритов. Обычно толщина коры плавления составляет 100–1000 мкм, реже более 1 мм. Преобразованное вещество коры метеоритов становится маркером катастрофических событий, и, так же как и космическая пыль (КП) иного происхождения, оно надежно фиксируется в осадочных породах, ледниках, торфах и других планшетах – средах накопления [Цельмович, 2015; Цельмович, Корзинова, 2016]. Идентификация микрочастиц космогенного вещества, найденного на Земле, осложняется тем, что схожие по составу и морфологии частицы могут иметь происхождение как природное земное (вулканическое), так и техногенное. С целью поиска маркеров (индикаторов), позволяющих отличать микрочастицы космогенные от находок, имеющих иное происхождение, мы ранее проводили сравнительный анализ частиц КП и частиц техногенного происхождения [Цельмович, Максе, 2022].

В Геофизическую обсерваторию «Борок» ИФЗ РАН правительством Челябинской области в 2014 году для изучения был передан фрагмент Челябинского метеорита (ЧМ). Переданный фрагмент, обломок размером 45×25×28 мм, отличался тем, что имел толстый слой коры плавления, около 7 мм (рис. 1 а), и она была неоднородна по степени проплавленности. Мы исследовали этот фрагмент ЧМ с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) TESCAN VEGA II, были получены изображения, по ЭДС был установлен химический состав входящих в него минералов. Кроме аншлифа для исследования методом СЭМ образца толстой коры плавления нами был использован порошок. Для изучения ЧМ ранее этот способ подготовки образца не применялся. В порошке коры плавления ЧМ оказались продукты, образовавшиеся из расплава и практически мгновенно перешедшие в твердофазное состояние. Анализ изображений показал, что частицы твердой фазы анализируемого фрагмента толстой коры плавления ЧМ, в частности – их форма, наблюдаемая в порошке, отличны от наблюдаемых в аншлифе. В аншлифах коры плавления метеоритов обнаруживают сферические частицы троилита, которые считаются предшественниками «космических» микросфер (рис. 1 б) [Цельмович, Корзинова, 2016; Kaeter et al., 2018]. В нашем исследовании были впервые обнаружены цилиндрические камасит-тэнитовые частицы в форме скруток (рис. 1 в, д), напоминающих свернутые в трубочки тонкие пластинки. Обнаружены также частицы в форме завитков, стружки, изогнутых лепестков (рис. 1 е, г).

Мы предполагаем следующее: ЧМ влетел со сверхзвуковой скоростью в атмосферу Земли, следовательно, вещества, входящие в состав болида, расположенные близко к его поверхности, плавились и уносились потоком плазмы, их место занимали нижние слои, образуя динамичные зоны плавления и нагрева. Обтекающая плазма уносила большую значительную часть расплава, в очень близкой к расплаву зоне могли не расплавиться лишь некоторые минералы, такие как тугоплавкие хромиты, никелистая шпинель, или тугоплавкие металлы. Под давлением плазмы расплав просачивался по макро и микротрещинам внутрь к холодной части вещества болида, что наблюдается на многочисленных фото фрагментов ЧМ. При охлаждении (в момент падения на поверхность Земли) расплав разделился на две несмешивающиеся фазы: силикатную и железосодержащую. Исследуемый нами фрагмент ЧМ имеет толстую кору плавления (рис. 1 а), и, вероятно, является «подветренной» частью фрагмента ЧМ, летящего в тени от крупных фрагментов, где скапливался и остывал расплав. Эта часть, вероятно, получала меньше атмосферного кислорода. Во время движения на поверхности метеороида с высокой скоростью протекают высокотемпературные физико-химические процессы. Обтекающая плазма

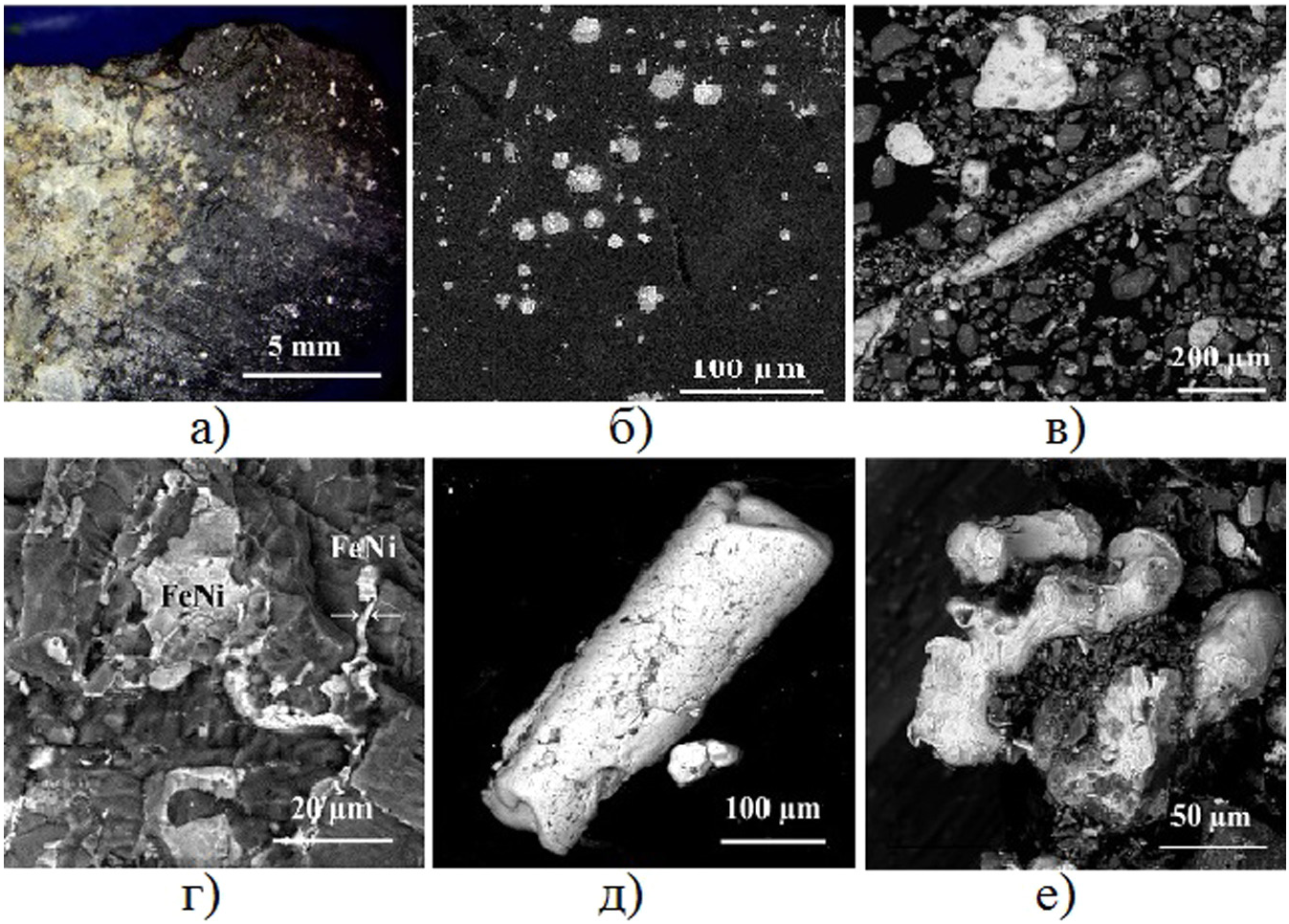


Рис. 1. Сферические и цилиндрические микрочастицы в толстой коре: а) общий вид толстой коры; б) микросферы троилита, предшественники Mt микросфер; в) цилиндрические скрутки и пластинки; г) чешуйки Fe-Ni сплавов; д) крупная цилиндрическая скрутка из Fe-Ni сплавов; е) температурная сфероидизация скрутки

расплавляет все вещества на поверхности болида, и часть расплава уносится турбулентным потоком. В высокотемпературном (1800 °C) расплаве из силиката магния (оливина) образуется силикат железа (фаялит) с выделением сульфидной части, в которой при охлаждении образуется троилит. При достаточной концентрации кислорода в высокотемпературном расплаве (900–1025 °C) может образовываться магнетит (Fe_3O_4), при высоком парциальном давлении сероводорода – троилит (FeS). При более низких температурах (580–900 °C) может образоваться вюстит (FeO), который при 580 °C распадается с образованием фазы металлического железа (в альфа форме) и магнетита. Это означает, что при температуре ниже 580 °C в коре плавления могут образовываться металлическое железо, магнетит и троилит, который в условиях активного кислорода может перейти в маггемит (Fe_2O_3). Рентгенофазовый анализ образца исследуемого фрагмента коры плавления ЧМ показал соответствие его состава рассмотренным физико-химическим процессам, так как в нем содержится форстерита – 83.8%, троилита – 5.7%, магнетита – 5.1%, маггемита – 1.8%, и металлического железа (в альфа форме) – 1 % [Цельмович, Корзинова, 2016].

В связи с наличием толстой коры плавления фрагмента ЧМ – 7 мм, мы предположили, что во время движения болида в окружении плазмы поддерживался очень высокий градиент температур: во внешней части 3000–2000 °C, во внутренней части 1000–500 °C. В связи с неустойчивым режимом обтекающей плазмы и физико-химических процессов в коротком «реакторе» (7 мм) высокий градиент температур в зоне «будущей» коры плавления ЧМ приводит к тому, что конечные минеральные фазы, металлы и сплавы участвуют в различных процессах на разных стадиях, соответственно, в момент внезапного охлаждения могут иметь различные проявления, формы и морфологию. С позиции высокого градиента температур, рассматривая кору плавления как зону реакций, мгновенно остывшую на разных стадиях преобразований, нами анализировались данные о составе, форме и морфологии частиц в порошке коры

плавления фрагмента ЧМ: объекты на изображениях СЭМ, соответствующие данные элементного состава и рентгенофазового анализа. Кору плавления фрагмента ЧМ условно разделили на зоны шириной 1 мм и предположили, что градиент температур, с учетом нелинейности снижения в направлении к центру метеорита, мог составлять 1500–1000 °С в зоне непосредственно соприкасающейся с плазмой, в средней части (будущей коры плавления) градиент температур на 1 мм мог достигать значений 1000–700 °С, далее, в направлении к центру, температура снижалась до значений, при которых течение физико-химических процессов сильно замедляется, но возможны механо-химические и процессы внутреннего трения. Размер частиц, наблюдаемых и зафиксированных нами на изображениях СЭМ, составляет от десятков до сотни микрометров. Анализ изображений микросфер троилит/тэнит показывает границы и выпуклости, что указывает на разность температур между частями сферы при остывании (рис. 1 б). Разность температур воздействует на бикомпонентные по составу системы: скрутки тэнит/камасит наблюдались среди частиц в порошке (рис. 1 в, д). Ввиду действия сил поверхностного натяжения возможно межфазное выделение и затем вытеснение металла. Вязкие остывающие расплавы металлов и сплавов могли быть вытеснены через твердые минеральные фазы, как через экструдер, принимая форму листьев или лепестков с неровными краями и следами течения расплава по поверхности твердой фазы (рис. 1 г, е).

Заключение. В толстой коре плавления обнаружены сферические и цилиндрические формы новообразованных минералов: микросферы троилита – предшественника Mt «космических» шариков; впервые обнаружены цилиндрические формы Fe-Ni сплавов в виде скруток (рис. 1 в, д).

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИФЗ РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цельмович В.А. Возможности микроскопической диагностики космической пыли в торфе. Материалы международной конференции и школы молодых ученых «Метеориты, астероиды, кометы. Чебаркуль 2015». Челябинск: ТЕТА, 2015. С. 193–196.
2. Цельмович В.А., Корзинова А.С. Особенности состава и микроструктуры толстой коры плавления фрагмента Челябинского метеорита. Материалы IV международной конференции молодых ученых «Метеориты, астероиды, кометы». Екатеринбург: Форт Диалог-Исеть, 2016. С.141–145.
3. Цельмович В.А., Максе Л.П. Микроструктура и состав магнитных микросфер антропогенного и космогенного происхождения. Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2022). Москва: ГЕОХИ РАН, 2022. С. 340–344.
4. Kaeter D., Ziemann M.A., Böttger U., Weber I., Hecht L., Voropaev S.A., Korochantsev A.V. and Kocherov A.V. The Chelyabinsk meteorite: New insights from a comprehensive electron microscopy and Raman spectroscopy study with evidence for graphite in olivine of ordinary chondrites // Meteorit. Planet. Sci. 2018. V. 53. P. 416–432.

ТАЙНЫ ЧУГУННЫХ КАПЕЛЬ ИЗ ЧУЛЫМА

Цельмович В.А.[1], Шельмин В.Г.[2], Чернышев С.А.[1]

[1]ГО «Борок» ИФЗ РАН, Борок, Россия, tselm@mail.ru
[2]«Экомонитор», Томск, Россия

Аннотация. 26 февраля 1984 года, неподалеку от границы Красноярского края и Томской области, в районе реки Чулым – правого притока р. Обь, пролетело вспыхнувшее в атмосфере космическое тело, которое взорвалось в нескольких десятках километров от границы Томской области к северу от самого города.

После падения были собраны множество образцов, похожих на метеориты. Однако при изучении состава предоставленных объектов выявить явные признаки, которые указывают на их космическое происхождение, не удалось. Напротив, исследования образцов показывают, что найденные в них структуры с высокой вероятностью могут образовываться во время крупных природных пожаров, или при металлургических процессах. В пользу этого предположения играет тот факт, что на территории, с которой поступают находки, природные пожары – это весьма частое явление [Горина, Теслинова, 2020]. Также существует версия, что найденные камни могли образоваться в результате доменного процесса, что указывает на возможное древнее металлургическое производство в том регионе [Водясов, 2010].

Ключевые слова*:* Чулымское космическое тело, импактное событие, космогенное вещество, феррит-перлитовая микроструктура, стадии доменного процесса.

Введение. Метеориты представляют большую ценность для науки, их изучение открывает новые возможности для понимания окружающего нас мира. Падение метеоритов зачастую производит настолько большое впечатление на людей, видевших полёт болида, что они готовы посвятить многие годы на поиски упавших обломков космического тела.

В работе исследуются осколки, которые поисковики относят к Чулымскому космическому телу (ЧКТ), найденные В.Г. Шельминым и изученные в ГО «Борок» ИФЗ РАН. Предполагалось, что найденные камни имеют внеземное происхождение. Известно, что 26 февраля 1984 года в небе на высоте около 100 км пролетал яркий болид, сопровождавшийся ударной волной, которую смогли зафиксировать местные приборы Единой сети сейсмических наблюдений. Траектория полёта ЧКТ пролегает с запада на восток, по координатам (57.7°с.ш., 85.1°в.д.) был зафиксирован взрыв, мощность которого составила 11 килотонн в тротиловом эквиваленте согласно показаниям специалистов. Образцы были найдены В.Г. Шельминым в воронке. В ней также было обнаружено множество серо-металлических фрагментов, внешне похожих на метеорит. Воронка находится в пойме р. Обь (300 метров до берега протоки), она представляет собой яму эллиптической формы 6×8 метра и ориентирована с востока на запад, её глубина около 3-х метров. Имеется отвал по всему периметру высотой около метра по отношению к окружающей ее поверхности. Грунтовые воды в центре воронки в июле 2022 были зафиксированы на глубине 1 метра.

Результаты микрозондового анализа каменных фрагментов. Для анализа каменных фрагментов, обнаруженных в районе предполагаемого воздействия ЧКТ, использовались методы оптической и электронной микроскопии. Микроминералогический анализ проведён с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega II с приставкой для энергодисперсионного анализа. Во всех изученных образцах были найдены капли серого чугуна с пластинчатыми феррит-перлитовыми структурами (рис. 1 а, б), что может свидетельствовать в пользу того, что они были образованы при процессе, схожем с доменным. Углерод присутствует в образцах как в виде плёнок, так и в виде выделений разной формы (рис. 2 а).

Различные стадии доменного процесса были обнаружены во всех 8 изученных образцах. При этом в некоторых образцах были найдены все возможные стадии восстановления железа. К таким находкам были отнесены исходные оксиды железа, частицы восстановленного, но непроплавленного железа неправильной формы (рис. 2 а, типичный спектр на рис. 1 б), железо с фосфором, граничащее с остатком исходного оксида железа (рис. 2 б, спектр на рис. 2 г.), сферические капли чистого железа с каймой, содержащей до 10% фосфора (рис. 2 в, спектр на рис. 2 д), а также капли железа в виде серого чугуна с феррит-перлитовыми структурами (рис. 1 а, спектр на рис. 1 б).

В основе любого металлургического процесса лежит перевод перерабатываемого сырья в гетерогенную систему, состоящую из двух, трех и более фаз, отличающихся между собой составом и физическими

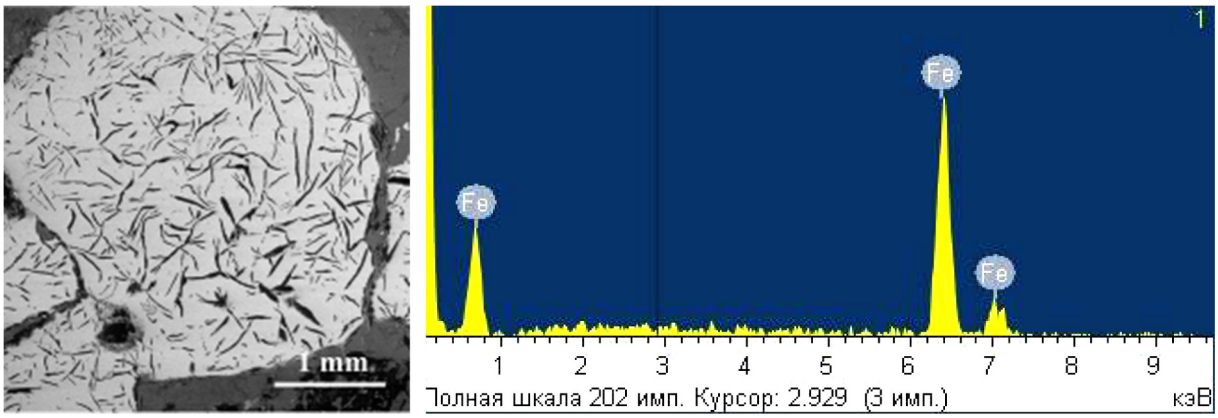


Рис. 1. Феррит-перлитовые капли: а) микроструктура чугунного зерна; б) ЭДС спектр

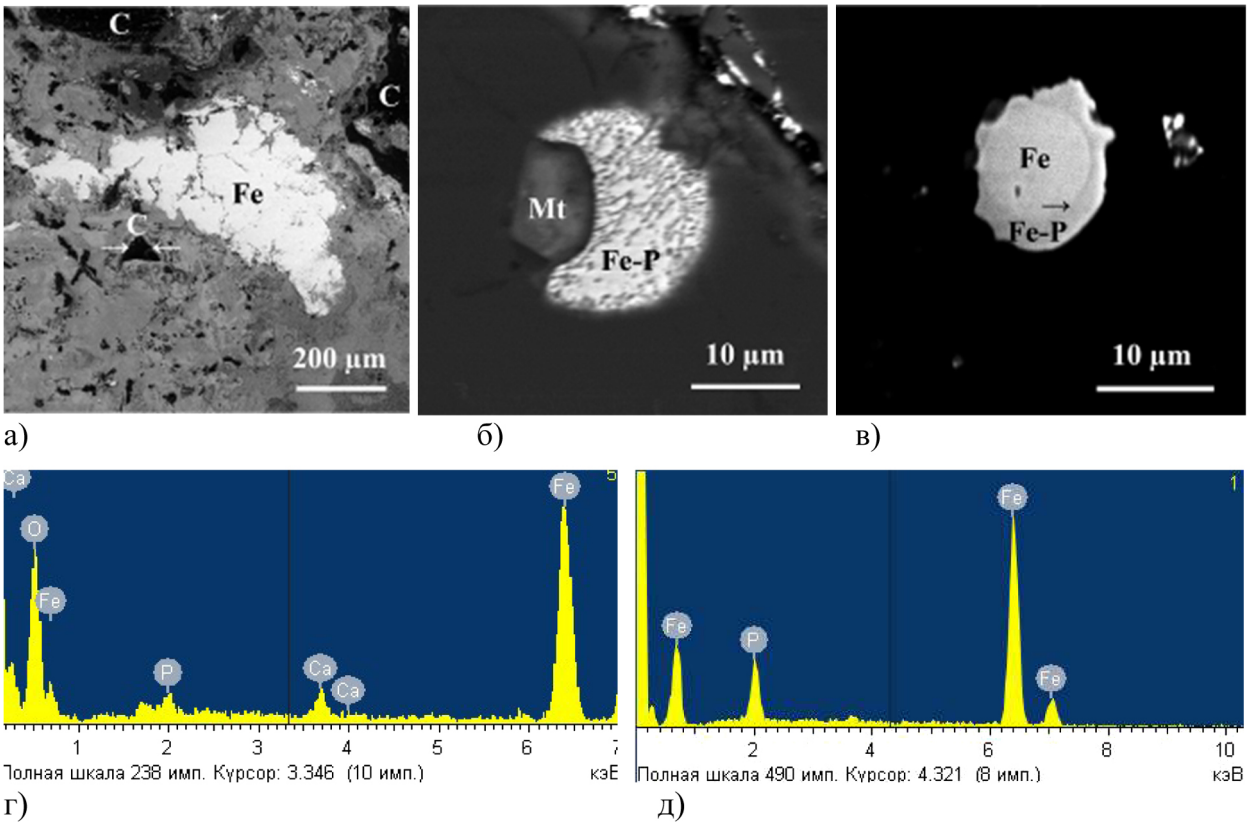


Рис. 2. Железо в краевой зоне образца: а) частицы Fe неправильной формы; б) сферическая частицы железа с фосфором и остаток исходного Mt, спектр на рис. 2 г; в) частица Fe с каймой Fe-P, спектр на рис. 2 д

свойствами, и не растворяющихся друг в друге (https://metallolome.ru/osnovy-metallurgicheskih-proczessov). При этом одна из фаз обогащается извлекаемым металлом и обедняется примесями, а другие фазы, наоборот, обедняются основным компонентом. Именно такие процессы мы видим в изученных образцах, что и позволяет сделать обоснованный вывод о том, что все представленные образцы имеют признаки земного процесса, аналогичного доменному процессу. Образцы содержат металлические шарики с составом, близким к составу серого чугуна, с выраженными пластинчатыми феррит-перлитовыми структурами и размером от 0.05 до 5 мм. Такие образцы не могут быть метеоритами.

Выводы. После падения метеоритов исследователи часто уделяют большое внимание поиску следов данного события в виде крупных массивных объектов или фрагментарных остатков, дендрохронологическому анализу [Касаткина, Шумилов, 2007]. При изучении образцов из вышеупомянутой воронки

следов космогенного происхождения данных осколков найдено не было. Присутствие перлит-ферритовых структур и наличие следов нескольких стадий восстановления железа нехарактерны для космогенных тел. Возникновение подобных проявлений в грунте указывают на природной процесс, который мог быть вызван в результате сильного пожара, которые могли происходить в области отбора образцов, на что указывают многие источники [Горина, Теслинова, 2020; Косарев, Гришин, 1984]. При этом авторы статьи также не исключают появления найденных структур в результате доменного процесса, связанного с древним металлургическим производством в том регионе. Природа процесса – пожарная или металлургическая – пока представляется интригующей загадкой и требует дополнительных исследований.

Не исключено, что следы Чулымского космического тела, которое вполне могло иметь кометную природу, на что указывают многие исследователи, нужно искать не в виде камней, а в виде специфических микрочастиц, попавших в торф при полете ЧКТ, как это сделано в работе [Цельмович, 2023].

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФЗ РАН (№FMWU-2022-0026).

ЛИТЕРАТУРА

1. Водясов Е.В. Металлургический шлак как археологический источник: проблемы и перспективы изучения. Материалы XV Международной Западно-Сибирской археолого-этнографической конференции «Культура как система в историческом контексте: опыт Западно-Сибирских археолого-этнографических совещаний». Томск: Аграф-Пресс, 2010. С. 400–403.
2. Горина Н.В., Теслинова М.С. Лесные пожары в сосновых лесах Кеть-Чулымского междуречья. Тезисы докладов IV ежегодного международного семинара Сибирской Сети по изучению изменений окружающей среды (SecNet) «Сибирь в глобальном контексте. Взаимодействия и обратные связи арктических и южных территорий Сибири в условиях быстро меняющегося климата: окружающая среда и местные сообщества». Томск: Издательский Дом Томского государственного университета, 2020. С. 40–44.
3. Касаткина Е.А., Шумилов О.И. Еще одна загадка Тунгусской катастрофы? // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2007. Т. 85. №. 4. С. 255–259.
4. Косарев М.Ф., Гришин Ю.С. Западная Сибирь в древности. М: Наука, 1984. 245 с.
5. Цельмович В.А. Микроскопические следы падения на Землю комет. Тезисы докладов 4 Всероссийской конференции по астробиологии «Геологические, биологические и биогеохимические процессы в решении астробиологических задач». Пущино: ИФХиБПП РАН, 2023. С. 63–65.

ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА УДАРНО-ПРЕОБРАЗОВАННЫХ ТИТАНИТОВ КАРСКОЙ АСТРОБЛЕМЫ

Чебыкин Н.С., Замятин Д.А.

Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург, Россия, tchebykinnikolai@yandex.ru

При образовании метеоритных кратеров реализуются сверхвысокие давления и температуры. В результате ударных (импактных) процессов происходит мгновенное повышение температуры (до 10000 К) и давления (до 300 ГПа), что сопровождается плавлением и испарением горных пород, структурными и химическими преобразованиями минералов, их деформациями и стеклованием. Обнаружение такого рода изменений в минералах является индикатором условий импактного метаморфизма.

В результате ударных воздействий до давлений 20 ГПа в акцессорном минерале титаните ($CaTiSiO_5$) могут быть диагностированы дислокации, полосы деформаций, механические двойники и гранулярное внутреннее строение [Timms et al., 2019]. При нагревании в статических условиях до ~500 К титанит претерпевает фазовый переход структуры из пространственной группы P2/a в A2/a (или C2/c), преимущественно по механизму смещения Ti внутри октаэдров TiO_6. Ударные структурно-химические преобразования титанита исследованы слабо [Timms et al., 2019].

В Карской астроблеме были выделены три типа титанитов по их внутреннему строению и деформационным микроструктурам [Chebykin, Zamyatin, 2023]. Определение механизмов и условий образования выделенных типов титанита Карской астроблемы актуально для разработки ударных термобарометров на основе титанита.

Цель работы – выявление структурно-химических особенностей титанитов Карской астроблемы по данным спектроскопии комбинационного рассеяния (КР).

Оборудование и образцы

Образцы отобраны с обнажения на р. Нганорахаяха в центральной части кратера Кара (хр. Пай-Хой, Урал). Из них изготовлены плоско-полированные шлифы.

С использованием сканирующего электронного микроскопа TESCAN MIRA LMS, оснащенного приставкой Oxford Instruments EDS X-max80, зарегистрированы панорамные BSE-изображения и диагностированы зерна титанита, получены детальные BSE-изображения отдельных зерен.

Спектры комбинационного рассеяния регистрировались с использованием КР-спектрометра Horiba LabRam HR800 Evolution в диапазоне 150–1100 $см^{-1}$. Спектрометр оснащен микроскопом Olympus BX-FM, He-Ne-лазером 633 нм и дифракционной решеткой 600 штр/мм. Обработка спектров производилась с использованием программного обеспечения LabSpec путем вычитания фона и применения функции шумоподавления.

Результаты и обсуждение

Титаниты I группы содержат плоские трещины (рис. 1 а); II группы – признаки оплавления, проявляющуюся в округлых формах (рис. 1 б); в титанитах III группы (рис. 1 в) наблюдаются округлые трещины, формирующие глобулярную структуру. Вероятно, первые образовались в результате дробления; вторые – плавления, а третьи – частичного распада или фазового перехода с изменением объема.

КР-спектры выделенных групп значительно отличаются друг от друга (рис. 1 г). КР-спектры титанитов можно разделить на два диапазона 100–400 $см^{-1}$, который включает моды колебаний решетки, и 400–1100 $см^{-1}$, который включает моды внутренних колебаний SiO_4 и растяжения Ti-O [Панкрушина и др., 2019]. Спектры титанитов I группы имеют типичный для хорошо кристаллизованных титанитов вид. Для титанитов II группы характерны значительные смещения пиков относительно титанита I группы: пик 250 $см^{-1}$ смещается на ~5 $см^{-1}$ в область больших частот; пик 545 $см^{-1}$ смещается на 6 $см^{-1}$ в положение 551 $см^{-1}$, при этом полуширина уменьшается с 38 до 28 $см^{-1}$; но наибольшие изменения наблюдаются для линии 603 $см^{-1}$, которая смещается на 21 $см^{-1}$ и находится в положении 624 $см^{-1}$, при этом значительно уширяется с 38 до 61 $см^{-1}$. Основные пики в спектрах титанитов III группы имеют близкие положения и полуширину к пикам образцов I группы, но значительно меньшее отношение сигнал/фон, а также дополнительный пик ~684 $см^{-1}$ и большие ширины линий.

Положения и ширины КР-спектров титанита существенно зависят от содержания примесных элементов и уровня радиационного повреждения [Щапова и др., 2020]. Согласно данным электронно-зондового анализа (ЭЗМА) [Чебыкин, Замятин,

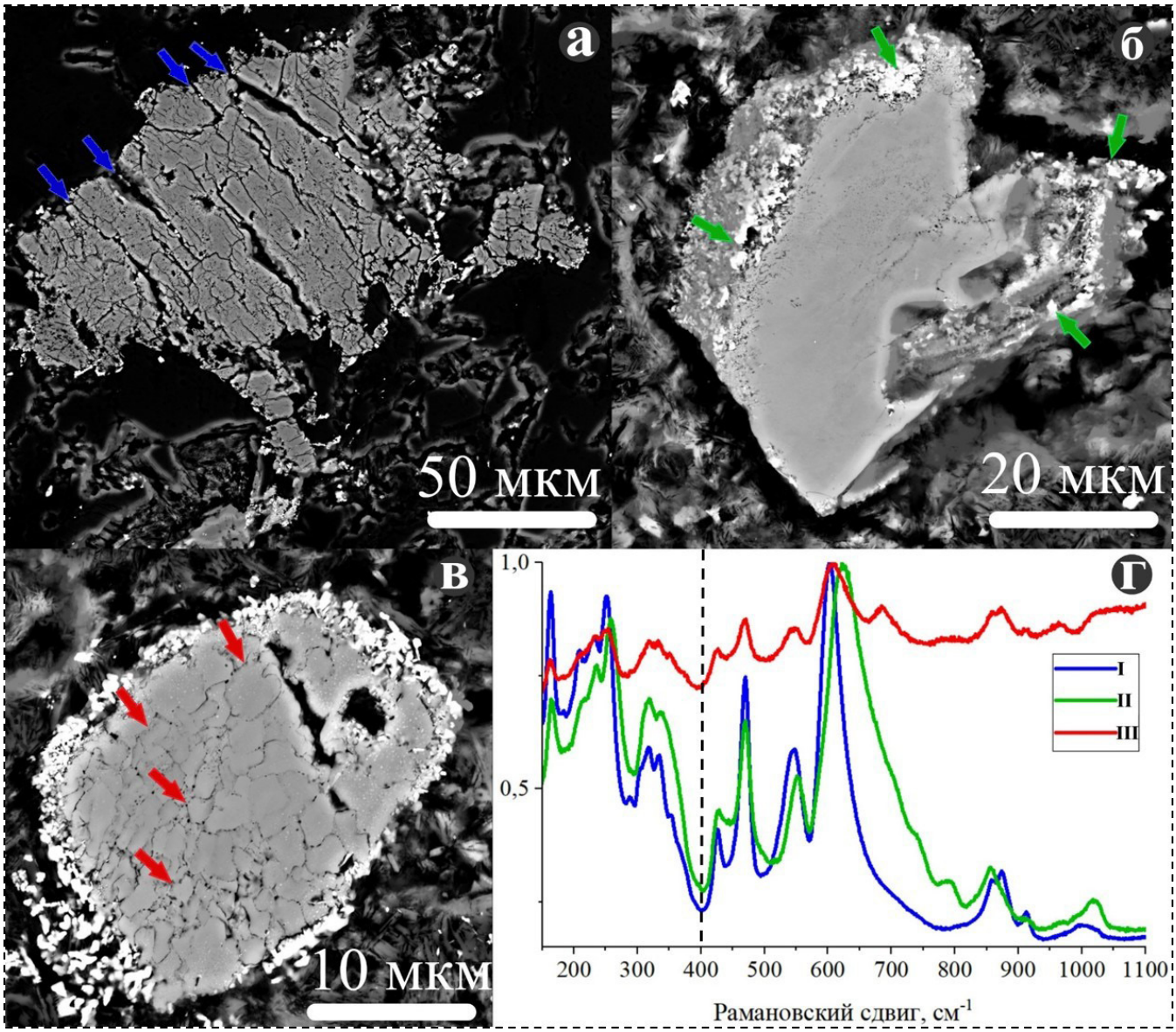


Рис. 1. BSE-изображения и КР-спектры титанитов. **а** – I группы (синими стрелками показаны трещины), **б** – II группы (зелеными стрелками показаны признаки плавления) и **в** – III группы (красными стрелкам показаны глобулярные структуры), **г** – соответствующие КР-спектры

2023] I–III типы титанитов Карской астроблемы имеют близкий уровень содержания примесных элементов, неравномерно распределенных внутри зерен. На основании работы [Zhang et al., 2013] можно сделать вывод, что титаниты I группы имеют высокую степень кристалличности, титаниты II группы являются слабо аморфизованными, а III – сильно аморфными. Несмотря на высокие PT-условия, фаза титанита со структурой A2/a не обнаружена – линия 571 $см^{-1}$, соответствующая этой фазе, отсутствует.

Учитывая, что содержание радиоактивных элементов по данным ЭЗМА ниже пределов обнаружения (850 и 560 ppm для U и Th, соответственно) [Чебыкин, Замятин, 2023], можно предполагать, что нарушение степени кристалличности обусловлено ударными процессами, а их различие – неоднородностью локальных условий.

Работа выполнена в ЦКП «Геоаналитик» при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № АААА-А19-119071090011-6 и 123011800012-9. Авторы выражают благодарность Михалевскому Г.Б. за регистрацию КР-спектров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Панкрушина Е.А. и др. Статистические подходы к обработке массивов данных в рамановской термоспектроскопии минералов (на примере титанита) // Металлогения древних и современных океанов. 2019. №. 1. С. 293–298.

2. Чебыкин Н.С., Замятин Д.А. Изменение химического состава минерала титанита ($CaTiSiO_5$) в условиях высоких ударных давлений (метеоритный кратер Кара, Урал) // XXXII Зимняя школа по химии твердого тела. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2023. С. 91–93. https://elar.urfu.ru/handle/10995/122108
3. Щапова Ю.В. и др. Минералы-концентраторы d- и f- элементов: локальные спектроскопические и ЛА-ИСП-МС исследования состава, структуры и свойств, геохронологические приложения. Ред. Вотяков С.Л. Новосибирск: Издательство СО РАН, 2020. 424 с.
4. Chebykin N.S., Zamyatin D.A. The first study of shocked titanite from Kara impact structure (Ural, Russia). The next 125 years of Earth Sciences. Geocongress. Stellenbosch, 2023 (in press).
5. Timms N.E. et al. New shock microstructures in titanite ($CaTiSiO_5$) from the peak ring of the Chicxulub impact structure, Mexico //Contributions to Mineralogy and Petrology. 2019. V. 174. P. 1–23.
6. Zhang M. et al. Intermediate structures in radiation damaged titanite ($CaTiSiO_5$): a Raman spectroscopic study // Journal of Physics: Condensed Matter. 2013. V. 25. P. 1–12.

ЛА-ИСП-МС ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОПРИМЕСНОГО И U-Pb ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ЦИРКОНА: МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ АНАЛИЗА «ИЗ ОДНОГО КРАТЕРА»

Червяковская М.В., Червяковский В.С., Вотяков С.Л.

Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Большое число статей и патентов посвящено описанию методик независимого (последовательного) ЛА-ИСП-МС определения «в двух кратерах» микроэлементного состава и изотопных отношений $^{206}Pb/^{238}U$, $^{207}Pb/^{235}U$, $^{208}Pb/^{232}Th$, $^{207}Pb/^{206}Pb$ в цирконе с использованием приставок для ЛА абляции с твердотельными лазерами, наиболее широко распространенными в геоаналитических лабораториях; в частности, в работах [Зайцева и др., 2016; Червяковская и др., 2022] подобная процедура описана при выполнении анализов на МС NexION 300S с приставкой NWR 213 (YAG-Nd лазер с длиной волны излучения 213 нм). Известны работы по одновременному анализу из одного кратера диаметром от 20 мкм микроэлементного и U-Pb изотопного состава циркона с использованием эксимерного лазера с длиной волны 193 нм [Iizuka, Hirata, 2004; Liu et al., 2007]. Отметим, что анализ из одного кратера обеспечивает более корректную изотопно-геохимическую информацию: данные микроэлементного состава открывают возможность для лучшего понимания и интерпретации соответствующих U-Pb возрастных данных. Для полигенных (полихронных) цирконов. зерен малого размера со сложной внутренней текстурой последовательный анализ из двух кратеров в принципе невозможен. Актуальность отработки методики анализа микроэлементного и U-Pb изотопного состава циркона за один цикл абляции с использованием более распространенных в лабораториях приставок с твердотельными лазерами сохраняется и сегодня.

Цель работы – развитие ЛА ИСП-МС-методики определения U-Pb изотопного и микропримесного состава (содержания РЗЭ, Rb, Sr и Hf) циркона из одного кратера на МС NexION 300S с приставкой NWR 213.

Оборудование, методика, образцы сравнения (ОС). Транспортировка материала пробы после абляции в приставке NWR 213 в горелку МС NexION 300S осуществлялась потоком газов He марки А (ТУ 027-135-31323949-2005) и Ar (ГОСТ 10157-79). Корректировка дрейфа МС осуществлялась по ОС циркона GJ-1. Для выбора оптимальных параметров работы МС использован стандартный раствор Smart Tune Solution (Perkin Elmer), содержащий элементы Ba, Be, Ce, Co, In, Mg, Pb, Rh, U (концентрация 10 мкг/дм^3). Автолинза и расход пробоподающего газа были настроены на стандартном синтетическом стекле NIST SRM 610 в режиме ЛА. Для получения максимального и стабильного сигнала проведена оптимизация операционных параметров МС и приставки по стеклам NIST SRM 610 и 612 с содержанием РЗЭ 430–460 и 36–40 ppm, соответственно [Norman et al., 1996], а также по ОС циркона GJ-1 [Jackson et al., 2004], Plesovice [Slama et al., 2008] и 91500 [Wiedenbeck et al., 1995]. Выбором операционных параметрах была минимизирована погрешность анализа при условии наиболее стабильного сигнала, достигнут максимум по его чувствительности, снижено элементное фракционирование. В качестве оптимизированных предлагается использовать следующие параметры МС и ЛА приставки:

- мощность генератора МС ~ 1500 Вт; число циклов сканирования на цикл чтения – 2; число реплик – 350; время интеграции сигнала в цикле чтения –0.811 с; общее время анализа – 284 с; расход плазмообразующего, вспомогательного и пробоподающего потока Ar при длине соединительной трубки МС с ЛА приставкой 1.5 м – 18, 1.2 и ~1 дм^3/мин, соответственно; время задержки на массах ^{29}Si, ^{43}Ca, ^{85}Rb, ^{88}Sr, ^{139}La, ^{140}Ce, ^{141}Pr, ^{146}Nd, ^{147}Sm, ^{153}Eu, ^{157}Gd, ^{159}Tb, ^{163}Dy, ^{165}Ho, ^{167}Er, ^{169}Tm, ^{173}Yb, ^{175}Lu, ^{180}Hf составляло 10 мс; на массах ^{49}Ti, ^{206}Pb, ^{208}Pb, ^{232}Th, ^{238}U – 20 мс; на массах ^{202}Hg, ^{204}Pb, ^{207}Pb – 30 мс;

- энергия лазерного излучения – 12-12.5 Дж/см^2; частота повторения импульсов – 10 Гц; диаметр кратера от 25 мкм; расход транспортирующего потока He – 400 см^3/мин; время разогрева лазера – 20 с; время его работы – 50 с; траектория движения лазерного луча для стандартных стекол – линия (скорость 70 мкм/с), для проб циркона – точка.

В измерительной сессии использовалась следующая последовательность анализов: NIST610-1,2; NIST612-1; GJ-1; GJ-2; Plesovice-1; Plesovice-2; Plesovice-3; 91500-1; 91500-2; 91500-3; GJ-3; GJ-4; NIST610-3; NIST612-2. Стекла NIST610 и 612 применялись при расчете содержания микроэлементов с использованием внутреннего стандарта – содер-

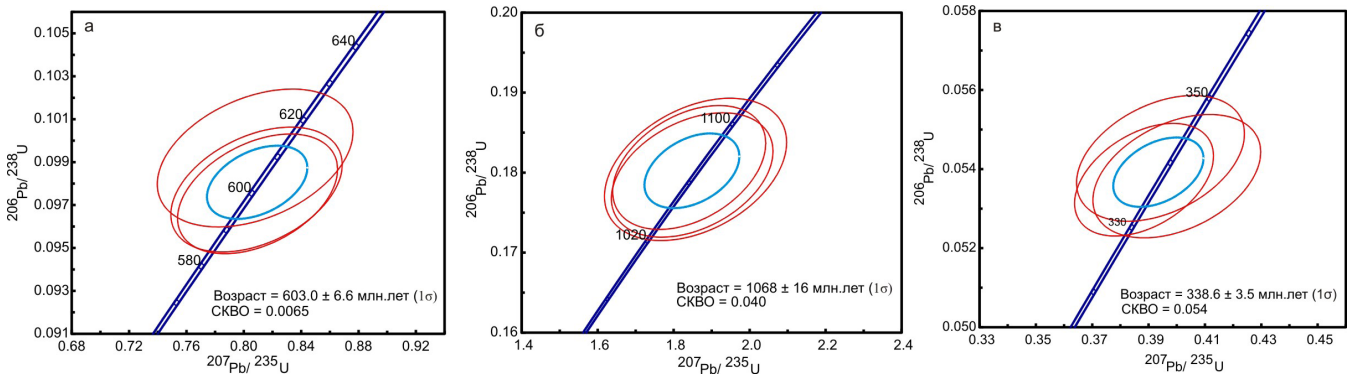


Рис. 1. Диаграмма $^{206}Pb/^{238}U$ *vs.* $^{207}Pb/^{235}U$ с конкордией для стандартных образцов циркона GJ-1 (а), 91500 (б), Plesovice (в). Синий эллипс – возраст по конкордии; СКВО – среднеквадратичное отклонение

жания SiO_2 (мас. %), оцененного по микрозондовым анализам.

На рис. 1 представлены диаграммы конкордии для ОС циркона GJ-1, Plesovice и 91500, рассчитанные в программе GLITTER 4.4.4 [Griffin et al., 2008] и макросе Excel ComPbCorr [Anderson, 2008]; общий Pb в ОС циркона не фиксировался. Авторские результаты, полученные при диаметре кратера 25 мкм, удовлетворительно согласуются с данными работ [Jackson et al., 2004; Slama et al., 2008; Wiedenbeck et al., 1995; Зайцева и др., 2016]. Погрешности изотопных отношений и значений возраста ОС циркона близки к таковым, полученным по стандартной методике независимого (последовательного) ЛА-ИСП-МС определения в двух кратерах изотопного и микроэлементного состава. Относительное стандартное отклонение единичного определения отношения $^{206}Pb/^{238}U$ по предложенной схеме анализа в одном кратере составляет для ОС циркона GJ-1, Plesovice ~ 3.5 % (2σ), для 91500 ~ 3.5 % (2σ). Заметим, что при использовании эксимерного лазера с длиной волны излучения 193 нм данное отклонение для ОС циркона GJ-1, 91500 и Temora-1 составляло ~2.2 % (2σ) [Liu et al., 2007].

На рис. 2 приведены авторские результаты по содержанию РЗЭ в ОС циркона и их сопоставление с таковыми, представленными в литературных источниках [Piazolo et al., 2017] и базе данных GeoREM. В целом, можно отметить удовлетворительное согласие авторских и литературных данных как по U-Pb изотопному, так и по микропримесному составу ОС циркона.

Таким образом, показана возможность одновременного измерения сигналов изотопов U, Th, Pb и РЗЭ, Rb, Sr, Hf из одного кратера абляции без существенной потери аналитической точности измерения. Одновременный анализ состава циркона в точке открывает возможности для более корректного истолкования геохимической информации; кроме того, по значению отношения Lu/Hf возможны предварительные качественные оценки возможности анализа Lu-Hf-изотопной системы в различных зонах зерна циркона, поскольку, как показано в работе [Червяковская и др., 2021], при отношении Lu/Hf >1/50 возможны значимые отклонения отношения $^{177}Hf/^{176}Hf$ от истинной величины вследствие неточной компенсации изобарного влияния изотопа ^{176}Lu на ^{176}Hf.

Работа выполнена в рамках г/б темы №123011800012-9. Дооснащение и комплексное развитие ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН осуществляется при финансовой поддержке гранта

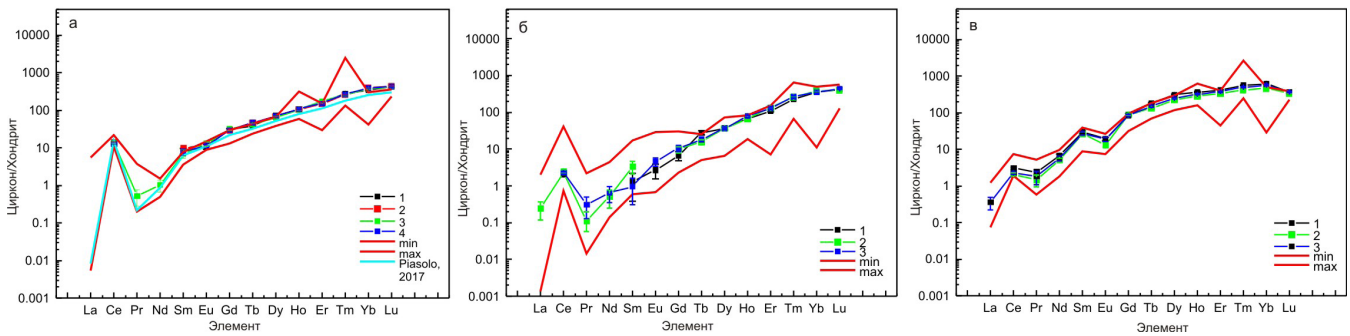


Рис. 2. Распределения РЗЭ, нормированные на хондритовый резервуар согласно [Taylor, McLennan, 1985], для стандартных образцов циркона GJ-1 (а), 91500 (б) и Plesovice (в). Красные линии – граничные значения содержания элементов, представленные в базе данных GeoREM

Министерства науки и высшего образования РФ, соглашение № 075-15-2021-680.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Червяковская М.В., Вотяков С.Л., Червяковский В.С. Изучение Lu/Hf изотопного состава цирконов с помощью многоколлекторного масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой Neptune Plus и приставки для лазерной абляции NWR 213 // Аналитика и контроль. 2021. Т. 25. № 3. С. 212–221.
3. Червяковская М.В., Червяковский В.С., Вотяков С.Л. Локальный анализ микроэлементного состава силикатных минералов на масс-спектрометре NexION 300S с ЛА приставкой NWR 213: методические аспекты // Геодинамика и тектонофизика. 2022. Т. 13. 2s. № 0605 С. 1–8.
4. Andersen T. Appendix A3: COMPBCORR – Software for common lead correction of U- Th-Pb analyses that do not report ^{204}Pb // Ed. by Sylvester P. / Mineralogical Association of Canada. 2008. V. 40. P. 1–18.
5. Griffin W.L., Powell W.J., Pearson N.J., O'Reilly S.Y. Appendix A2: GLITTER: data reduction software for laser ablation ICP-MS. Laser Ablation–ICP–MS in the Earth Sciences. Current practices and outstanding issues. Short Course 40. Ed. by P. Sylvester. Mineralogical Association of Canada: Vancouver, B.C., 2008. P. 308–311.
6. Iizuka T., Hirata T. Simultaneous determinations of U-Pb age and REE abundances for zircons using ArF excimer laser ablation-ICPMS // Geochemical Journal. 2004. V. 38. P. 229–241.
7. Jackson S.E., Norman J.P., William L.G., Belousova E.A. The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to in situ U-Pb zircon geochronology // Chemical Geology. 2004. V. 211. P. 47–69.
8. Liu X-M., Gao Sh., Diwu Ch-R., Yuan H-L., Hu Xh-Ch. Simultaneous in-situ determination of U-Pb age and trace elements in zircon by LA-ICP-MS in 20 μm spot size // Chinese Science Bulletin. 2007. V. 52(9). P. 1257–1264.
9. Norman M.D., Pearson N.J., Sharma A., Griffin W.L. Quantitative analysis of trace elements in geological materials by laser ablation ICP-MS: instrumental operating conditions and calibration values of NIST glasses // Geostandards and Geoanalytical Research. 1996. V. 20(2). P. 247–261.
10. Piazolo S., Belousova E., La Fontaine A., Corcoran Ch., Cairney J.M. Trace element homogeneity from micron- to atomic scale: Implication for the suitability of the zircon GJ-1 as a trace element reference material // Chemical Geology. 2017. V. 456. P. 10–18.
11. Slama J., Kosler J., Condon D.J., Crowley J.L., Gerdes A., Hanchar J.M., Horstwood M.S.A., Morris G.A., Nasdala L., Norberg N., Schaltegger U., Schoene B., Tubrett M.N., Whitehouse M.J. Plesovice zircon – a new natural reference material for U-Pb and Hf-isotopic microanalysis // Chem. Geol. 2008. V. 239. P. 1–35.
12. Taylor S.R., McLennan S.M. The Continental Crust: Its Composition and Evolution. Blackwell: Oxford, 1985. 312 p.
13. Wiedenbeck M., Alle P., Corfu F., Griffin W.L., Meier M., Oberli F., Vonquadt A., Roddick J.C., Speigel W. Three natural zircon standards for U-Th-Pb, Lu-Hf, trace element and REE analyses // Geostandards Newsletter. 1995. V. 19(1). P. 1–23.

МОДУЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ РЯДА Na_2SO_4-K_2SO_4, Ca_2SiO_4 СТРУКТУРНО СХОДНЫХ МИНЕРАЛОВ (БУБНОВАИТА И ДОБРОВОЛЬСКИЙИТА), НАСЛЕДОВАННЫХ ОТ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ РАЗУПОРЯДОЧЕННОЙ МОДИФИКАЦИИ

Шаблинский А.П.[1], Филатов С.К.[2], Бирюков Я.П.[1], Бубнова Р.С.[1]

[1]Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия, ichsran@isc.nw.ru
[2]Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

Идея образования кристаллов с помощью готовых строительных блоков на сегодняшний день является очень популярным направлением, так как впоследствии можно будет получать материалы с особыми физическими свойствами. Эта идея в настоящее время развивается с помощью модулярного дизайна кристаллов. Модули для модулярного дизайна некоторого структурного типа можно выбрать на основе анализа структуры данного и сходных структурных типов. С помощью своего анализа смешанных каркасов, состоящих из октаэдров и тетраэдров, [Воронков и др. 1975] вывели восемь типов основных микроблоков, которые, полимеризуясь, формируют слои и каркасы. В соответствии с [Plášil et al., 2017], данные микроблоки (в некотором смысле фундаментальные строительные единицы FBB) являются модулями или фрагментами некоторой родительской структуры.

Кристаллические структуры ряда Na_2SO_4-K_2SO_4 и Ca_2SiO_4 впервые рассматривались как модульные. Микроблок или модуль $[M(TO_4)_6]$, или структурная единица, состоящая из октаэдра, имеющего шесть общих углов с шестью соседними тетраэдрами, который впервые был идентифицирован в [Воронков и др. 1975] рассматривался как унаследованный фрагмент кристаллических структур из неупорядоченной родительской структуры. Описана взаимосвязь между «материнским» микроблоком и теми, которые образуются при охлаждении от высокой температуры. Здесь на основе этого соотношения были получены пятнадцать возможных типов модулей при сохранении тригональной симметрии микроблоков.

Работы выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 21-77-00069.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воронков А.А., Илюхин В.В., Белов Н.В. Кристаллохимия смешанных каркасов. Принципы их формирования // Кристаллография. 1975. Т. 20. С. 556–567.
2. Plášil J., Majzlan J., Krivovichev S. (Eds.) Mineralogical Crystallography // EMU Notes in Mineralogy. 2017. V. 19. 258 p.

ГИТТИНСИТ В ПОРОДАХ ТРАППОВОЙ ИНТРУЗИИ АНАКИТ, БАССЕЙН РЕКИ НИЖНЯЯ ТУНГУСКА (ТУНГУССКАЯ СИНЕКЛИЗА, В. СИБИРЬ)

Шарыгин В.В.[1, 2]

[1]*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия, sharygin@igm.nsc.ru*
[2]*«EXTRA TERRA CONSORTIUM», ФТИ, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия*

Анакитский дифференцированный трапповый интрузив располагается в среднем течении реки Нижняя Тунгуска. В целом, массив изучен достаточно слабо, но наиболее известен благодаря ореолу спуррит-мервинитового контактового метаморфизма, который содержит, главным образом, мрамора и роговики. Данный ореол является одним из классических объектов спуррит-мервинитового метаморфизма в мире [Ревердатто, 1964, 1970; Reverdatto et al., 1979; Kerrick, 1991; Grapes, 2011]. Определения минералов и их составов для пород ореола были выполнены в 60-е годы, и только оптическими и рентгеновскими методами, но тщательный анализ полиминеральных ассоциаций и геологической ситуации позволил надежно реконструировать PT-параметры метаморфизма [Ревердатто, 1964; 1970]. Минералогическое изучение пород Анакитской интрузии (как магматических, так и метаморфических) современными методами позволит получить новую, генетически важную информацию. И такие исследования уже начались.

Данная работа посвящена находке гиттинсита $CaZrSi_2O_7$ в габбродолерите Анакитской интрузии (рис. 1). Следует отметить, что этот редкий цирконосиликат характерен только для щелочных пород основного-кислого состава, преимущественно агпаитового профиля [Ansell et al., 1980; Roelofsen-Ahl, Peterson, 1989; Birkett et al., 1992; Царева и др., 1993; Chakhmouradian, Zaitsev, 2002; Паутов и др., 2013; Borst et al., 2016; Mahmoud et al., 2018; Shaikh et al.,

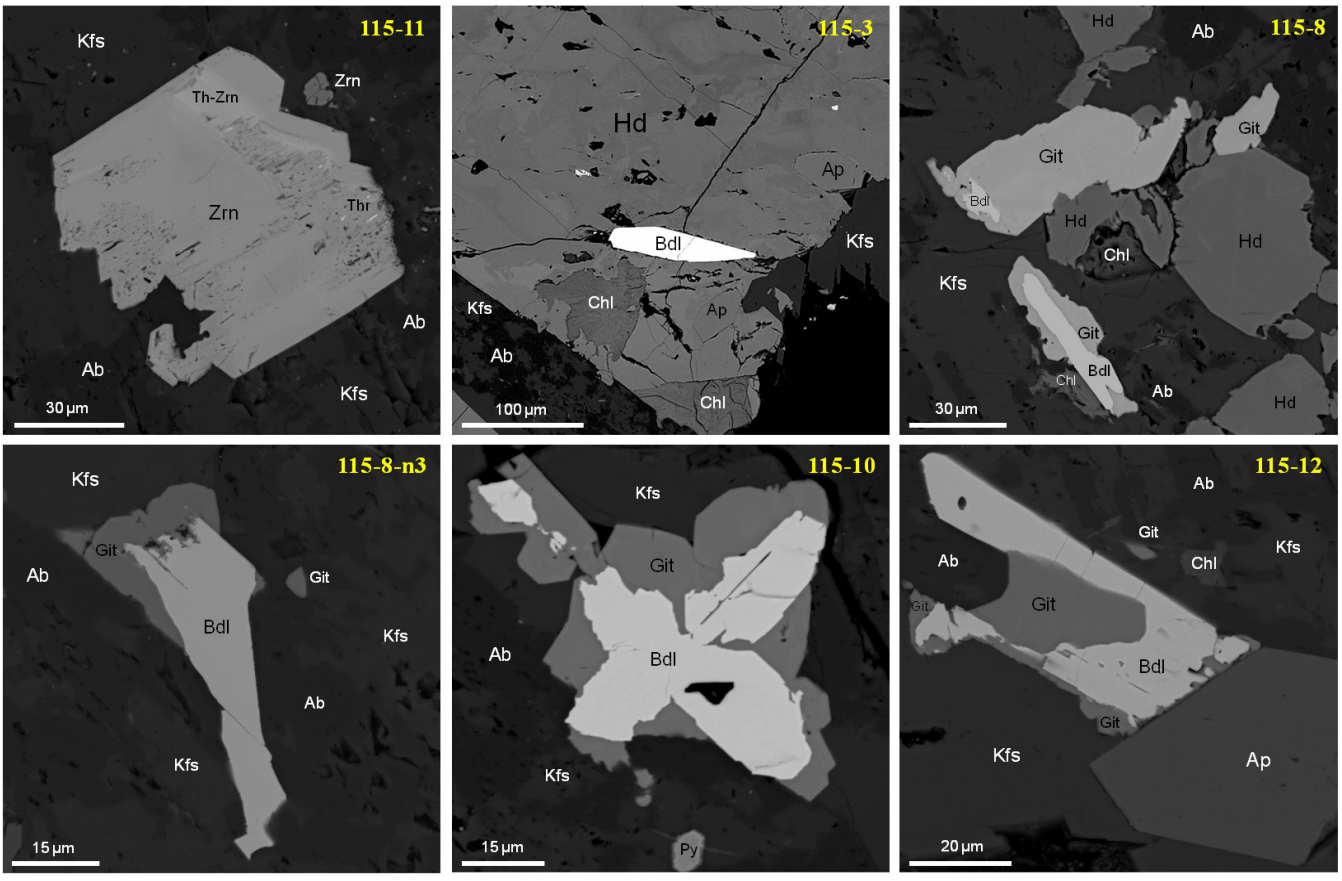


Рис. 1. Циркон, бадделеит и гиттинсит в габбродолерите интрузии Анакит (среднее течение реки Нижняя Тунгуска). Условные обозначения: Zrn – циркон; Th-Zrn – Th-содержащий циркон (5.4-6.7 мас. % ThO_2); Thr – торит; Hd – геденбергит; Kfs – калишпат, Ab – альбит; Bdl – бадделеит; Git – гиттинсит; Chl – Fe-хлорит; Ap – Cl-содержащий фторапатит; Py – пирит

Таблица 1. Химический состав (EDS, мас. %) бадделеита из интрузии Анакит

Участок	*n*	Положение	TiO_2	ZrO_2	HfO_2	Nb_2O_5	FeO	Сумма
115-1	*1*	c	0.53	94.65	2.10	н.о.	1.29	97.28
115-4	*2*	c	1.55	94.22	1.14	н.о.	0.86	97.76
115-8	*4*	c	0.39	94.85	2.16	1.95	0.32	99.67
115-8-n3	*2*	c	1.08	93.57	2.77	2.13	0.12	99.66
115-9	*2*	c	0.68	94.83	1.93	1.67	0.95	100.05
115-10	*3*	c	0.62	95.60	1.88	1.57	0.07	99.74
	1	r	1.32	94.33	2.50	1.50	0.23	99.88
115-12	*1*	c	0.50	94.98	2.50	1.67	0.00	99.65
	1	r	2.95	92.30	1.95	2.32	0.32	99.84
115-13	*2*	c	0.56	95.12	2.11	1.75	0.42	99.94

SiO_2, Al_2O_3, CaO, MnO, MgO, ThO_2 и UO_2 – ниже пределов обнаружения (<0.01 мас. %); н.о. – не определялся; *n* – число анализов; c, r – центр, край зерна. Участки анализов смотри на рис. 1.

Таблица 2. Химический состав (EDS, мас. %) гиттинсита из интрузии Анакит

Участок	*n*	SiO_2	TiO_2	ZrO_2	HfO_2	Nb_2O_5	FeO	MnO	CaO	Сумма	Si	Zr#	Fe#	Ca
115-8	*27*	39.98	0.01	38.35	1.25	1.05	1.76	0.23	17.40	100.04	2.000	0.984	0.084	0.932
115-8-n3	*4*	39.89	0.05	38.56	1.19	0.93	1.35	0.14	17.67	99.77	2.000	0.988	0.062	0.950
115-10	*5*	39.95	0.05	38.16	1.43	1.09	1.35	0.27	17.66	99.95	2.000	0.984	0.068	0.948
115-12	*4*	39.96	0.28	38.47	1.14	0.90	1.82	0.25	17.18	100.00	2.000	0.983	0.087	0.921
115-13	*2*	39.91	0.14	38.10	1.44	1.14	2.18	0.25	16.92	100.06	2.000	0.988	0.103	0.909
Ideal		40.13		41.15					18.73	100.00	2.000	1.000		1.000

Al_2O_3, MgO, ThO_2 и UO_2 – ниже пределов обнаружения (<0.01 мас. %); *n* – число анализов; Zr# – Zr+Hf+Nb+Ti; Fe# – Fe+Mn; **Ideal** – идеальный состав гиттинсита. Формула рассчитана на 4 катиона. Участки анализов смотри на рис. 1.

2018]. И в этом контексте находка гиттинсита в «нещелочных» породах становится интригующей.

Исследованный образец габбродолерита Анакитского массива был отобран вблизи контакта с вмещающими метаморфитами (образец РА-115-60, коллекция В.В. Ревердатто). Порода среднезернистая и содержит геденбергит (Hd >75) и полевые шпаты (калишпат, альбит, реже плагиоклаз An_{50}) в качестве главных минералов. Второстепенные и акцессорные фазы представлены Cl-содержащим апатитом (Cl – 0.2–0.8 мас. %), ильменитом, титанитом, кварцем, Fe-сульфидами (пирит, пирротин), K-Cl-амфиболами, Zr-минералами (циркон $ZrSiO_4$, бадделеит ZrO_2, гиттинсит), торитом, Fe-хлоритом и гётитом. Помимо вышеупомянутых Zr-фаз в некоторых габбродолеритах экзоконтакта присутствует цирконолит $CaZrTi_2O_7$. Следует отметить, что Zr-содержащие минералы в незначительных количествах также характерны как для скарнов непосредственного контакта, так и для мраморов. В гранатовых породах (скарны) присутствуют Zr-Sc-шорломит (9–15.8 мас. % ZrO_2, 1.0–4.5 мас. % Sc_2O_3), а в мраморах – багдадит $Ca_3Zr(Si_2O_7)O_2$, Zr-содержащий куспидин (0.5–3 мас. % ZrO_2) и перовскит (0.1–0.5 мас. % ZrO_2).

В изученном образце габбродолерита гиттинсит тесно ассоциирует с бадделеитом, обрастая его зерна (рис. 1). Циркон образует индивидуальные зерна (иногда с включениями торита), и пока не удалось выявить его непосредственный парагенезис с бадделеитом или гиттинситом. Он содержит варьирующие концентрации HfO_2 (0.9–1.9), ThO_2 (0.5–6.7) и UO_2 (0.5–1.1 мас. %). Бадделеит редко образует ограненные зерна в породе, иногда присутствует в виде кристаллитов в геденбергите. Он характеризуется относительно значимыми вариациями по второстепенным компонентам (табл. 1). В частности, в некоторых зернах наблюдается существенное увеличение концентраций TiO_2 от центра к краю (от 0.5 до 3.0 мас. %). Гиттинсит Анакита по химическому составу значительно отличается от идеального состава $CaZrSi_2O_7$ за счет присутствия HfO_2, Nb_2O_5, FeO_t и MnO (табл. 2). При этом намечается слабая отрицательная корреляция между Ca и Fe+Mn, что, возможно, подразумевает ограниченный изоморфизм между этими компонентами в полиэдрах Ca.

В целом, появление гиттинсита в габбродолеритах Анакита пока трудно объяснить. Не исключено, что это связано с внедрением базальтового расплава в карбонатные осадочные породы. Трапповые породы Анакита в зоне эндоконтакта подверглись метасоматическим-автометасоматическим высокотемпературным преобразованиям и более поздним вторичным изменениям. Это выражается в появлении амфиболов (актинолит, ферро-актинолит, гастингсит, калиевый ферро-хлор-эденит с 1.3–3.2 мас. % Cl), алланита-(Ce), «хлор-аннита» (до 5 мас. % Cl), высокожелезистых хлоритов и серпентинов, гётита. Формирование гиттинсита в габбродолеритах Анакита можно описать как результат реакции бадделеита с основным высоко-Ca силикатным расплавом: $ZrO_2 + CaO + 2SiO_2 \rightarrow CaZrSi_2O_7$.

Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН (№ 122041400312-2; № 122041400176-0).

ЛИТЕРАТУРА

1. Паутов Л.А., Карпенко В.Ю., Агаханов А.А. Минералы ряда баратовит-катаямалит из пород Ходжа-Ачканского щелочного массива (Киргизия) // Новые данные о минералах. 2013. №. 48. С. 12–36.
2. Ревердатто В.В. Метаморфизм в контактах Анакитского траппового массива на р. Нижней Тунгуске // Материалы по генетической и экспериментальной минералогии, Тр. ИГиГ СО АН СССР. Вып. 30. Новосибирск: РИО СО АН СССР, 1964. №2. С. 97–168.
3. Ревердатто В.В. Фации контактового метаморфизма. М.: Недра, 1970. 271 с.
4. Царева Г.М., Карташов П.М., Дубровинский Л.С., Коваленко В.И. Гиттинсит в редкометалльных щелочных гранитах Западной Монголии // Доклады Академии наук. 1993. Т. 331. № 1. С. 82–86.
5. Ansell H.G., Roberts A.C., Plant A.G., Sturman B.D. Gittinsite, a new calcium zirconium silicate from the Kipawa agpaitic syenite complex // Can. Mineral. 1980. V. 18. P. 201–203.
6. Birkett T.C., Miller R.R., Roberts A.C., Mariano A.N. Zirconium bearing minerals from the Strange Lake intrusive complex, Quebec Labrador // Can. Mineral. 1992. V. 30. P. 191–205.
7. Borst A.M., Friis H., Andersen T., Nielsen T., Waight T.E., Smit M.A. Zirconosilicates in the kakortokites of the Ilímaussaq Complex, South Greenland: Implications for fluid evolution and high-field-strength and rare-earth element mineralization in agpaitic systems // Mineral. Mag. 2016. V. 80. P. 5–30.
8. Chakhmouradian A.R., Zaitsev A.N. Calcite-amphibole-clinopyroxene rock from the Afrikanda complex, Kola peninsula, Russia: mineralogy and a possible link to carbonatites. III. Silicate minerals // Can. Mineral. 2002. V. 40. P. 1347–1374.
9. Grapes R. Pyrometamorphism, 2nd edition. Berlin: Springer, 2011. 365 p.
10. Kerrick D.M. (ed.) Contact metamorphism // Reviews in Mineralogy. 1991. V. 26. 847 p.
11. Mahmoud S.A.E.A., Williams-Jones A.E. Mineralogy and geochemistry studies on the Nusab El Balgum granitic batches, South Western Desert, Egypt // Arab. J. Geosci. 2018. V. 11(18). P. 1–24.
12. Reverdatto V.V., Pertsev N.N., Korolyuk V.N. P_{CO2}-T-evolution and origin of zoning in melilite during the regressive stage of contact metamorphism in carbonate-bearing rocks // Contrib. Mineral. Petrol. 1979. V. 70. P. 203–208.
13. Roelofsen-Ahl J.N., Peterson R.C. Gittinsite: a modification of the thortveitite structure // Can. Mineral. 1989. V. 27. P. 703–708.
14. Shaikh A.M., Kumar S.P., Patel S.C., Thakur S.S., Ravi S., Behera D. The P3 kimberlite and P4 lamproite, Wajrakarur kimberlite field, India: mineralogy, and major and minor element compositions of olivines as records of their phenocrystic vs xenocrystic origin // Mineral. Petrol. 2018. V. 112(2). P. 609–624.

ВКЛЮЧЕНИЯ РАСПЛАВА В ОТДЕЛЬНЫХ ЗЕРНАХ ФОРСТЕРИТА ИЗ УГЛИСТОГО ХОНДРИТА КАИНСАЗ (ТАТАРСТАН)

Шарыгин В.В.[1, 2], Пастухович А.Ю.[2]

[1]Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия, sharygin@igm.nsc.ru
[2]«EXTRA TERRA CONSORTIUM», ФТИ, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия, stoik04@mail.ru

Падение углистого хондрита CO3 Каинсаз (КаенСаз) произошло 13 сентября 1937 в республике Татарстан. Площадь метеоритного дождя – это полоса длиной более 40 км и шириной до 5 км, протянувшаяся с юго-востока на северо-запад примерно в 10–15 км к северу от дер. Муслюмово (Муслюмовский район, Татарстан). В конце 30-х годов прошлого столетия было собрано 15 экз. общим весом свыше 210 кг, большинство из которых теперь хранятся в крупных музеях России и других государств [Кулик, 1941; Селиванов, 1941]. Наиболее мелкие обломки метеорита были найдены в окрестностях деревень Новые Карамалы, Дусай и Баюково, а наиболее крупные – возле деревни Каинсаз. С тех пор поиски этого метеорита постоянно продолжаются. В апреле 2022 года в лесной зоне был обнаружен фрагмент весом 680 г (55° 21.606’ N, 53° 22.090’ E). Именно материал этого образца был использован для исследований (минералогических, термобарогеохимических и др.).

Изученный образец метеорита имеет ярко выраженную хондритовую структуру в проходящем и отраженном свете и на BSE фотографиях. Хондры и их фрагменты, отдельные зерна оливина и другие минеральные ассоциации (размер 30–600 μm) примерно составляют 85–90 об. %. Тонкозернистый матрикс (около 10–15 об. %) сильно изменен и содержит вторичные силикаты, Fe-гидроксиды и очень мелкие (до 5 μm) фрагменты оливина. В целом, минералогия и петрография метеорита Каинсаз изучены достаточно хорошо [Ahren et al., 1973; Fisenko et al., 1982; Kring, 1987; Holmberg, Hashimoto, 1992; Ushikubo et al., 2000; Remisat et al., 2008; Berlin, 2009; Wick, Jones, 2009; Crady et al., 2015; Li et al., 2021; Han et al., 2022]. Наиболее распространены PO и POP хондры, другие типы (BO, RP, PP и CC) встречаются редко. Обособления AOA и отдельные зерна оливина составляют примерно 10% от количества хондр. Помимо этого, в метеорите также присутствуют металл-сульфидные глобулы (камасит + тэнит + троилит ± тетратэнит ± хромит ± пентландит ± самородная медь, 300–500 μm), при этом иногда наблюдаются переходные разновидности между металл-сульфидными глобулами и порфиритовыми хондрами. Мезостазис в порфиритовых хондрах представлен либо стеклом, либо тонко раскристаллизованным закаленным агрегатом (пироксены + альбит/нефелин). Высоко-Ca-Al ассоциации (CAI) чрезвычайно редки в метеорите Каинсаз. В изученном фрагменте пока выявлены два таких включения (хибонит + куширoит; хибонит + шпинель + анортит + перовскит + низко-Ca пироксен + диопсид).

Включения расплава были выявлены в отдельных зернах оливина (300–500 μm) из метеорита Каинсаз. Вариации его химического состава от центра к краю, как правило, незначительны – Fo_{99-98}. Более детальные исследования показали, что эти крупные зерна обычно находятся в тесном срастании с низко-Ca пироксеном En_{97-98}. Все это свидетельствует о том, что эти срастания, скорее всего, представляют собой фрагменты высоко-Mg POP хондр. Включения расплава образуют трассирующие цепочки в оливине и являются вторичными по отношению к минералу-хозяину (рис. 1). Следует также отметить, что в пределах цепочек они могут ассоциировать с металл-сульфидными и флюидными включениями, и комбинированные варианты металл/сульфид + стекло и газ + металл/сульфид – это обычное явление. Размер включений обычно не превышает 10–15 μm. Фазовый состав включений расплава: стекло + хромит/шпинель ± клинопироксен + газовый пузырек ± металл-сульфидная глобула (камасит, тэнит, троилит), в некоторых включениях иногда присутствует Ca-фосфат (мерриллит).

В целом, обычные включения расплава в форстерите метеорита Каинсаз (стекло + шпинелид + газ) по фазовому составу напоминают таковые в фенокристах оливина из земных базальтов: различия только по сульфидам и Fe-Ni-металлу. По химизму отдельных фаз также наблюдается сходство (табл. 1). Во включениях в метеорите Каинсаз шпинелид, как правило, представлен шпинелью, в редких случаях наблюдается зональность: центр – хромит или Cr-Fe-обогащенная шпинель, край – шпинель с низким содержанием Cr. Высокоглиноземистый клинопироксен близок медианным составам ряда диопсид–куширoит $Ca(Mg_{0.5}Al_{0.5})(Al_{0.5}Si_{1.5}O_6)$. Стекло имеет высокие концентрации SiO_2 (52.8–57.3 мас. %), глинозема (23.2–26.6

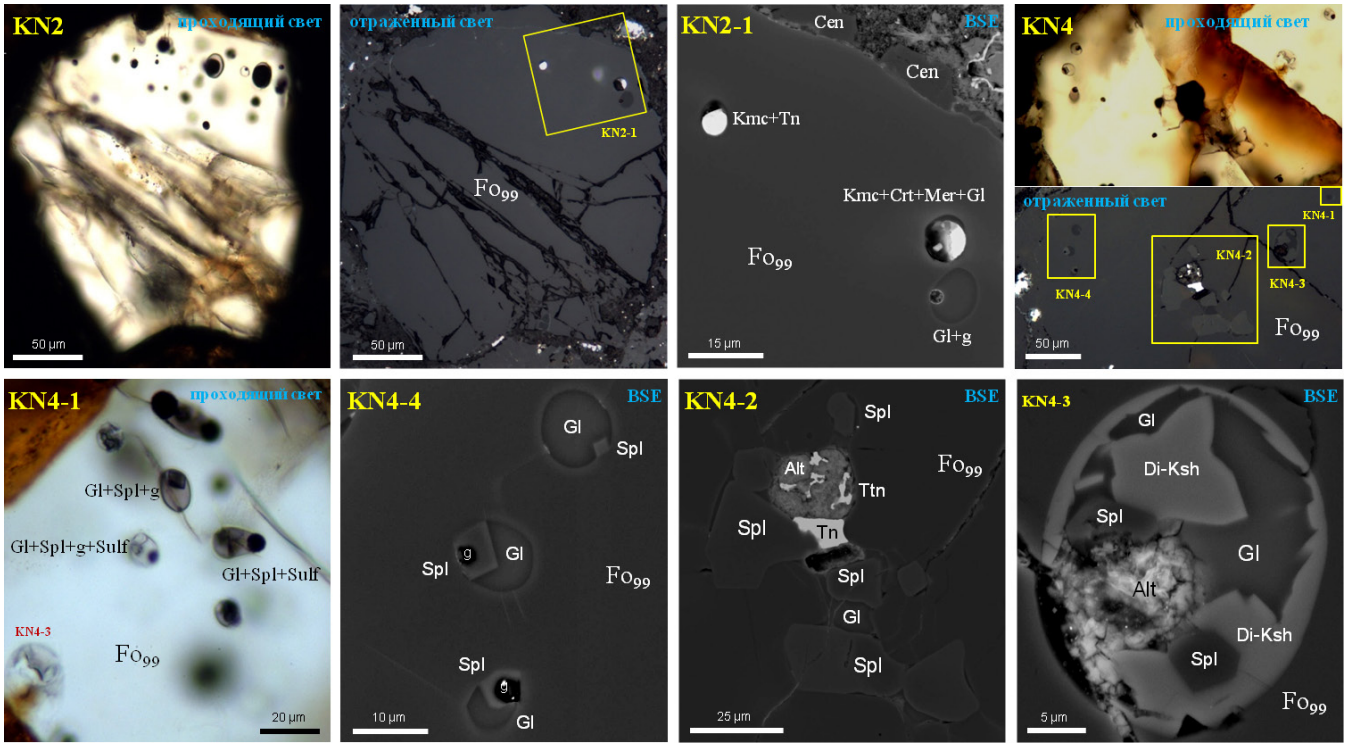


Рис. 1. Включения расплава (вторичные?) в одиночных зернах форстерита из углистого хондрита CO3.2 Каинсаз (проходящий, отраженный свет, BSE). Условные обозначения: Fo_{99} – форстерит; Cen – низко-Ca пироксен (En_{98-99}, клиноэнстатит?); Kmc – камасит; Tn – тэнит; Ttn – тетратэнит; Crt – хромит; Mer – мерриллит; Gl – силикатное стекло; g – газовый пузырек; Spl – шпинель; Sulf – металл-сульфидная глобула; Di-Ksh – Ca-клинопироксен ряда диопсид-кушироит; Alt – продукты замещения троилита/металла

мас. %) и щелочей (14.5–16.0 мас. %), коэффициент агпаитности – 0.94–1.05.

За исключением высоких содержаний SiO_2, составы этих стекол сильно напоминают нефелин. Однако в отличие от него, в стеклах постоянно присутствуют примеси TiO_2, Cr_2O_3 и MgO (табл. 1).

Таким образом, предварительные данные по включениям расплава в отдельных зернах форстерита

Таблица 1. Химический состав (EDS, мас. %) стекла и дочерних фаз из включений в одиночных зернах форстерита из углистого хондрита Каинсаз

Участок	Фаз. состав	Фаза	n	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	V_2O_3	FeO_t	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	SO_3	Сумма
KN-2-2	Gl+Crt+g	Gl	*10*	57.29	0.73	23.16	0.86		0.76	0.50	1.29	12.95	1.60	0.00	99.14
KN-4-1	Gl+Cpx+g	Gl	*1*	52.82	0.15	25.04	0.45		0.73	0.61	0.29	14.05	0.98	0.00	95.12
KN-4-1	Gl+Cpx+g	Gl	*1*	53.14	0.50	26.57	0.39		0.86	0.41	0.34	15.16	0.86		98.23
KN-4-2	Gl+Spl+Me	Spl	*8*	0.00	0.15	67.46	1.11	0.18	6.12	24.88					99.90
		Gl	*3*	50.37	0.52	23.51	0.16		2.21	4.83	4.27	13.31	0.63	0.19	100.00
KN-4-3	Gl+Spl+	Spl	*2*	0.00	0.00	69.79	0.96	0.00	0.60	27.97	0.00				99.30
	Cpx+g	Cpx	*6*	43.15	0.97	19.87	0.20		0.39	10.43	24.53	0.45			100.00
		Gl	*5*	50.31	0.59	24.00	0.00		0.41	2.95	4.86	14.44	0.89	0.31	98.75
KN-4-4-1	Gl+Spl+g	Gl	*1*	50.21	0.85	25.00	0.54		1.17	2.77	2.36	15.10	1.25	0.20	99.45
KN-4-4-2	Gl+Spl+g	Gl	*1*	51.20	0.77	24.53	0.29		0.66	3.03	3.26	13.92	0.80	0.00	98.46
KN-4-4-3	Gl+Spl+g	Spl	*1*	0.00	0.00	65.15	3.86		1.09	28.76		0.00			98.86
		Gl	*1*	50.86	0.72	24.32	0.39		1.98	3.56	2.11	14.28	0.87	0.00	99.09

MnO, P_2O_5 и Cl – ниже пределов обнаружения (<0.01 мас. %); *n* – число анализов. Участки анализов смотри на рис. 1. Условные обозначения: Gl – силикатное стекло; g – газовый пузырек; Spl – шпинель; Cpx – Ca-клинопироксен ряда диопсид-кушироит; Me – металл (тэнит, тетратэнит); Crt – хромит.

показывают, что кристаллизация этого минерала (и соответственно, высоко-Mg POP хондр) происходила из расплава при достаточно высоких температурах (>>1000 °C). К сожалению, термометрические исследования по включениям в оливине не проводились, поскольку они являются вторичными по генезису и на данный момент уже разгерметизированы. Следует отметить, что включения расплава также встречаются и в Fe-оливинах ($Fa_{>10}$) из PO и POP хондр метеорита Каинсаз. Однако в них они встречаются очень редко.

Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН (№ 122041400312-2) и при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

ЛИТЕРАТУРА

1. Кулик Л.А. Прирост коллекции метеоритов Академии Наук СССР в Москве с 1934 по 1939 г. // Метеоритика. 1941. №. 1. С. 73–123.
2. Селиванов Л.С. О падении каменного метеорита Каинсаз // Метеоритика. 1941. №. 1. С. 63–69.
3. Ahrens L.H., Willis J.P., Erlank A.J. The chemical composition of Kainsaz and Efremovka // Meteoritics. 1973. V. 8(2). P. 133–139.
4. Berlin J. Mineralogy and bulk chemistry of chondrules and matrix in petrologic type 3 chondrites: implications for early solar system processes // PhD dissertation, The University of New Mexico, Albuquerque, New Mexico. 2009. 217 p. https://digitalrepository.unm.edu/eps_etds/5
5. Fisenko V., Semjonova L.F., Volodina E.A., Lavrukhina A.K. Investigation of the Fe, Ni-phase of the Kainsaz CO carbonaceous chondrite // 13th LPSC. 1982. V. 13. P. 221–222.
6. Grady M.M., Pratesi G., Moggi-Cecchi V. Atlas of Meteorites. Cambridge University Press: Cambridge, United Kingdom. 2015. 373 p.
7. Han J., Park C., Brearley A.J. A record of low-temperature asteroidal processes of amoeboid olivine aggregates from the Kainsaz CO3.2 chondrite // Geochim. Cosmochim. Acta. 2022. V. 322. P. 109–128.
8. Holmberg B.B., Hashimoto A. A unique, (almost) unaltered spinel-rich fine-grained inclusion in Kainsaz // Meteoritics. 1992. V. 27(2). P. 149–153.
9. Jones R.H., Hutcheon I.D. Mineralogy and secondary alteration of a complex plagioclase-rich inclusion in Kainsaz // Meteorit. Planet. Sci. 1996. V. 31(S4). P. A67–A67.
10. Kring D.A. Fe, Ca-rich rims around magnesian chondrules in the Kainsaz (CO3) chondrite // 18th LPSC. 1987. V. 18. P. 517–517.
11. Li Y., Rubin A.E., Hsu W. Formation of metallic-Cu-bearing mineral assemblages in type-3 ordinary and CO chondrites // Am. Mineral. 2021. V. 106(11). P. 1751–1767.
12. Remusat L., Guillou C.L., Rouzaud J.-N., Binet L., Derenne S., Robert F. Molecular study of insoluble organic matter in Kainsaz CO3 carbonaceous chondrite: Comparison with CI and CM IOM // Meteorit. Planet. Sci. 2008. V. 43(7). P. 1099–1111.
13. Ushikubo T., Hiyagon H., Sugiura N. A FUN-like hibonite inclusion in Kainsaz CO3 chondrite with large 41K and 26Mg excesses at the level of normal CAIs // 31st LPSC. 2000. V. 31. Abstract #1561.
14. Wick M.J., Jones R.H. Primary plagioclase in type I chondrules in Kainsaz: Evidence for high solid densities during chondrule formation // Meteorit. Planet. Sci. 2009. V. 44(S7). P. A218–A218.

МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ МЕТЕОРИТА ЧЕЛЯБИНСК: МИНЕРАЛОГИЯ ТЕМНОЙ ЛИТОЛОГИИ

Шарыгин В.В.[1, 2]

[1]*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия, sharygin@igm.nsc.ru*
[2]*«EXTRA TERRA CONSORTIUM», ФТИ, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия*

Падение метеорита Челябинск (15.02.2013) – пока наиболее яркое и мощное событие в этом веке с вторжением небольшого суперболида, что привело к разрушительному воздействию ударной волны и выпадению множества фрагментов. Метеорит Челябинск является обыкновенным хондритом **LL5S4W0**, и в нем присутствуют две визуально различимые литологии (светлая и темная), ударные прожилки и кора оплавления, а также вторичные земные преобразования (табл. 1) [Анфилогов и др., 2013; Галимов и др., 2013; Бадюков и др., 2015; Шарыгин и др., 2014, 2015; Popova et al., 2013; Sharygin et al., 2013]. Как и в крупном чебаркульском фрагменте, так и в мелких фрагментах все эти ассоциации наблюдаются. И их наличие указывает на то, что в космической истории родительского тела метеорита Челябинск имели место ударные события, некоторые из которых приводили к локальному частичному или полному плавлению исходного хондрита (светлая литология) и образованию «импактной брекчии». Обобщение всех данных по возрасту для метеорита Челябинск четко выявило четыре основных импактных события (~4450, 2550, 1700, 25 Ma), а также вероятность еще двух событий (~3700, 1000 Ma) [Beard et al., 2022]. При этом возраст 25 Ma, скорее всего, соответствует этапу обильного появления импактного расплава (темная литология).

Таблица 1. Минеральные ассоциации в метеорите Челябинск (LL5, S4-S6/7, W0)

Исходный хондрит (светлая литология)	**Импактные прожилки**	**Темная литология («импактный расплав»)**	**Кора оплавления**	**Гипергенные ассоциации**
Формирование родительского тела	***Столкновение с космическими объектами***	***Столкновение с очень крупным космическим объектом***	***Вхождение в атмосферу Земли***	***Вторичные преобразования на Земле***
Кристаллизация	Локальное плавление исходного хондрита	Частичное или полное плавление исходного хондрита и импактных прожилков	Полное плавление исх. хондрита и других ранних ассоциаций, абляция вещества с поверхности	Преобразование Fe-фаз всех предыдущих ассоциаций
оливин $(Mg,Fe)_2SiO_4$ **ортопироксен** $(Mg,Fe)_2Si_2O_6$ **Cr-диопсид** $CaMgSi_2O_6$ **плагиоклаз** $(Na,Ca)Al_2Si_2O_8$ **камасит** α-(Fe,Ni) **тэнит** γ-(Fe,Ni) **тетратэнит** FeNi **троилит** FeS **пентландит** $(Fe,Ni)_9S_8$ **хромит** $(Fe,Mg)(Cr,Al)_2O_4$ **ильменит** $FeTiO_3$ **мерриллит** $Ca_9NaMg(PO_4)_7$ **хлорапатит** $Ca_5(PO_4)_3Cl$ **медь** Cu **хаксонит** $(Fe,Ni)_{23}C_6$ **графит** C **Хондры**	**оливин** $(Mg,Fe)_2SiO_4$ **пироксены** **камасит** α-(Fe,Ni) **тэнит** γ-(Fe,Ni) **троилит** FeS **альбит** $NaAlSi_3O_8$ **калишпат** $KAlSi_3O_8$ **жадеит** $NaAlSi_2O_6$ **полевошпатовое стекло** **металл-сульфидные глобули** **Хондры отсутствуют**	**оливин** $(Mg,Fe)_2SiO_4$ **пироксены** **мартенсит** α'-(Fe,Ni) **тэнит** γ-(Fe,Ni) **троилит** FeS **пентландит** $(Fe,Ni)_9S_8$ **хромит** $FeCr_2O_4$ **мерриллит** $Ca_9NaMg(PO_4)_7$ **саркопсид** $Fe^{2+}{}_3(PO_4)_2$ **графтонит** $Fe^{2+}{}_3(PO_4)_2$ **галилеиит** $Na_3Fe^{2+}Fe^{2+}{}_{11}(PO_4)_9$ **ксенофиллит** $Na_4Fe^{2+}{}_7(PO_4)_6$ **джонсомервиллеит** $Na_3CaFe_{11}(PO_4)_9$ **хладниит** $Na_3CaMg_{11}(PO_4)_9$ **Cr-магнетит** $Fe(Fe,Cr)_2O_4$ **полевошпатовое стекло** **металл-сульфидные глобули** **Фосфатные глобули** **Хондры отсутствуют**	**оливин** $(Mg,Fe)_2SiO_4$ **пироксены** **никель** Ni **троилит** FeS **пентландит** $(Fe,Ni)_9S_8$ **годлевскит** Ni_9S_8 **хизлевудит** Ni_3S_2 **хизлевудит** Ni_4S_3, **аваруит** Ni_2Fe-Ni_3Fe **Ni-Os-Ir-Pt-сплав** **магнетит** $FeFe_2O_4$ **Cr-Ni-магнетит** $(Fe,Ni)(Fe,Cr)_2O_4$ **магнезиоферрит** $MgFe_2O_4$ **маггемит** $Fe_{0.67}Fe_2O_4$ **вюстит** FeO **бунзенит** NiO **оливин-пироксеновое стекло** **полевошпатовое стекло** **металл-сульфидные глобули** **Хондры отсутствуют**	**гидроксиды Fe** **гётит** FeO(OH) **хиббингит** $Fe^{2+}{}_2(OH)_3Cl$ **гематит** Fe_2O_3 **сидерит** $FeCO_3$ **кальцит** $CaCO_3$ **сульфаты**

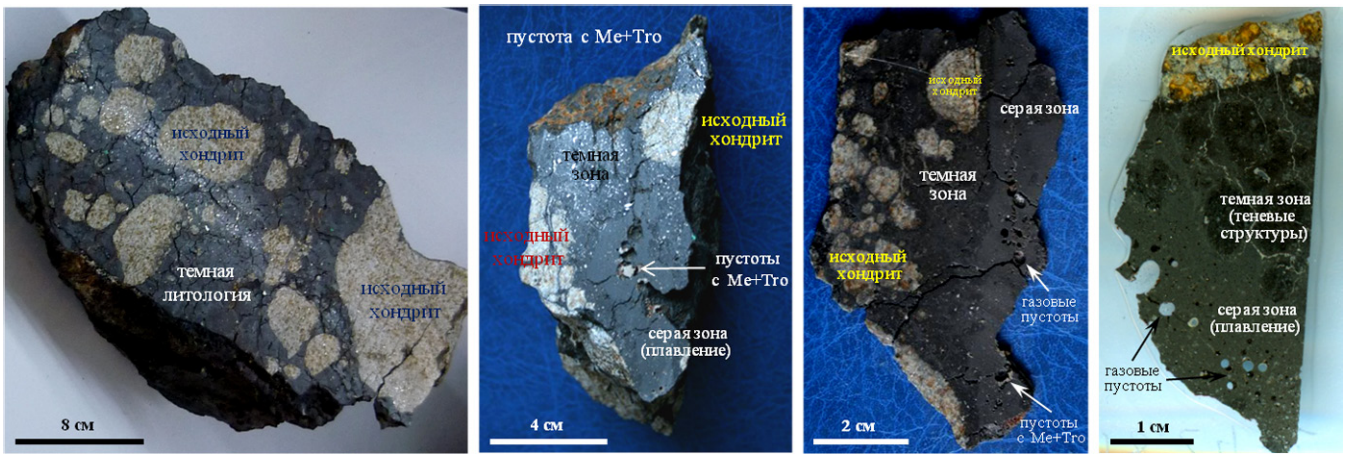


Рис. 1. Образцы с темной литологией от чебаркульского фрагмента метеорита Челябинск, «импактная брекчия», ГИМЮУ (Челябинск) и ЦСГМ ИГМ СО РАН (Новосибирск). Символы: Me – Fe-Ni-металл (мартенсит + тэнит); Tro – троилит

В некоторых фрагментах метеорита соотношение ***исходный хондрит/ темная литология*** может составлять до ≈ 50/50 (рис. 1).

В целом, в пределах самой темной литологии можно выделить три главных минеральных ассоциации: темная и серая зоны, и крупные пустоты (рис. 1).

Темная зона – это «теневые структуры» вокруг фрагментов исходного хондрита, где темный металл-сульфидный расплав заполняет все трещины в минералах и межзерновое пространство (рис. 1). Признаки плавления исходного хондрита минимальны.

Серая зона («импактный расплав») – это результат практически полного плавления исходного хондрита при температуре 1800–2000 °C и последующей быстрой закалки (рис. 1). Эта ассоциация представлена тонкораскристаллизованным матриксом с реликтами исходного оливина и хромита, мелкими/крупными металл-сульфидными глобулями и округлыми газовыми пустотами. Собственно тонкодевитрифицированный агрегат содержит зональные кристаллы новообразованных оливина (центр – $Fo_{70-84}Fa_{16-30}$, край – $Fo_{41-69}Fa_{31-59}$) и хромита $(Fe_{0.98}Mn_{0.02})(Cr_{1.89-1.94}Fe_{0.04-0.09}V_{0.02-0.03})O_4$ и резко закаленную интерстиционную ассоциацию, состоящую из Mg-Fe-силикатов (пироксены?), стекла или щелочных полевых шпатов, Na-Ca-Mg-Fe фосфатов (мерриллит, джонсомервиллеит-хладниит) и мелких капель металл-сульфидного или сульфидного состава (рис. 2).

На стенках **крупных пустот** (до 5 мм) в серой зоне присутствуют идеальные кристаллы новообразованных оливина и хромита, а также губчатый металл-сульфидный агрегат (скелетно-дендритные кристаллы Fe-Ni-металла + троилит + фосфатные глобули ± хромит) [Шарыгин и др., 2014; 2015]. Кристаллы металла обычно зональны: центр – мартенсит (α'-(Fe,Ni), камасит с 15–20 мас. % Ni); край – тэнит. Фосфатные глобули (5–20 μm) обычно располагаются на контакте зерен металла и троилита, но могут встречаться и в виде включений в Fe-Ni-металле, троилите и даже в хромите. Фазовый состав глобуль существенно варьирует (рис. 3): наиболее обычна ассоциация саркопсид/графтонит + галилеиит; реже встречаются мономинеральные глобули (галилеиит, саркопсид, ксенофиллит) и парагенезисы саркопсид + ксенофиллит, галилеиит + хромит, ксенофиллит + Fe-сульфат; саркопсид + галилеиит + ксенофиллит. В некоторых глобулях видны следы быстрой закалки (скелетные кристаллы саркопсида, рис. 3). В целом, кристаллизация фаз в фосфатных глобулях происходила в следующем порядке: хромит→саркопсид (графтонит)→галилеиит→ксенофиллит. Следует отметить, что фосфатные включения также встречаются и в наиболее крупных закаленных металл-сульфидных каплях (0.5–1 мм) в силикатной части серой зоны. Они, как правило, имеют монофазный состав (Na-Fe-ортофосфатное стекло ± хромит).

Минеральные ассоциации, выявленные в темной литологии метеорита Челябинск, свидетельствуют о том, что они возникли за счет быстрого переплавления исходного вещества (светлая литология) и последующей быстрой кристаллизации и закалки расплава. Формирование темной литологии, по-видимому, происходило 25 млн лет назад [Beard et al., 2022], и это был последний этап трансформации метеорита, поскольку какие-либо признаки последующих воздействий на него отсутствуют. Импактный процесс (столкновение с другим космическим телом) всегда рассматривался как фаворитный фактор, приведший к частичному/полному плавлению исходного хондритового материала при высоких PT-параметрах и

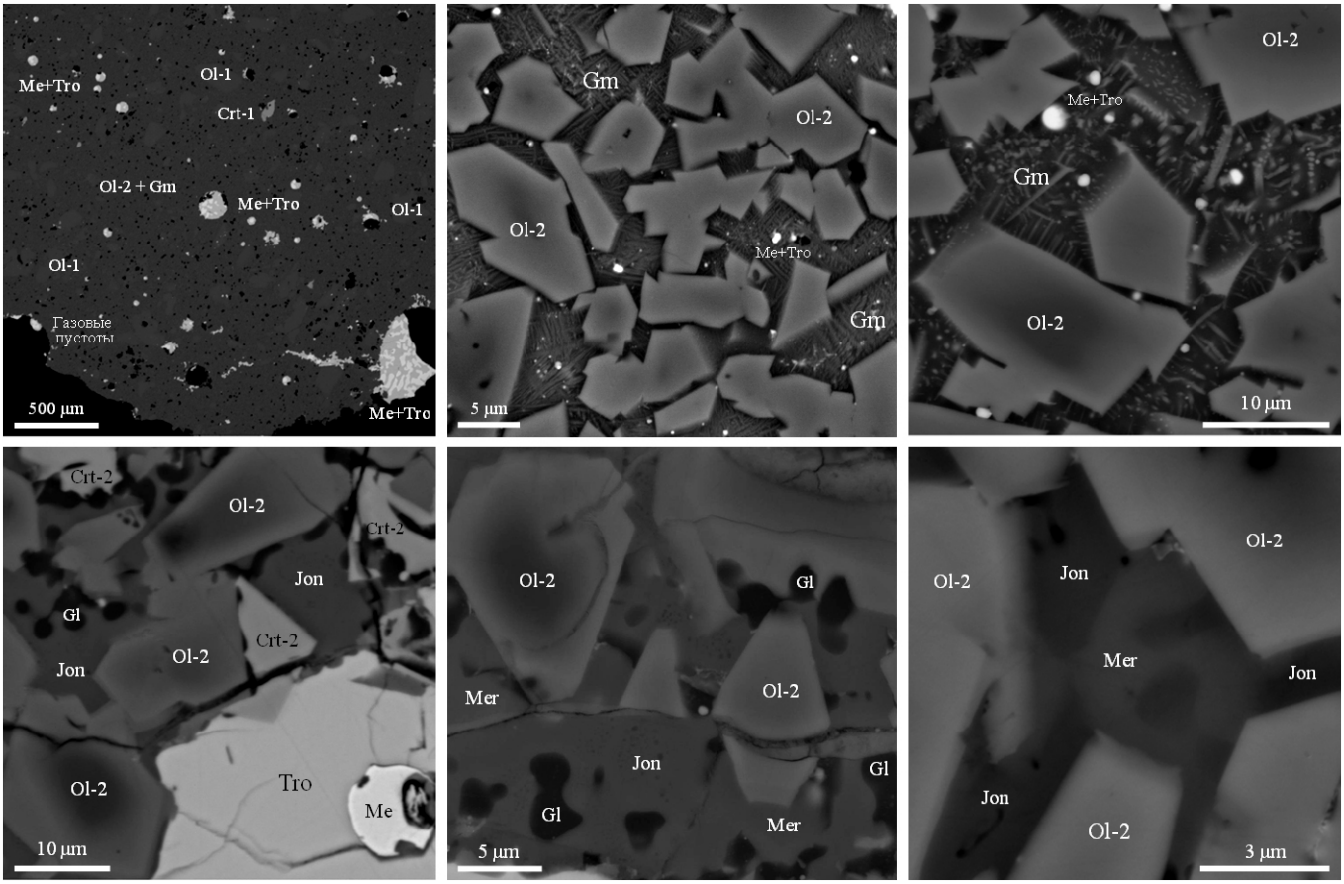


Рис. 2. Минеральные ассоциации в серой зоне, чебаркульский фрагмент метеорита Челябинск, BSE фотографии. Символы: Ol-1, Crt-1 – реликты исходного оливина и хромита; Ol-2, Crt-2 – новообразованные оливин и хромит; Gm – раскристаллизованный матрикс; Gl – силикатное стекло; Me – Fe-Ni-металл (мартенсит + тэнит); Tro – троилит; Mer – мерриллит; Jon – джонсомервиллеит-хладниит

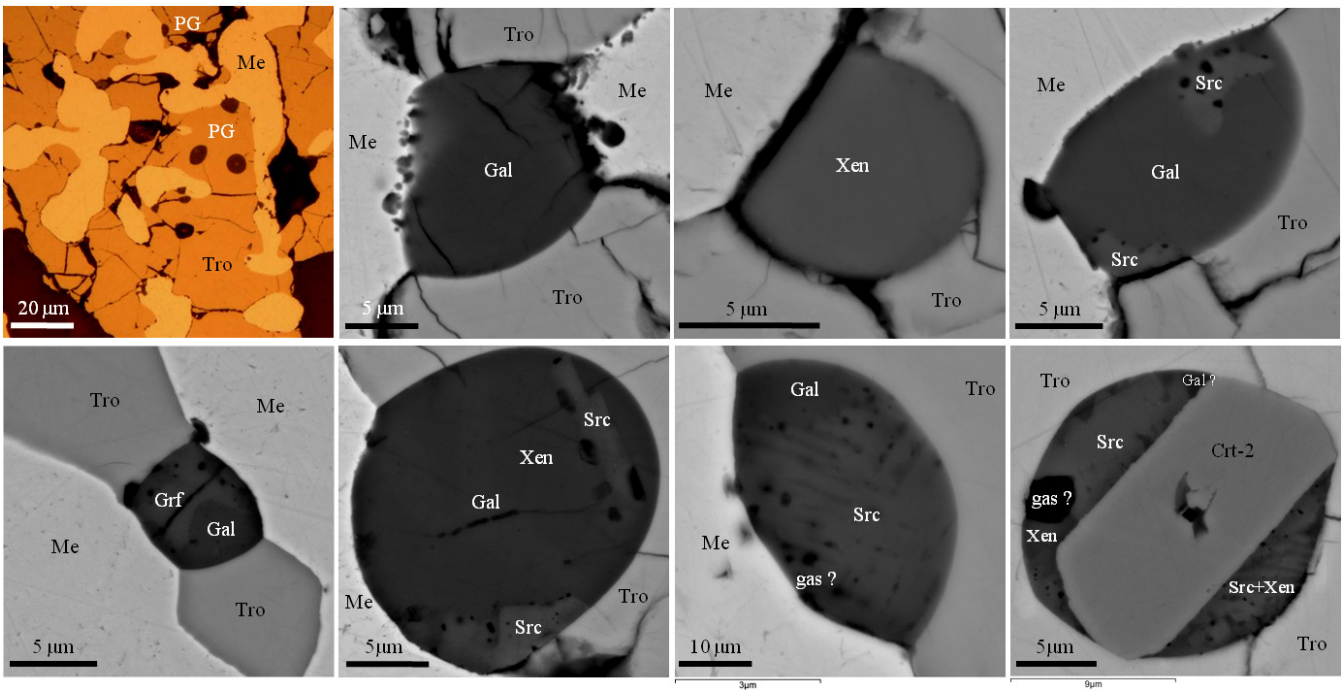


Рис. 3. Фазовый состав фосфатных включений в губчатом металл-сульфидном агрегате, серая зона, чебаркульский фрагмент метеорита Челябинск, фотографии в отраженном свете и BSE. Символы: Crt-2 – новообразованный хромит; Me – Fe-Ni-металл (мартенсит + тэнит); Tro – троилит; Gal – галилеиит; Xen – ксенофиллит; Src – саркопсид; Grf – саркопсид

последующей низкобарической кристаллизации новообразованного расплава. И такой вариант плавления был подтвержден экспериментально для метеорита Челябинск [Петрова и др., 2019; Grokhovsky et al., 2020], что позволяет уверенно говорить о степени ударного метаморфизма категории S5 и даже S6-7. Однако не следует забывать о другом, очень маловероятном, варианте плавления – благодаря прохождению родительского тела вблизи Солнца и, соответственно, плавлению за счет его энергии.

В целом, плавление исходного хондрита и последующая быстрая кристаллизация расплава (темная литология) приводят к следующим значимым изменениям в минералогическом контексте: исчезают ортопироксен и хондры; состав оливина меняется в сторону повышения фаялитового минала; хромит приобретает более хромистый состав, освобождаясь от примесей Mg, Ti и Al; появляются новые Na-Fe-фосфаты вместо хлорапатита и мерриллита; мартенсит присутствует вместо камасита (табл. 1). Локальное, практически полное, плавление исходного хондрита приводило к появлению двух несмешивающихся расплавов – силикатного и металл-сульфидного, а также газовой фазы. Следует отметить, что формирование идеальных кристаллов в газовых пустотах, включая металл-сульфидный губчатый агрегат, возможно происходило с участием газотранспортных реакций. Образование фосфатных глобул в металл-троилитовых ассоциациях – это результат отделения капель Na-Fe-фосфатного жидкости от металл-сульфидного расплава Fe-Ni-S-O, скорее всего, на конечных стадиях кристаллизации металла.

Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН (№ 122041400312-2) и при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

ЛИТЕРАТУРА

1. Анфилогов В.Н., Белогуб Е.В., Блинов И.А., Еремяшев В.Е., Кабанова Л.Я., Лебедева С.М., Лонщакова Г.Ф., Хворов П.В. Петрография, минералогия и строение метеорита «Челябинск» // Литосфера. 2013. № 3. С. 118–129.
2. Бадюков Д.Д., Райтала Й., Костама П., Игнатьев А.В. Метеорит Челябинск: ударный метаморфизм, импактный расплав и ударная адиабата // Петрология. 2015. Т. 23. № 2. С. 115–128.
3. Галимов Э.М., Колотов В.П., Назаров М.А., Костицын Ю.А., Кубракова И.В., Кононкова Н.Н., Рощина И.А., Алексеев В.А., Кашкаров Л.Л., Бадюков Д.Д., Севастьянов В.С. Результаты вещественного анализа метеорита Челябинск // Геохимия. 2013. № 7. С. 580–598.
4. Петрова Е.В., Гроховский В.И., Кохоут Т., Муфтахетдинова Р.Ф., Яковлев Г.А. Ударно-волновой эксперимент с метеоритом Челябинск LL5: параметры эксперимента и структура ударно-преобразованного вещества // Геохимия. 2019. Т. 64. № 8. С. 859–868.
5. Шарыгин В.В., Карманов Н.С., Подгорных Н.М., Томиленко А.А. Минералогия и петрография «проплавленного» фрагмента метеорита Челябинск // Материалы Всероссийской научной конференции «Метеорит Челябинск – год на Земле». Челябинск: ЧГКМ, 2014. С. 637–653.
6. Шарыгин В.В., Яковлев Г.А., Карманов Н.С., Гроховский В.И., Подгорных Н.М. Минеральные ассоциации в пустотах темной литологии метеорита Челябинск (чебаркульский фрагмент) // Материалы Всероссийской конференции «Онтогения, филогения, система минералогии». Миасс: ИМин УрО РАН, 2015. С. 205–217.
7. Beard S.P., Swindle T.D., Lapen T.J., Kring D.A. Ar-Ar and U-Pb ages of Chelyabinsk and a re-evaluation of its impact chronology // Meteor. Planet. Sci. 2022. V. 57(12). P. 2276–2288.
8. Grokhovsky V.I., Muftakhetdinova R.F., Yakovlev G.A., Brusnitsyna E.V., Petrova E.V. Post-impact metamorphism of the Chelyabinsk meteorite in shock experiment // Planet. Space Sci. 2020. V. 192. P. 105050.
9. Popova O.P. et al. (Chelyabinsk consortium). Chelyabinsk airburst, damage assessment, meteorite recovery, and characterization // Science. 2013. V. 342. P. 1069–1073.
10. Sharygin V.V., Timina T.Yu., Karmanov N.S., Tomilenko A.A., Podgornykh N.M. Mineralogy of the Chelyabinsk meteorite, Russia // Mineral. Mag. 2013. V. 77(5). P. 2189–2189.

МИКРОСТРУКТУРЫ РАСПАДА ПЕРОВСКИТ-МАГНЕТИТ КАК ПРИЗНАК СУЩЕСТВОВАНИЯ ПРОТОФАЗЫ Ca-Ti-Fe-O, КАРБОНАТИТОВЫЙ ЛАМПРОФИР ЗИМИНСКОГО ЩЕЛОЧНО-КАРБОНАТИТОВОГО КОМПЛЕКСА, В. САЯН

Шарыгин В.В.

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия, sharygin@igm.nsc.ru

Небольшой ареал трубок взрыва и даек карбонатитовых лампрофиров располагается между щелочными массивами Белая Зима и Средняя Зима, В. Саян [Ashchepkov et al., 2020; Шарыгин, Дорошкевич, 2022]. Изученный карбонатитовый лампрофир из трубки взрыва содержит большое количество макрокристов и фенокристов (до 50 об. %, размер – до 1 см), которые представлены оливином (ныне серпентин), флогопитом, диопсидом, Ti-магнетитом (TiO_2 – 10–14 мас. %), гастингситом, фторапатитом и магнезиохромитом. Основная масса состоит из кальцита, флогопита, Ti-магнетита (TiO_2 – 4–9 мас. %), Ca-граната (андрадит-гроссуляр, Ti-андрадит, Zr-шорломит), перовскита, фторапатита, титанита, хлорита и сульфидов (пирротин, пирит, пентландит, халькопирит). Циркон, бадделеит и Zr-титанит иногда присутствуют в виде полиминеральных включений в макрокристах диопсида. Ксеногенный материал представлен фрагментами кварцсодержащих вмещающих пород (до 1 см), которые окружены реакционной оторочкой. Вторичные преобразования выражаются в полном замещении оливина серпентином и в частичном замещении флогопита основной массы хлоритом, а также в появлении минералов группы эпидота и везувиана. В целом, по минеральному составу породы изученной трубки напоминают айлликиты и другие карбонатитовые лампрофиры, которые присутствуют в виде жил, даек и трубок в пределах и вблизи интрузий Зиминского щелочного комплекса [Чернышова, 1991; Ashchepkov et al., 2020; Савельева и др., 2020, 2022; Жмодик и др., 2022]. Данная работа посвящена изучению необычных Ca-Fe-Ti оксидных вкрапленников, выявленных в этих породах (рис. 1).

Как отмечалось выше, Ti-магнетит (TiO_2 – до 14 мас. %) – это обычный минерал макро-фенокристовой ассоциации в лампрофире. Макрокристы (до 1 см) негомогенны по составу и представлены микроструктурами распада магнетита и ульвошпинели/ильменита (размер фаз <1 μm). В целом, состав магнетитов в породе эволюционирует от Ti-магнетита (макро-фенокристы, до 45 мол. % Fe_2TiO_4) до практически чистого магнетита (зерна основной массы и их краевые зоны, от 25 до 0 мол. % Fe_2TiO_4).

Детальное изучение минералов надгруппы шпинели в этих породах показало, что некоторые редкие вкрапленники, диагностируемые изначально как

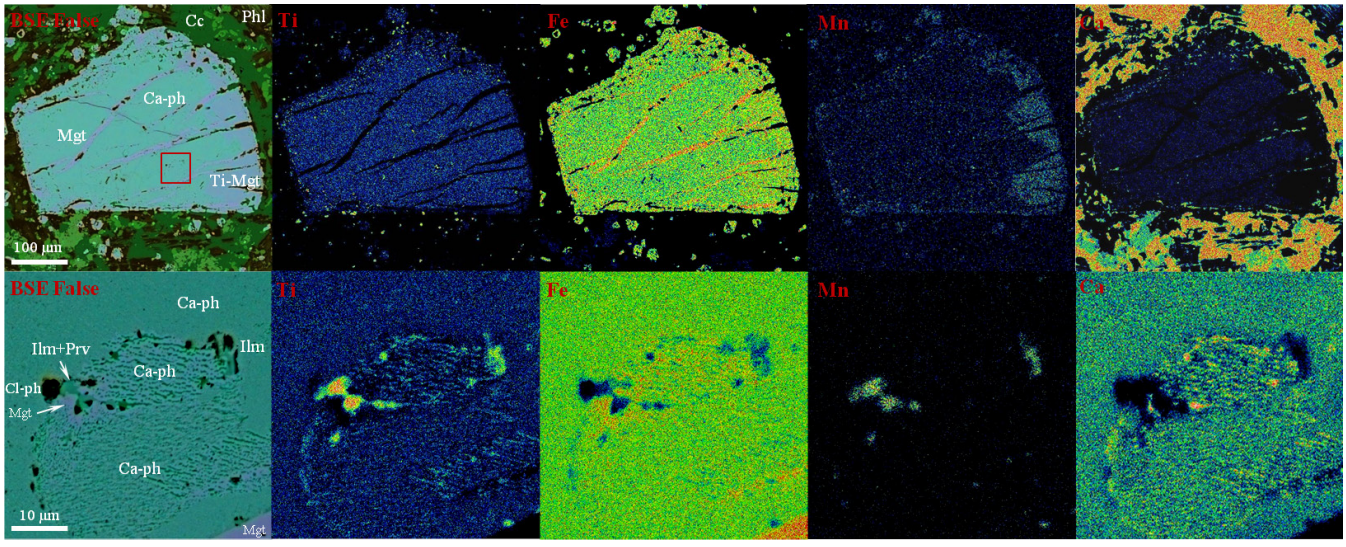


Рис. 1. BSE фотографии и элементные карты для вкрапленника Ca-Fe-Ti-оксидной фазы (зерно BZT4-7-2, ныне распад магнетит + перовскит) из карбонатитового лампрофира Зиминского щелочно-карбонатитового комплекса, В. Саян.
Условные обозначения: Ca-ph – Ca-Fe-Ti-оксидная фаза; Cc – кальцит, Phl – флогопит; Ti-Mgt – Ti-магнетит (13–14 мас. % TiO_2; 3.2–3.4 мас. % MnO); Mgt – магнетит с низким TiO_2 (<1.0 мас. %); Ilm – ильменит; Prv – перовскит; Cl-ph – Mg-Al-Cl-оксид

Таблица 1. Химический состав (EDS, мас. %) Ca-Fe-Ti-оксидной фазы и магнетитов из зональных вкрапленников в карбонатитовом лампрофире Зиминского щелочно-карбонатитового комплекса, В. Саян

Зерно	*n*	Фаза	TiO_2	V_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	ZnO	Сумма
BZT4-7-2	*24*	Ca-Fe-Ti-1	13.53	0.29	0.68	52.44	22.90	0.11	0.77	9.40		100.12
	4	Ti-Mgt	13.22	0.23	2.44	40.93	38.55	3.25	1.09	0.17		99.88
	5	Mgt	0.71	0.00	0.26	67.57	30.75	0.21	0.30	0.28		100.08
BZT4-7-2-n3	*10*	Ca-Fe-Ti-1	13.50	0.29	0.78	52.39	22.69	0.18	0.85	9.39		100.07
	3	Ti-Mgt	9.79	0.23	5.73	44.15	35.32	2.45	1.71	0.25	0.50	100.13
	4	Mgt	0.68	0.00	0.23	67.61	31.02	0.00	0.32	0.17		100.03
BZT4-7-Mel	*4*	Ca-Fe-Ti-2	15.26	0.37	0.86	51.21	20.83	0.11	0.95	10.63		100.21
	5	Ti-Mgt	13.19	0.27	3.23	40.07	38.14	3.14	1.19	0.36	0.29	99.88
	2	Mgt	0.74	0.00	0.41	67.36	30.24	0.21	0.46	0.51		99.93
Ideal-1		$CaTiFe_6O_{11}$	13.33			53.32	23.98			9.36		100.00
Ideal-2		$Ca_2Ti_2Fe_9O_{18}$	16.53			49.56	22.31			11.60		100.00

SiO_2, Cr_2O_3 и NiO – ниже пределов обнаружения (<0.01 мас. %); *n* – число анализов. Для вкрапленника BZT4-7-2 смотри рис. 1. Ca-Fe-Ti – Ca-Fe-Ti-оксидная фаза; Ti-Mgt – Ti-магнетит (> 5 мас. % TiO_2); Mgt – магнетит с низким TiO_2 (<1.0 мас. %); Идеальные составы: Ideal-1 = $CaTiFe_6O_{11}$ ($CaTiO_3 \cdot 2Fe^{2+}Fe^{3+}{}_2O_4$) = Ca-Fe-Ti-1; Ideal-2 = $Ca_2Ti_2Fe_9O_{18}$ ($2CaTiO_3 \cdot 3Fe^{2+}Fe^{3+}{}_2O_4$) = Ca-Fe-Ti-2. Fe_2O_3 и FeO рассчитаны по стехиометрии.

Ti-магнетит со структурами распада, имеют более сложный состав и строение (рис. 1). BSE фотографии и элементные карты выявили, что их центральная часть представлена Ca-Fe-Ti-оксидной фазой (структуры распада), краевая часть – Ti-магнетитом (структуры распада), а самая внешняя зона и прожилки – это магнетит без структур распада. Очень тонкие микроструктуры распада имеют размер фаз <1 μm (рис. 1). Для Ca-Fe-Ti-оксидной фазы минералами распада являются магнетит и перовскит, а для Ti-магнетита – магнетит и ильменит/ульвошпинель. Соотношение фаз в ориентированных микроструктурах распада составляет примерно 60(Mgt):40. В Ca-Fe-Ti-оксидной фазе в качестве включений (1–3 μm) присутствуют зерна перовскита, ильменита, магнетита и Mg-Al-Cl-оксида (chlormagaluminite?, $Mg_4Al_2(OH)_{12}Cl_2 \cdot 3H_2O$), в частности – на границе отдельных зерен (рис. 1). Химический состав для фаз со структурами распада определялся по площади (примерно 5×5 μm, EDS). В таблице 1 приведены средние составы для основных фаз из трех сложных вкрапленников.

Центральная часть вкрапленников (Ca-Fe-Ti-оксидная фаза) имеет варьирующий состав. В большинстве случаев она близка к $CaTiFe_6O_{11}$ ($CaTiO_3 \cdot 2Fe^{2+}Fe^{3+}{}_2O_4$) и ее эмпирическая формула $Ca_{1.0}Ti_{1.0}(Fe^{2+}{}_{1.89}Mg_{0.11})(Fe^{3+}{}_{3.9}Al_{0.08}V_{0.02})O_{11}$. В одном случае она относительно близко соответствует $Ca_2Ti_2Fe_9O_{18}$ ($2CaTiO_3 \cdot 3Fe^{2+}Fe^{3+}{}_2O_4$), а ее эмпирическая формула – $(Ca_{1.81}Mg_{0.19})(Fe^{2+}{}_{2.78}Fe^{3+}{}_{0.18}Mg_{0.04})(Fe^{3+}{}_{5.96}Ti_{1.83}Al_{0.16}V_{0.05})O_{18}$ (табл. 1). Ti-магнетит также варьирует по составу, как по концентрации ульвошпинелевого компонента (27–37 мол. %), так и других оксидов (Al_2O_3 – 2.4–5.7 мас. %, MgO – 1.1–1.7 мас. %, MnO – 2.5–3.1 мас. %, иногда ZnO – 0.3–0.5 мас. %). Поздний магнетит близок к идеальному $Fe^{2+}Fe^{3+}{}_2O_4$ и содержит минимальное количество примесей (<1.0 мас. % для каждого из второстепенных оксидов, табл. 1).

Следует отметить, что при снижении температуры твердофазный распад в Ti-магнетитах является достаточно обычным явлением для изверженных пород. Составы сосуществующих магнетита и ильменита/ульвошпинели позволяют оценить температуру распада исходного Ti-магнетита. Сосуществование магнетита и перовскита в центральных частях зональных вкрапленников карбонатитового лампрофира Зиминского щелочно-карбонатитового комплекса также можно трактовать как твердофазный распад. Это подразумевает кристаллизацию протофазы состава Ca-Fe-Ti-O (гипотетичекий ряд перовскит–магнетит) на ранних стадиях эволюции исходного расплава. Эта протофаза, скорее всего, является эфемерной, поскольку при снижении температуры она становится нестабильной и неизбежно распадается на два фазы (перовскит и магнетит). Малое количество полученных данных пока не дает четко установить состав этой протофазы или, возможно, нескольких протофаз в системе перовскит–магнетит. Сейчас можно говорить о двух составах по соотношению перовскит/магнетит: $CaTiFe_6O_{11}$ (0.5) и $Ca_2Ti_2Fe_9O_{18}$ (0.666). К сожалению, пока не удалось выявить какие-либо экспериментальные данные, касающиеся

системы перовскит–магнетит. Следует отметить, что ориентированные структуры не всегда нужно рассматривать как твердофазный распад, возможен и вариант совместной кристаллизации. Однако для пары перовскит–магнетит пока не удалось найти каких-либо аналогий среди природных магматических систем. В основной массе изученного карбонатитового лампрофира перовскит и магнетит присутствуют в виде отдельных ограненных зерен, иногда образуют кристаллические включения в друг друге, но они не формируют каких-либо ориентированных срастаний между собой.

Таким образом, минералогические исследования карбонатитового лампрофира Зиминского щелочно-карбонатитового комплекса показывают вероятность появления протофазы Ca-Fe-Ti-O, однако условия ее стабильности пока не ясны.

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант № 23-17-00098, сканирующая микроскопия) и государственного задания ИГМ СО РАН (№ 122041400312-2, № 122041400241-5).

ЛИТЕРАТУРА

1. Жмодик С.М., Ащепков И.В., Белянин Д.К., Айриянц Е.В., Киселева О.Н., Пономарчук В.А. Последовательность формирования айликитов и кальцитовых карбонатитов массива Белая Зима (Восточная Сибирь, Россия) // Геодинамика и тектонофизика. 2022. Т. 13. № 4. статья 0654.
2. Савельева В.Б., Базарова Е.П., Данилова Ю.В., Данилов Б.С. Геохимические особенности дайковых айлликитов и щелочных пород Большетагнинского массива (Урикско-Ийский грабен, Восточное Присаянье) // Геодинамика и тектонофизика. 2022. Т. 13. № 2s. статья 0614.
3. Савельева В.Б., Данилова Ю.В., Базарова Е.П., Данилов Б.С. Кимберлитоподобные породы Урикско-Ийского грабена, Восточное Присаянье: минеральный состав, геохимия и условия формирования // Геодинамика и тектонофизика. 2020. Т. 11. № 4. С. 678–696.
4. Чернышова Е.А. Геохимия и петрология дайковых пород нижнесаянского карбонатитового комплекса // Геохимия. 1991. № 8. С. 1096–1110.
5. Шарыгин В.В., Дорошкевич А.Г. Полифазные включения в магнезиохромите из карбонатитовых лампрофиров Зиминского щелочно-карбонатитового комплекса, В. Саян // XIX Всероссийская конференция по термобарогеохимии, посвященная памяти И.Т. Бакуменко. Новосибирск: ИГМ СО РАН, 2022. С. 107–108.
6. Ashchepkov I., Zhmodik S., Belyanin D., Kiseleva O.N., Medvedev N., Travin A., Yudin D., Karmanov N.S., Downes H. Aillikites and alkali ultramafic lamprophyres of the Beloziminsky alkaline ultrabasic-carbonatite massif: possible origin and relations with ore deposits // Minerals. 2020. V. 10. P. 404.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ФАЗОВОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ АРСЕНАТОВ, ФОСФАТОВ, ВАНАДАТОВ И МОЛИБДАТОВ МЕДИ

Шевелева Р.М.[1, 2], Житова Е.С.[2], Золотарев А.А.[1, 2], Кривовичев С.В.[1, 3]

[1]Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург, Россия, rezeda_marsovna@inbox.ru
[2]Институт Вулканологии и Сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский, Россия, zhitova_es@mail.ru
[3]Федеральный исследовательский центр Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия, skrivovi@mail.ru

Арсенаты, фосфаты, ванадаты и молибдаты меди широко распространены в природе, при этом водосодержащие (как с OH-группами, так и с молекулами H_2O) минералы характерны для зон окисления медно-полиметаллических руд, а безводные минералы типичны для фумарол окислительного типа. Так, все установленные на сегодня безводные молибдаты и фосфаты меди – купромолибдит $Cu_2O(MoO_4)_2$, вергасоваит $Cu_2O(MoO_4)(SO_4)$, антиповит $Cu_5O_2(PO_4)_2$, карлдитмарит $Cu_9O_4(PO_4)_2(SO_4)_2$, мильковоит $Cu_4O(PO_4)(AsO_4)$ и паульгротит $Cu_9Fe^{3+}O_4(PO_4)_4Cl_3$ – являются эндемиками фумарол Второго конуса Северного Прорыва Большого Трещинного Толбачинского Извержения (СП БТТИ) (п-ов Камчатка, Россия) [Pekov et al., 2018; Siidra et al., 2021a,b,c; Siidra et al., 2022]. Кроме того, среди эксгаляционных минералов Второго конуса СП БТТИ и/или вулкана Изалько (Кордильера Апанека, Сальвадор) широко распространены безводные арсенаты и ванадаты меди: эриклаксманит и козыревскит $Cu_4O(AsO_4)_2$, поповит $Cu_5O_2(AsO_4)_2$, ламмерит $Cu_3(AsO_4)_2$, псевдолионсит и макбернейит $Cu_3(VO_4)_2$, цизит и блоссит $Cu_2(V_2O_7)$, фингерит $Cu_{11}O_2(VO_4)_6$ и стойберит $Cu_5(VO_4)_2O_2$, и многие другие; при этом большинство из них также являются эндемиками СП БТТИ [Pekov et al., 2018; Житова и др., 2020].

В рамках данной работы были исследованы температурные преобразования для ряда арсенатов, фосфатов, ванадатов и молибдатов меди методом теморентгенографии *in situ* или методом прокаливания с последующей рентгенографией *ex situ*. Кроме того, с помощью теморентгенографии *in situ* и монокристального рентгеноструктурного анализа при разных температурах для молибдатов и арсенатов меди были изучены деформации кристаллической структуры, влияющие на анизотропию теплового расширения. В качестве основных объектов исследования были использованы ссеничит $Cu_3(MoO_4)(OH)_4$, эвхроит $Cu_3(MoO_4)(OH)_4$, корнубит $Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$, корнваллит $Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$, клиноклаз $Cu_3(AsO_4)(OH)_3$, корнетит $Cu_3(PO_4)(OH)_3$, синтетический аналог фольбортита $Cu_3(V_2O_7)(OH)_2{\cdot}2H_2O$, а также полученные гидротермальным методом синтеза аналоги линдгренита $Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$, ламмерита $Cu_3(AsO_4)_2$, либетенита $Cu_2(PO_4)(OH)$ и смесь полиморфов $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$ (аналоги люджибаита ~81%, псевдомалахита ~17%, рейхенбахита ~2%).

Были определены следующие фазовые трансформации (температурный интервал):

1) Линдгренит $Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$ (25–325 °C) → купромолибдит $Cu_3O(MoO_4)_2$ (350–800 °C);

2) Ссеничит $Cu_3(MoO_4)(OH)_4$ (25–375 °C) → купромолибдит $Cu_3O(MoO_4)_2$ + тенорит CuO (350–825 °C);

3) Эвхроит $Cu_2(AsO_4)(OH){\cdot}3H_2O$ (25–120 °C) → рентгеноаморфная фаза (120–200 °C) → оливенит $Cu_2(AsO_4)(OH)$ (200–580 °C) → козыревскит $Cu_4O(AsO_4)_2$ (540–780 °C) → эриклаксманит $Cu_4O(AsO_4)_2$ (680–900 °C);

4) Люджибаит + псевдомалахит + рейхенбахит $Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$ (25–575 °C) → $Cu_3(PO_4)_2$ + $Cu_9(PO_4)_4O_2(OH)_2$ + антиповит $Cu_5O_2(PO_4)_2$ + тенорит CuO (550–750 °C) → $Cu_3(PO_4)_2$ + $Cu_5O_2(PO_4)_2$ + $Cu_4O(PO_4)_2$ + тенорит CuO (750–850 °C);

5) Либетенит $Cu_2(PO_4)(OH)$ (25–575 °C) → $Cu_3(PO_4)_2$ + $Cu_9(PO_4)_4O_2(OH)_2$ + $Cu_4O(PO_4)_2$ + ↑H_2O (550–750 °C) → $Cu_4O(PO_4)_2$ + антиповит $Cu_5O_2(PO_4)_2$ + $Cu_3(PO_4)_2$ (750–850 °C);

6) Фольбортит $Cu_3(V_2O_7)(OH)_2{\cdot}2H_2O$ (30–230 °C) → рентгеноаморфная фаза (230–290 °C) → цизит $Cu_2(V_2O_7)$ (290–430 °C) → цизит + псевдолионсит $Cu_3(VO_4)_2$ + макбернейит $Cu_3(VO_4)_2$ (430–510 °C)→ макбернейит (510–750 °C).

Методом прокаливания вещества при 650 °C с последующим рентгенофазовым анализом *ex situ* были установлены следующие фазовые трансформации:

1) Корнубит $Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$ → поповит $Cu_5O_2(AsO_4)_2$

2) Корнваллит $Cu_5(AsO_4)_2(OH)_4$ → поповит $Cu_5O_2(AsO_4)_2$

3) Клиноклаз $Cu_3(AsO_4)(OH)_3$ → поповит $Cu_5O_2(AsO_4)_2$

4) Корнетит $Cu_3(PO_4)(OH)_3$ → антиповит $Cu_5O_2(PO_4)_2$

Прокаливание фольбортита проводилось при различных температурах [Ismagilova et al., 2021]:

5) Фольбортит $Cu_3(V_2O_7)(OH)_2{\cdot}2H_2O$ → фингерит $Cu_{11}O_2(VO_4)_6$ (250 °C)

6) Фольбортит $Cu_3(V_2O_7)(OH)_2 \cdot 2H_2O$ → цизит $Cu_2(V_2O_7)$ + блоссит $Cu_2(V_2O_7)$ + макбернейит $Cu_3(VO_4)_2$ (650 °C)

7) Фольбортит $Cu_3(V_2O_7)(OH)_2 \cdot 2H_2O$ → стойберит $Cu_5(VO_4)_2O_2$ + цизит $Cu_2(V_2O_7)$ + блоссит $Cu_2(V_2O_7)$ + макбернейит $Cu_3(VO_4)_2$ (780 °C)

Таким образом, температуры проведенных экспериментов можно охарактеризовать как близкие к таковым, характерным для высокотемпературных фумарол (от ~300 до ~800 °C), что привело к тому, что все содержащие водосодержащие арсенаты, фосфаты, ванадаты и молибдаты меди в результате нагревания преобразовались в аналоги фумарольных минералов [Ismagilova et al., 2019; Ismagilova et al., 2021]. При этом молибдаты, арсенаты, и фосфаты меди с OH-группами претерпевали фазовый переход в соединения с дополнительными анионами кислорода (купромолибдит, эриклаксманит, козыревскит, поповит, антиповит). В свою очередь ванадат (фольбортит) при нагревании *in situ* образовал ряд безводных ванадатов без дополнительных анионов (цизит, псевдолионсит, макбернейит), а в результате прокаливания *ex situ* также преобразовался в ванадаты меди с дополнительным анионом кислорода (фингерит и стойберит). При этом стоит отметить, что триклинные соединения $Cu_4O(PO_4)_2$ и $Cu_3(PO_4)_2$ пока не были установлены в природе, однако являются фосфатными аналогами эриклаксманита и макбернейита, соответственно. Возможно, нахождение природных аналогов $Cu_4O(PO_4)_2$ и $Cu_3(PO_4)_2$ среди эксгаляционных минералов является лишь вопросом времени.

Для линдгренита, ссеничита, купромолибдита [Ismagilova et al., 2019], эвхроита и ламмерита были посчитаны коэффициенты тензора термического расширения (таблица 1).

В кристаллической структуре соединений двухвалентной меди в результате эффекта Яна-Теллера происходит искажение координационного окружения катионов меди, часто выраженное в вытягивании октаэдра с двумя длинными (> 2 Å) апикальными и четырьмя короткими (< 2 Å) экваториальными связями <Cu–O> [Burns and Hawthorne, 1995]. Это искажение медных октаэдров наблюдается и для изученных минералов: линдгренита, ссеничита, купромолибдита, эвхроита и ламмерита. Наше исследование данных соединений показало, что при повышении температуры длинные связи <Cu–O> являются более слабыми и подверженными растяжению, а короткие связи <Cu–O> являются прочными и изменяются слабо [Ismagilova et al., 2019]. Таким образом, в результате эффекта Яна-Теллера существенную роль при анализе анизотропии термического расширения играет трёхмерное распределение длинных и коротких связей <Cu–O> в кристаллической структуре. Так, в кристаллической структуре ссеничита длинные связи <Cu–O> однонаправлены и простираются параллельно оси *b*, в результате чего происходит сильное растяжение в данном направлении, вызывающее небольшое сжатие вдоль оси *a*; а анизотропия термического расширения ссеничита проявлена наиболее ярко среди изученных минералов ($\alpha_{max}/\alpha_{min}$ = 9.3). Вместе с тем, распределение длинных и коротких связей <Cu–O> в кристаллической структуре ламмерита близко к изотропному, благодаря чему анизотропия термического расширения ламмерита выражена слабо ($\alpha_{max}/\alpha_{min}$ = 1.5). Кроме того, по результатам исследования зафиксирован процесс частичной дегидратации эвхроита в интервале температур от 2 до 120 °C, сопровождающийся активными структурными деформациями: изменением длин связей <Cu–O>, межатомных и межполиэдрических углов O–Cu–O, Cu–O–Cu, Cu–O–As, уменьшением заселенности позиций кислорода для молекул воды вплоть до полной потери одной из них. Арсенатные и молибдатные тетраэдры во всех изученных соединениях проявили себя как жесткие структурные единицы, а термическое расширение определялось деформациями внутри полиэдров меди (изменением длин связей и межатомных углов), а также на сочленениях медных полиэдров друг с другом и с арсенатными тетраэдрами (в случае частично дегидратированной модификации эвхроита).

Таблица 1. Коэффициенты тензора термического расширения ($\times 10^{-6}$ °C^{-1})

	T, °C	α_{11}	α_{22}	α_{33}	α_V	$\alpha_{max}/\alpha_{min}$ **	μ, °*
Линдгренит	200	5.7	6.3	25.5	37.6	4.5	39.73
Ссеничит	200	-5.3	49.4	8.5	52.6	9.3	0
Купромолибдит	600	14.1	8.4	5.2	27.7	2.7	0
Эвхроит	-60	16.9	5.8	13.3	36.0	2.9	0
Ламмерит	200	11.2	7.7	8.1	26.9	1.5	18.5

* μ – угол между α_{33} и *c*, отличающийся от 0 в случае моноклинных минералов.

Исследование было выполнено с использованием оборудования ресурсного центра СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Геомодель», лаборатории кафедры кристаллографии ИНоЗ СПбГУ, лаборатории минералогии ИВиС ДВО РАН. Образцы минералов были предоставлены Минералогическим Музеем им. Ферсмана (г. Москва). Финансовая поддержка наиболее поздних стадий исследования осуществляется в рамках гранта Президента РФ для ведущих научных школ НШ-1462.2022.1.5.

ЛИТЕРАТУРА

1. Житова Е.С., Аникин Л.П., Сергеева А.В., Исмагилова Р.М., Рашидов В.А., Чубаров В.М., Купчиненко А.Н. Проявление фольбортита на вулкане Алаид (О. Атласова, Курильские Острова, Россия) // Записки РМО. 2020. Т. 149. С. 78–95.
2. Burns P.C., Hawthorne F.C. Coordination geometry pathways in Cu^{2+} oxysalt minerals // Canad. Mineral. 1995. V. 33. P. 889.
3. Ismagilova R.M., Zhitova E.S., Krivovichev S.V., Sergeeva A.V., Nuzhdaev A.A., Anikin L.P., Krzhizhanovskaya M.G., Nazarova M.A., Kupchinenko A.N., Zolotarev A.A., Kutyrev A.V., Bukhanova D.S., Kuznetsov R.A., Khanin D.A. Phase Evolution from Volborthite, $Cu_3(V_2O_7)(OH)_2 \cdot 2H_2O$, upon Heat Treatment // Minerals. 2021. V. 11(12). P. 1312.
4. Ismagilova R.M., Zhitova E.S., Zolotarev A.A., Krivovichev S.V. Jahn–Teller distortion and thermal expansion anisotropy: temperature-dependent behavior of lindgrenite, $Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$, szenicsite, $Cu_3(MoO_4)(OH)_4$, and cupromolybdite, $Cu_3O(MoO_4)_2$ // Phys. Chem. Minerals. 2019. V. 46. P. 437–447.
5. Pekov I.V., Zubkova N.V., Pushcharovsky D.Yu. Copper minerals from volcanic exhalations – a unique family of natural compounds: crystal chemical review // Acta Cryst. 2018. V. B74. P. 502–518.
6. Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Pautov L.A., Borisov A.S., and Avdontseva E.Y. Karlditmarite, IMA 2021-003, in: CNMNC Newsletter 61 // Eur. J. Mineral. 2021a. V. 33. P. 299–304.
7. Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Pautov L.A., Borisov A.S., and Kozin M.S. Milkovoite, IMA 2021-005, in: CNMNC Newsletter 61 // Eur. J. Mineral. 2021b. V. 33. P. 299–304.
8. Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Pautov L.A., Borisov A.S., and Mirakov M.A. Antipovite, IMA 2022-064, in: CNMNC Newsletter 70 // Eur. J. Mineral. 2022. V. 34. P. 591–601.
9. Siidra O.I., Nazarchuk E.N., Pautov L.A., Borisov A.S., Zaitsev A.N., Avdontseva E.Y., Bocharov V.N. Paulgrothite, IMA 2021-004. CNMNC Newsletter 64 // Mineral. Mag. 2021c. V. 85. P. 178–182.

МНОГОМЕТОДНЫЙ ПОДХОД К ИССЛЕДОВАНИЮ СЛОЖНЫХ МИНЕРАЛОВ НА ПРИМЕРЕ ФРАНКАМЕНИТА

Шендрик Р.Ю.[1], Канева Е.В.[1], Панкрушина Е.А.[2], Белозёрова О.Ю.[1], Радомская Т.А.[1]

[1]Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, Россия, r.shendrik@gmail.com
[2]Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Во многих случаях природные системы являются прототипом для новых функциональных материалов, обладающими лучшими по сравнению с аналогами свойствами. Отмечается, что увеличение сложности системы зачастую приводит к улучшению тех или иных свойств материала.

В этой связи представляется актуальным проведение комплексного исследования кристаллохимических и спектральных свойств сложных минералов.

В настоящей работе представлен многометодный подход к исследованию сложных минералов. Подход включает в себя как кристаллохимический анализ минерала, так и комплексное спектроскопическое исследование, включающее в себя исследования электронных и колебательных переходов в минералах, а также расчет электронной и колебательной структуры минералов квантовохимическими методами из первых принципов.

В качестве примера в настоящей работе будет представлено исследование с помощью данного подхода минерала средней сложности (340 бит на ячейку) – франкаменита – $K_3Na_3Ca_5[Si_{12}O_{30}]F_3(OH)(H_2O)$ из Мурунского массива. Было проведено уточнение кристаллической структуры франкаменита.

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния и инфракрасной спектроскопии были получены колебательные спектры франкаменита. Полосы в колебательных спектрах были соотнесены с соответствующими модами по результатам квантовохимических расчетов.

Люминесцентные свойства и природа окраски франкаменита была установлена методами оптической и ЭПР спектроскопии.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22–27–00183, https://rscf.ru/project/22-27-00183/ на оборудовании ЦКП «Изотопно-геохимических исследований» (ИГХ СО РАН) и «Геоаналитик» (ИГГ УрО РАН).

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОПОДОБНЫХ МОЛИБДАТОВ КАЛЬЦИЯ И СТРОНЦИЯ СО СТРУКТУРОЙ ШЕЕЛИТА, ЗАМЕЩЁННЫХ ЕВРОПИЕМ, САМАРИЕМ И НЕОДИМОМ

Шилин И.В.[1, 2], Михайловская З.А.[1, 2], Липина О.А.[3]

[1]Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия, foxcubivan@mail.ru
[2]Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого, Екатеринбург, Россия, zozoikina@mail.ru
[3]Институт химии твёрдого тела, Екатеринбург, Россия, lipinaolgaa@yandex.ru

Современный уровень развития науки и техники требует использования материалов, обладающих строго определенными функциональными характеристиками. Минералоподобные материалы со структурой шеелита обладают широким рядом самых разнообразных функциональных характеристик [Paradelas et al., 2017]. Так, среди них встречаются и диэлектрические материалы, и соединения с высокой электропроводностью, магнитоактивные материалы, люминофоры, материалы для лазеров и LED, катализаторы и фотокатализаторы [Künzel et al., 2020] и датчики опасных соединений серы [Çiftyürek et al., 2016]. Шеелитоподобные материалы также отличаются высокой стабильностью и разнообразием методов получения и формирования керамики, что позволяет варьировать их технологические характеристики.

Замещение производилось по катиондефицитной схеме. Для получения твёрдых растворов $Sr_{1-3x}Ln_{2x}MoO_4$, где Ln=Sm, Eu, Nd (x=0.03, 0.05, 0.1–0.3) выбран метод твердофазного синтеза. Для получения однофазных образцов порошки спекали в интервале температур от 650 до 1100 °C с шагом 50–100 °C. Все полученные образцы аттестованы методом рентгенофазового анализа. Показано, что увеличение концентрации допанта приводит к увеличению минимальной конечной температуры синтеза с 850 °C до 1050 °C. Далее для оптимизации методики синтеза твёрдых растворов на основе $SrMoO_4$ использовали метод соосаждения в растворе. Было показано, что при использовании метода соосаждения происходит минимизация стадий отжига и трудозатрат. Установлено, что все сложные оксиды кристаллизуются в псевдотетерагональной симметрии. Рассчитаны параметры элементарных ячеек, видно уменьшение параметров элементарной ячейки и её сжатие, связанное с допированием лантаноидами и наличием катионных вакансий (рис. 1).

Аттестованы фотолюминесцентные свойства порошков полученных сложных оксидов. Для образцов, содержащих ионы Eu^{3+}, на спектре эмиссии (рис. 2) видны переходы как с наименьшего по энергии верхнего состояния $^5D_0$, так и с состояния $^5D_1$ в видимой области света, что связано с определённой пространственной симметрией образцов. После проведения исследования температурного гашения установлено, что переходы с верхнего состояния $^5D_0$ меньше подвергаются температурному гашению, чем с состояния $^5D_1$ (рис. 3).

Для образцов, содержащих ионы Sm^{3+}, на спектре эмиссии видны переходы с наименьшего по энергии верхнего состояния $^4G_{5/2}$ в жёлто-красной области видимого света, а также на интервале 430–550 нм видно излучение от иона MoO_4^{2-} (рис. 4).

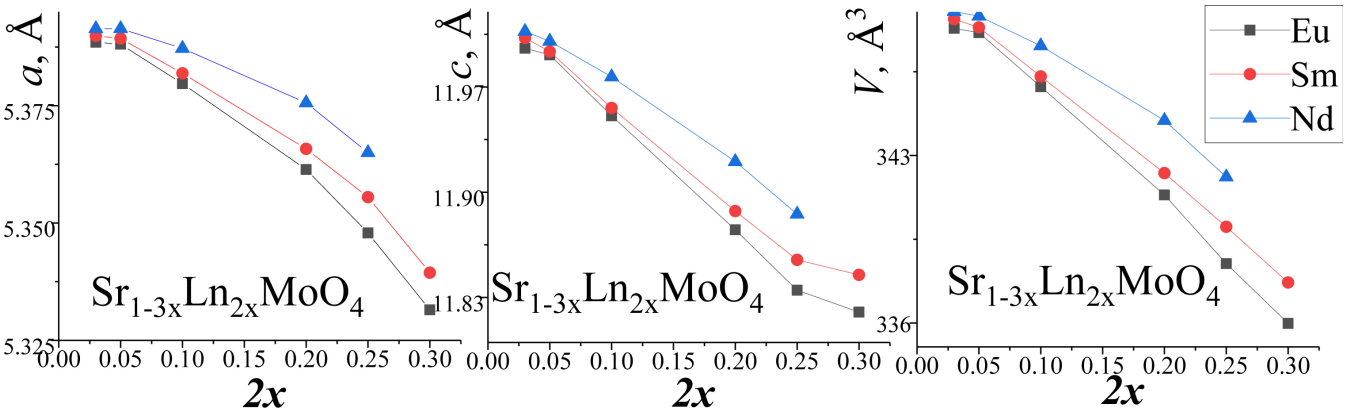


Рис. 1. Параметры элементарной ячейки $Sr_{1-3x}Ln_{2x}MoO_4$

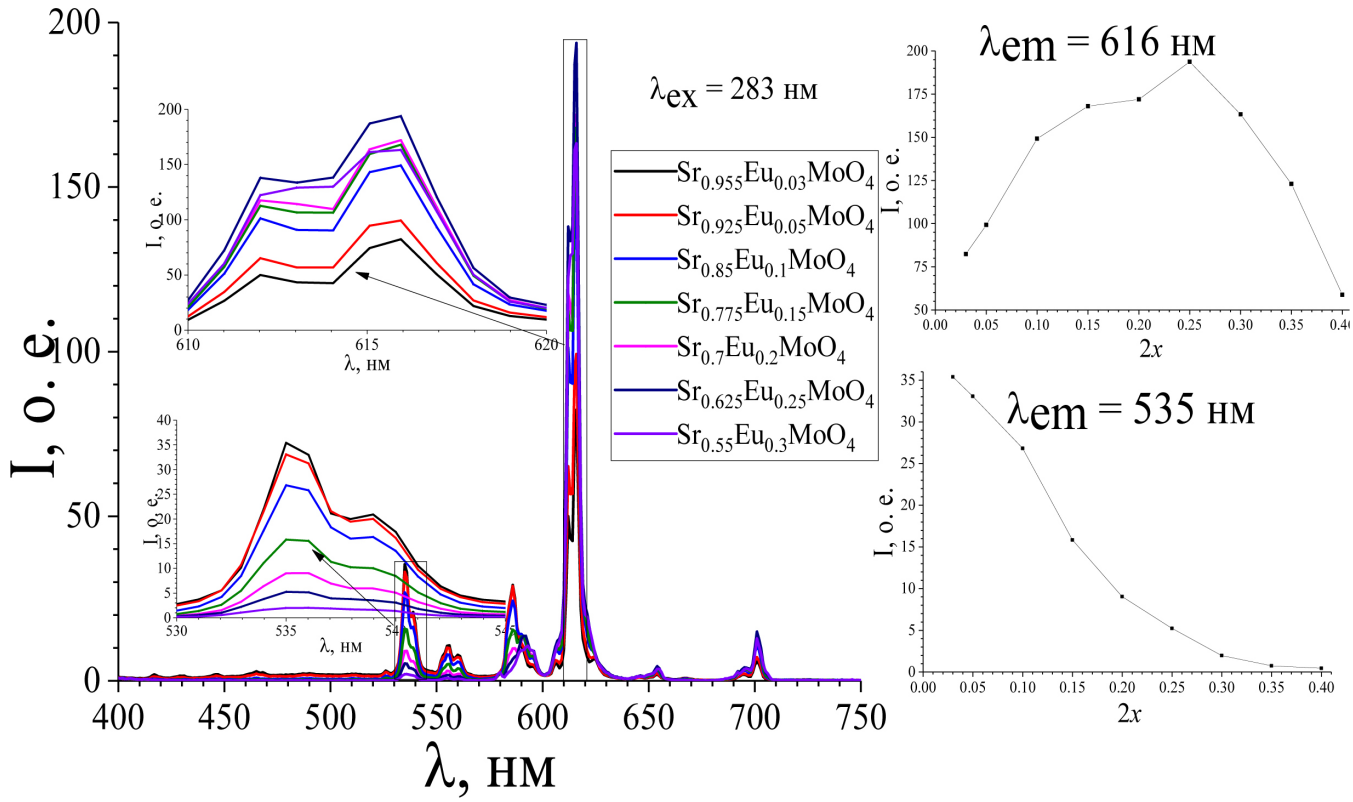


Рис. 2. Спектры эмиссии серии образцов $Sr_{1-3x}Eu_{2x}MoO_4$, графики сперва показывают изменение интенсивности пиков в зависимости от концентрации иона Eu^{3+} для самых интенсивных переходов с состояния $^5D_1$ и $^5D_0$

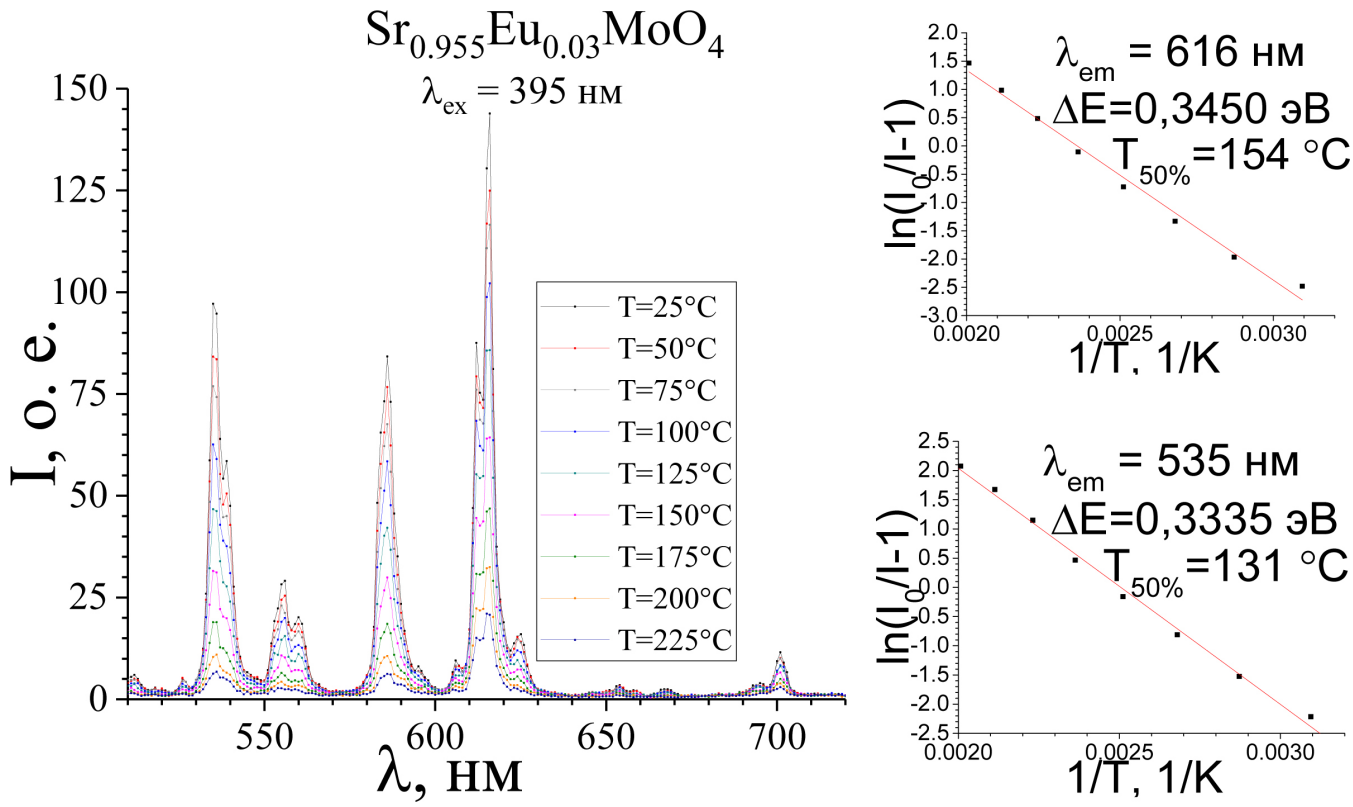


Рис. 3. Спектры эмиссии $Sr_{0.955}Eu_{0.03}MoO_4$ в диапазоне температур T=25–225 °C, боковые графики показывают расчёт энергии температурного гашения для переходов с состояния $^5D_0$ (616 нм) и с состояния $^5D_1$ (535 нм)

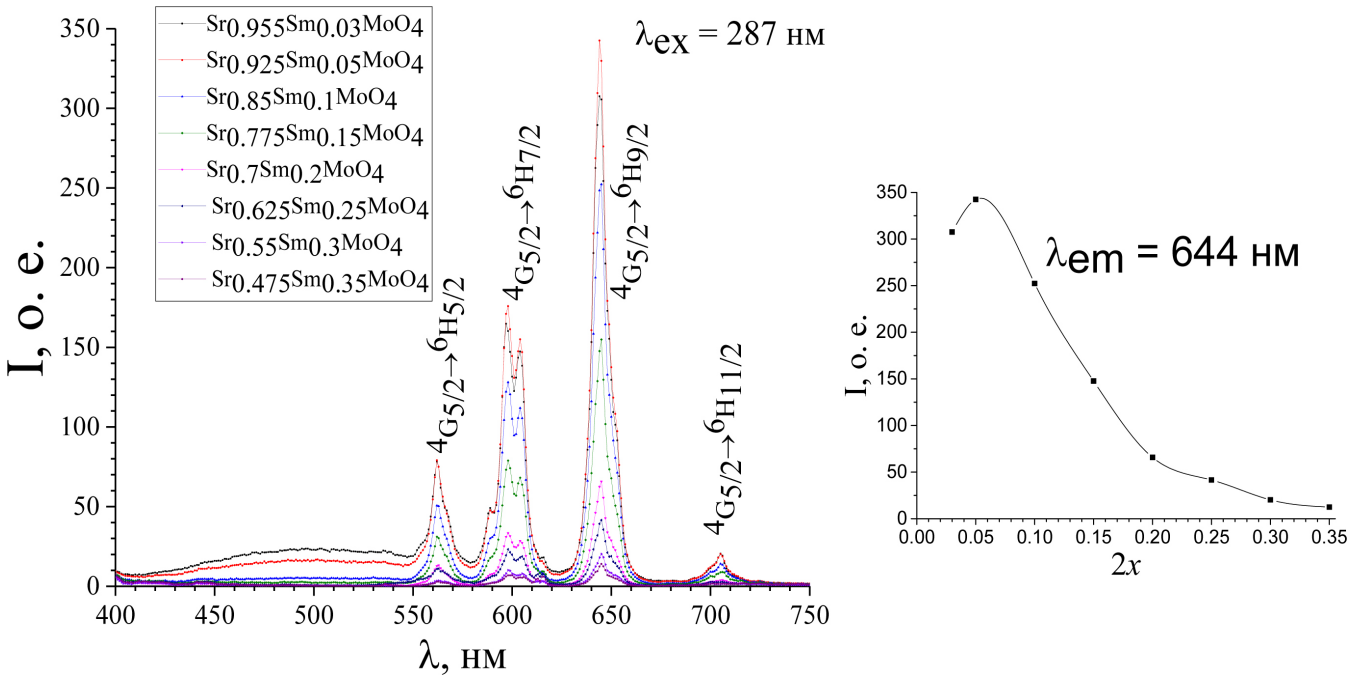


Рис. 4. Спектры эмиссии серии образцов $Sr_{1-3x}Sm_{2x}MoO_4$, график справа показывает изменение интенсивности пика 644 нм в зависимости от концентрации иона Sm^{3+}

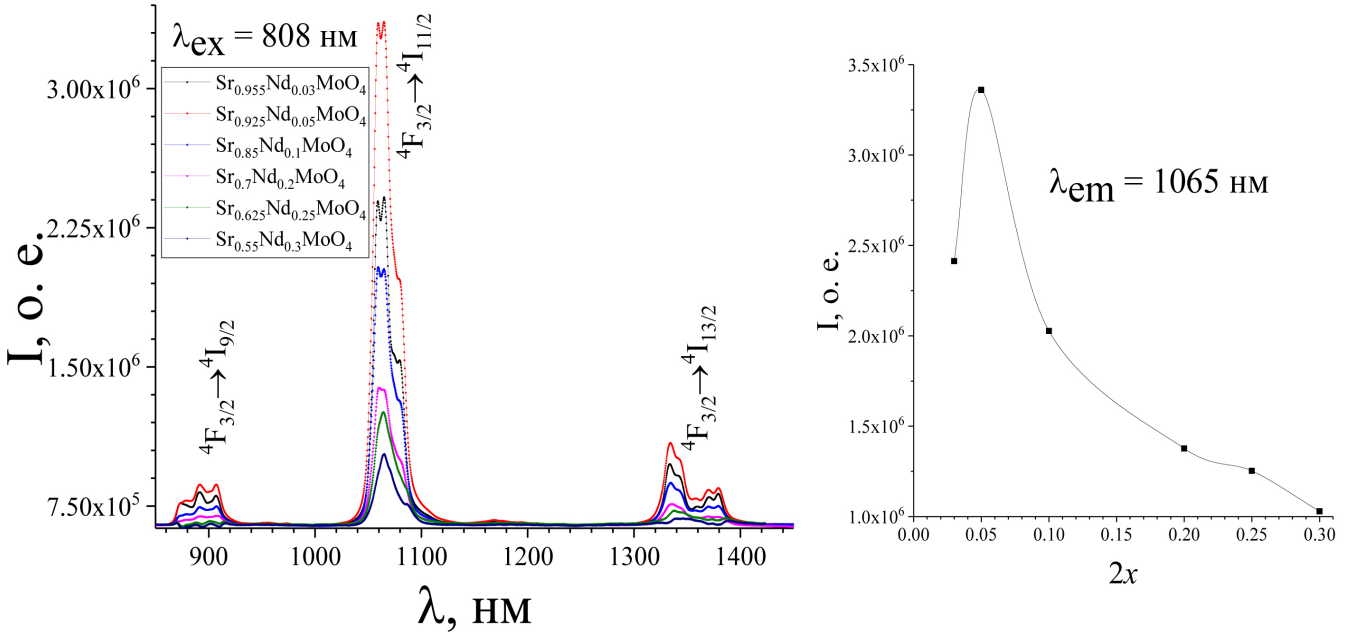


Рис. 5. Спектры эмиссии серии образцов $Sr_{1-3x}Nd_{2x}MoO_4$, снятые при длине волны возбуждения 808 нм, боковой график показывает изменение интенсивности пика 1065 нм в зависимости от концентрации иона Nd^{3+}

Для образцов, содержащих ионы Nd^{3+}, на спектре эмиссии видны переходы с наименьшего по энергии верхнего состояния $^4F_{3/2}$ в инфракрасной области спектра (рис. 5).

На спектрах возбуждения видны пики, соответствующие переходам с невозбуждённого состояния для ионов Eu^{3+} и Sm^{3+}, а также полоса переноса заряда иона MoO_4^{2-}. Были получены кривые затухания, по ним были найдены времена жизни флуоресцентного излучения для образцов, содержащих ионы Eu^{3+} и Sm^{3+}. Времена жизни уменьшаются с ростом концентрации лантаноидов. Для Eu^{3+}-замещенных образцов наблюдается существенное различие скоростей затухания спектральных линий при нагреве образца, что влияет на изменение цветности излучения и говорит о

возможностях использования данных составов как температурных датчиков.

Работа выполнена в рамках гранта РНФ № 20-73-10048.

ЛИТЕРАТУРА

1. Çiftyürek E., Sabolsky K., Sabolsky E.M. Molybdenum and tungsten oxide based gas sensors for high temperature detection of environmentally hazardous sulfur species // Sens. Actuators B Chem. 2016. V. 237. P. 262–274.
2. Künzel R., Umisedo N.K., Okuno E. et al. Effects of microwave-assisted hydrothermal treatment and beta particles irradiation on the thermoluminescence and optically stimulated luminescence of $SrMoO_4$ powders // Ceram. Int. 2020. V. 46(10). P. 15018–15026.
3. Paradelas S.M.V., Gonçalves R.F., Motta F.V. et al. Effects of microwave-assisted hydrothermal treatment and of use of capping reagent on the photophysical properties of $SrMoO_4$ phosphors // J. Lumin. 2017. V. 192. P. 818–826.

СТРУКТУРА И НАПРЯЖЕНИЯ В АМОРФНОЙ ФРАКЦИИ $ZrSiO_4$:U,Th ПО ДАННЫМ ТЕМПЕРАТУРНО-ЗАВИСИМОЙ РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ БОЗОННОГО ПИКА

Щапова Ю.В.[1, 2], Крылов А.С.[3], Вотяков С.Л.[1]

[1]Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия, shchapova@igg.uran.ru
[2]Физико-технологический институт Уральского федерального университета им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
[3]Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ Сибирского отделения РАН, Красноярск, Россия

Одним из перспективных направлений в исследованиях радиационного отклика материалов является изучение U, Th-содержащих минералов как природных аналогов форм для консервации актиноидов. В цирконе $ZrSiO_4$:U,Th радиационная трансформация кристаллической фазы в аморфную описывается двумя перколяционными переходами p_1 и p_2 [Salje et al., 1999]. В области доз ниже p_1 преобладает кристаллическая фаза (f_c > ~70%), тогда как аморфная фаза представлена изолированными (нано)областями (f_a < ~30%). Напротив, в области выше p_2 преобладает аморфная фаза (f_a > ~70%), а кристаллическая состоит из остаточных изолированных (нано)кристаллитов. В диапазоне доз от p_1 до p_2 аморфная и кристаллическая фазы сосуществуют и взаимно проникают, что приводит наличию напряжений растяжения-сжатия на их границах [Salje et al., 1999]. В отличие от детально изученной дефектной структуры кристаллической фракции радиационно-поврежденных силикатов, структура и свойства аморфной фазы, ее эволюция с ростом дозы рассматривались в немногочисленных работах [Diver et al., 2020; Shchapova et al., 2020].

В настоящей работе структура и напряжения аморфной фракции природного циркона $ZrSiO_4$:U,Th впервые исследованы с помощью рамановской спектроскопии бозонного пика в зависимости от дозы облучения и температуры (спектрометр T64000 Horiba, Jobin Yvon, T=8–350 K). Объектом исследования были монокристаллы циркона ювелирного качества SLZ2 и SLZ3 (район Ратнапура, Шри-Ланка) с со-

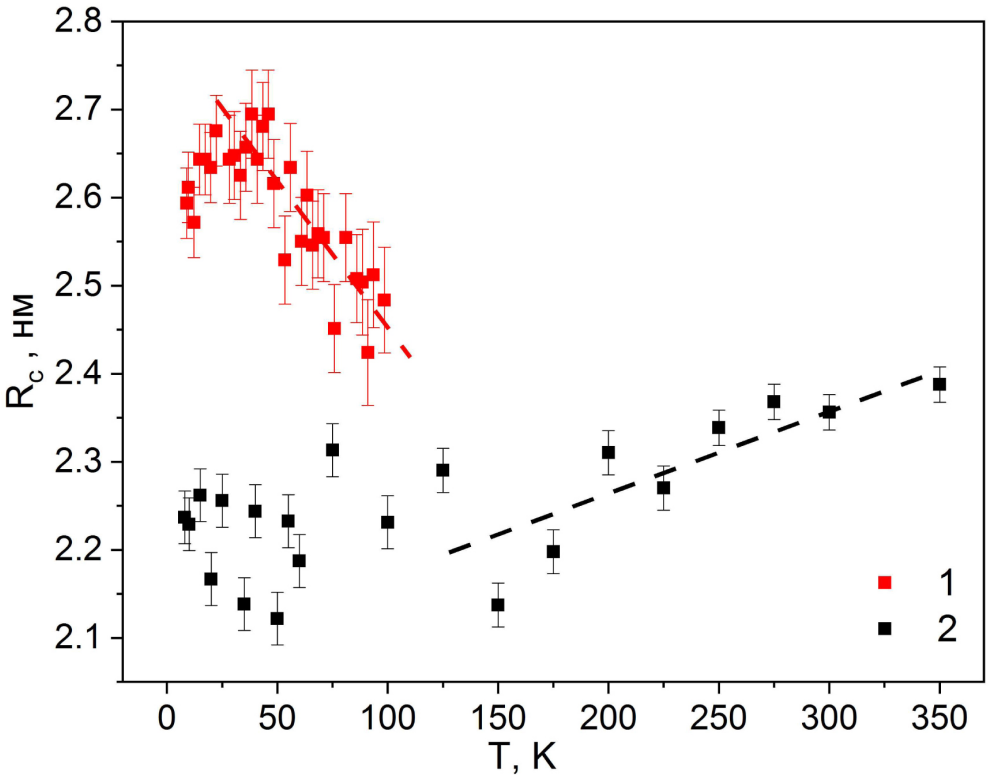


Рис. 1. Оценочные значения радиуса атомной корреляции R_c в аморфной фракции циркона в зависимости от температуры образца: 1 - SLZ2, 2 – SLZ3

держанием U до 0.047 и 0.384 мас.%, Th до 0.011 и 0.072 мас.%, соответственно, приобретенные нами в Геммологическом музее г. Канди, Шри-Ланка. Оценки радиационной дозы по (i) содержанию радиоактивных элементов и возрасту и (ii) критерию уширения колебательной моды $\nu_3(SiO_4)$ характеризуют образцы SLZ2 и SLZ3 как слабо поврежденный циркон на стадии аморфизации ниже первого перехода p_1 и сильно поврежденный на стадии выше второго перехода p_2, соответственно. Бозонный пик при 60–70 $см^{-1}$, характерный для неупорядоченных сред и связанный с локализованными фононными состояниями, зарегистрирован при низких (T < 100 K) температурах в образце с f_a < 30% и во всем диапазоне температур (8–350 K) при f_a > 70%. Форма бозонного пика в SLZ2 получена близкой к таковой в аморфных материалах (например, Si, Ge), тогда как в SLZ3 – к таковой в стеклах (SiO_2, GeO_2). Распределение по энергии колебательных локализованных состояний в образце SLZ3 примерно в 2 раза шире, чем в SLZ2, что указывает на различия аморфной структуры этих образцов. Оценки радиуса атомной корреляции R_c аморфного циркона по критерию Иоффе-Регеля дали типичные для неупорядоченных материалов [Malinovsky, Sokolov, 1986] значения R_c ~ 2.0–2.3 нм. Температурные зависимости R_c в слабо и сильно поврежденном цирконе существенно различны (рис. 1). Почти монотонное увеличение R_c с ростом T в образце с f_a > 70% интерпретировано как следствие термического расширения доминирующей аморфной фракции; немонотонное изменение R_c в образце с f_a < 30% обусловлено знакопеременными напряжениями, вызванными несоответствием коэффициентов теплового расширения и модулей упругости аморфной и доминирующей кристаллической фаз. Исчезновение бозонного пика в слабо поврежденном цирконе при T > 100 K соответствует нарушению локализации фононов вследствие сжатия аморфной фракции и ее частичного упорядочения. Полученные данные важны для прогнозирования термических и механических свойств гетерогенных радиационно-поврежденных материалов и нанокомпозитов.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИГГ УрО РАН, тема № 123011800012-9. Использовано оборудование ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН, развитие которого поддержано грантом Минобрнауки РФ, Соглашение № 075-15-2021-680. Измерения температурно-зависимых рамановских спектров проведены в Красноярском краевом центре научного оборудования ФИЦ КНЦ СО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Diver A., Dicks O., Elena A.M., Todorov I.T., Trachenko K. Evolution of amorphous structure under irradiation: zircon case study // Journal of Physics: Condensed Matter. 2020. V. 32(41). P. 415703.
2. Malinovsky V., Sokolov A. The nature of boson peak in Raman scattering in glasses // Solid State Communications. 1986. V. 57(9). P. 757–761.
3. Salje E., Chrosch J., Ewing R. Is “metamictization” of zircon a phase transition? // American Mineralogist. 1999. V. 84(7-8). P. 1107–1116.
4. Shchapova Y.V., Zamyatin D.A., Votyakov S.L., Zhidkov I.S., Kuharenko A.I., Cholakh S.O. Short-range order and electronic structure of radiation-damaged zircon according to X-ray photoelectron spectroscopy // Physics and Chemistry of Minerals. 2020. V. 47(12). P. 1–18.

ИССЛЕДОВАНИЕ АСТЕРОИДОВ МЕТОДАМИ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ И ФОТОМЕТРИИ: ОБЪЕКТЫ ГЛАВНОГО ПОЯСА, СБЛИЖАЮЩИЕСЯ С ЗЕМЛЁЙ И АСТЕРОИДЫ С ПРИЗНАКАМИ АКТИВНОСТИ

Щербина М.П.[1, 2], Бусарев В.В.[1, 2]

[1]Институт астрономии РАН, Москва, Россия, morskayaa906@yandex.ru
[2]Государственный астрономический институт им. П.К. Штернберга МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Согласно сайту Центра малых планет, на данный момент открыто более миллиона астероидов [The International Astronomical Union Minor Planet Center]. Такое количество небесных тел возможно продуктивно исследовать с помощью наземных дистанционных методов, в частности, с помощью спектрофотометрии и UBVRI-фотометрии. Спектрофотометрия даже низкого разрешения (R=100) в диапазоне от 0.3 до 1 мкм позволяет оценить химико-минералогические параметры поверхностного вещества астроида, включая определение ряда характерных полос поглощения, свойственных разным типам минералов [Бусарев, 2011]. UBVRI-фотометрия намного проще в методическом и техническом плане, с помощью аппроксимированных спектров отражения (на эффективных длинах волн указанных светофильтров) астероидов также возможно оценить преобладающий тип их минералогии.

Исследование астероидов Главного пояса необходимо как для углубления наших представлений о свойствах и происхождении малых тел, так и в более прикладном аспекте, приобретающем в последнее время все большую значимость: знание химико-минералогических свойств астероидов необходимо для планирования к ним космических миссий и для разработки проектов освоения внеземных ресурсов. Астероиды, сближающиеся с Землёй, – объекты пристального внимания с точки зрения астероидно-кометной опасности: очевидно, для создания эффективной программы противодействия угрозе нужно знать свойства данных тел. Кроме того, в настоящее время достаточно актуальной задачей является исследование астероидов, проявляющих кометоподобную активность, в большинстве случаев вызванную эффектом сублимации, так как, вероятно, это объекты нового типа между «классическими астероидами» и «классическими кометами».

Используя технические возможности обсерваторий «Пик Терскол» (филиал ИНАСАН) и КГО (ГАИШ МГУ), удалось оценить характер поверхностного вещества астероидов, а также обнаружить среди них объекты с признаками активности. Для оценки типа минералогии астероидов нами применялась таксономическая классификация Толена, опирающаяся на общую форму спектра отражения каждого тела, а также на некоторые более слабые особенности (полосы поглощения оливинов, пироксенов, гидросиликатов) [Fernandes, 2012]. Для некоторых астероидов такая оценка была сделана впервые. В работе представлены краткие результаты более чем пятилетних наблюдений в упомянутых обсерваториях, в том числе обнаружения новых астероидов с сублимационно-пылевой активностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бусарев В.В. Спектрофотометрия астероидов и ее приложения. LAP LAMBERT Acad. Publish. GmbH & Co. KG, Саарбрюккен. 2011. 250 с.
2. Fernandes C. Spectral studies of extra-terrestrial materials: PhD thesis. The Open University, 2012. 2018 p.
3. The International Astronomical Union Minor Planet Center // Режим доступа: http://www.minorplanetcenter.net/ (дата обращения: 10.03.2020 г.).

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ОСАДОЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ОЗЕРА БЕЛОЕ (ЮЖНАЯ СИБИРЬ, РОССИЯ)

Юсупова А.Р., Кузина Д.М., Крылов П.С., Нургалиев Д.К.

Казанский федеральный университет, Институт геологии и нефтегазовых технологий, Казань, Россия, yusupovaanast095@gmail.com

Известно, что донные отложения озер являются архивом данных об осадконакоплении последних тысячелетий. Выявление условий озерного седиментогенеза возможно, к примеру, благодаря изучению минерального состава. Целью исследования является выявление климатических эпизодов, а также изменений условий окружающей среды в голоцене на основе изучения осадочных отложений озера Белое.

Озеро Белое находится у северных склонов Колыванского хребта (Южная Сибирь). Озеро залегает в широкой котловине Колыванского хребта на высоте 530 м. Площадь зеркала 2.9 км^2, длина 2.4 км, ширина 1.2 км, средняя глубина – 4.5 м, наибольшая – 7.4 м. Искусственно пробитым каналом озеро соединяется с речкой Белой, в устье канала имеется временная бетонная плотина, регулирующая до определённого уровня сток воды. В озеро впадают два ручья (Озёрный и Безымянный), а вытекает одна река Белая [Этим гордится Алтайский край…, 2008].

Отбор донных отложений проводился с глубины 6 м (N 51°17.4223′; E 82°39.1003′) с последующим отбором образцов с шагом 2 см. Длина изучаемой керновой колонки составила 452 см.

Минералогический состав осадков определялся по образцам, отобранным с учетом геохимической зональности, путем рентгенографического фазового

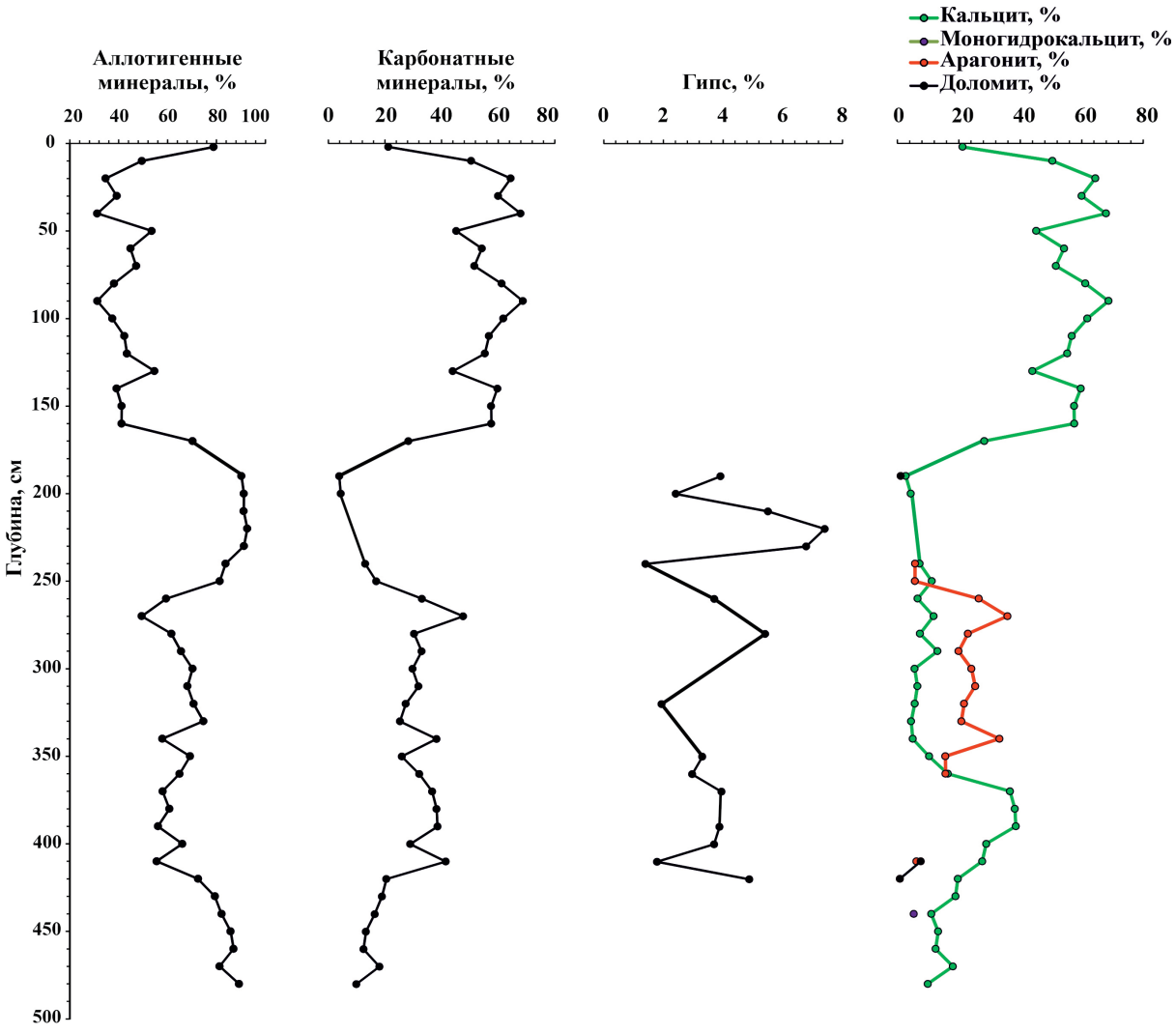


Рис. 1. Содержание минералов в осадочных отложения озера Белое

анализа, который выполнялся на дифрактометре Bruker D2 Phaser. Минеральный анализ был проведен с шагом 10 см.

Изучение магнитных минералов проводилось при помощи дифференциального термомагнитного анализа (ДТМА) [Буров, Ясонов, 1979; Буров и др., 1986].

По данным рентгеновского дифракционного анализа минеральный состав характеризуется наличием аллотигенных минералов (кварц, хлорит, полевые шпаты, слюда, роговая обманка, микроклин). Аутигенные минералы включают карбонаты (кальцит, доломит, арагонит, моногидрокальцит), гипс. Также в осадочных отложениях зафиксировано наличие пирита, что также подтверждается результатами по ДТМА.

Согласно полученным данным, доминантной компонентой является аллотигенная составляющая (рис. 1), среднее значение которой достигает ~63%. Среднее значение содержания карбонатных минералов достигает ~37%. Гипс в осадочных отложениях озера Белое преимущественно встречается в нижней части разреза (420–190 см), содержание которого изменяется от 1.4 до 7.4%. Содержание пирита изменяется в пределах 0.55–3.9%.

Результаты минерального анализа позволили выделить эпизод наиболее повышенной аридности климатических условий, приходящийся на интервал разреза 260–170 см. Данный эпизод характеризуется повышенным содержанием гипса, что указывает на повышенное испарение. Также данный эпизод характеризуется повышенным поступлением аллотигенных минералов в бассейн осадконакопления, что указывает на снижение глубины озера в связи с аридизацией климата.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 22-47-08001.

ЛИТЕРАТУРА

1. Буров Б.В., Нургалиев Д.К., Ясонов П.Г. Палеомагнитный анализ. Казань: Изд-во КГУ, 1986. 167 с.
2. Буров Б.В., Ясонов П.Г. Введение в дифференциальный термомагнитный анализ горных пород. Казань: Изд-во КГУ, 1979. 159 с.
3. Этим гордится Алтайский край: по материалам творческого конкурса. Сост. А.Н. Романов; под общ. ред. М.П. Щетинина. Барнаул, 2008. 200 с.

ТАБЛИЧНАЯ ФОРМА ПРЕДСТАВЛЕНИЯ КЛАССИФИКАЦИИ МЕТЕОРИТОВ

Яковлев Г.А.[1, 2]

[1]*Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия, yakovlev.grigory@urfu.ru*
[2]*Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

При изотопных исследованиях вещества метеоритов различных типов на графиках в осях $\varepsilon^{54}Cr$ - $\varepsilon^{50}Ti$ и $\varepsilon^{54}Cr$ - $\Delta^{17}O$ была обнаружена тенденция к образованию двух непересекающихся кластеров [Trinquier et al., 2007; Warren, 2011]. При измерениях концентраций изотопов молибдена позднее были получены схожие результаты [Budde et al., 2016]. Поскольку один из кластеров включал в себя преимущественно углистые хондриты, то он получил обозначение «углистый» (CC). К совокупности оставшихся классов стал применяться термин «неуглистый» (NC). В недавней работе [Kleine et al., 2020] формирование двух отдельных изотопных резервуаров в ранней Солнечной системе объясняется формированием Юпитера.

В ряде работ отмечалась возможная полезность NC-CC дихотомии при классификации метеоритов [Budde et al., 2016; Zhu et al., 2022] в будущем. Высказывалась идея о внедрении в существующую устоявшуюся классификацию метеоритов по иерархическому принципу в каждый крупный раздел дополнительного распределения на основе близости к NC- или CC-резервуару [Warren, 2011]. Включение в классификацию на основе дифференциации нового параметра представляется полезным и перспективным. Однако, соответствующая схема отличается запутанностью и громоздкостью. Для преодоления возможных неудобств разработано представление в табличном виде (рис. 1).

На данной схеме горизонтальная ось отражает принадлежность к NC- или CC- резервуару. В связи с более сильными проявлениями водного метаморфизма в веществе углистых хондритов предполагается их формирование (вместе с соответствующим кластером) за пределами снеговой линии. Расположение неуглистого кластера ближе к Солнцу не противоречит имеющимся литературным данным. В качестве вертикальной оси может быть использована степень дифференциация вещества. На рисунке 1 отображены только те группы, у которых установлено то или иное сочетание содержаний изотопов хрома, титана, молибдена и кислорода.

С одной стороны, табличная форма метеоритной классификации позволяет выявить пробелы в представленности вещества метеоритов тех или иных

Рис. 1. Табличная форма представления классификации метеоритов. Таблица заполнена на основании данных из работ [Budde et al., 2016; Doyle et al., 2016; Kleine et al., 2020; Rubin, 2018]

типов в доступных коллекциях (например, кора дифференцированных объектов, расположенных за снеговой линией). С другой стороны, эти лакуны могут свидетельствовать как о неполноте исследования имеющихся в распоряжении научного сообщества образцов, так и о физических ограничениях их возможного появления на Земле. В любом случае, табличная форма позволяет учесть дополнительный параметр при классификации вещества внеземного происхождения, причём позволяет это сделать в компактном виде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Budde G., Burkhardt C., Brennecka G.A., Fischer-Gödde M., Kruijer T.S., Kleine T. Molybdenum isotopic evidence for the origin of chondrules and a distinct genetic heritage of carbonaceous and non-carbonaceous meteorites // Earth and Planetary Science Letters. 2016. V. 454. P. 293–303.
2. Doyle P.M., Krot A.N., Jogo K., Nagashima K., Wakita S., Ciesla F.J. Aqueous Alteration and Accretion of Chondrite Parent Bodies: When and Where // CosmoELEMENTS. 2016. URL: http://www.elementsmagazine.org/archives/e12_5/e12_5_dep_cosmoelements.pdf
3. Kleine T., Budde G., Burkhardt C., Kruijer T.S., Worsham E.A., Morbidelli A., Nimmo F. The Non-carbonaceous-Carbonaceous Meteorite Dichotomy // Space Sci. Rev. 2020. V. 216. A. 55.
4. Rubin A.E. Carbonaceous and noncarbonaceous iron meteorites: Differences in chemical, physical, and collective properties // Meteoritics & Planetary Science. 2018. V. 53(11). P. 2357–2371.
5. Trinquier A., Birck J.-L., Allegre C.J. Widespread ^{54}Cr heterogeneity in the inner Solar system // The Astrophysical Journal. 2007. V. 655. P. 1179–1185.
6. Warren P.H. Stable-isotopic anomalies and the accretionary assemblage of the Earth and Mars: A subordinate role for carbonaceous chondrites // Earth and Planetary Science Letters. 2011. V. 311. P. 93–100.
7. Zhu K., Schiller M., Moynier F., Groen M., M.O'D. Alexander C., Davidson J., Schrader D.L., Bischoff A., Bizzarro M. Chondrite diversity revealed by chromium, calcium and magnesium isotopes // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2023. V. 342. P. 156–168.

Научное издание

МИНЕРАЛЫ: СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материалы XIII Всероссийской молодежной научной конференции

Ответственный редактор: Д.В. Киселёва
Оригинал-макет: А.Ю. Одинцова

ISBN 978-5-94332-128-3

Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН
620016, г. Екатеринбург, ул. Академика Вонсовского, 15.
www.igg.uran.ru

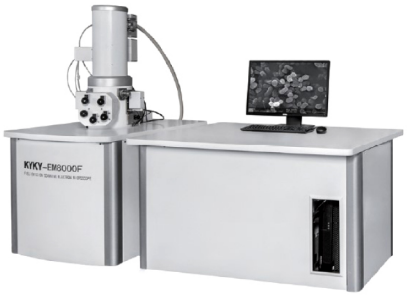
ООО «ГТК Синтез» специализируется на комплексном оснащении лабораторий широким спектром оборудования – от общелабораторного, стандартного назначения до подбора высокоточных аналитических приборов эксклюзивного характера под проект заказчика.

Сканирующие электронные микроскопы KYKY и сопутствующее оборудование

KYKY EM6900 Термоэмиссионный вольфрамовый катод:

- Высокое разрешение
- Большой столик для крепления образцов
- Возможность модификации
- Автоматизированное ПО

KYKY EM8000 FEG-SEM катод Шоттки, полевая эмиссия:



- Катод Шоттки
- Стабильность электронного пучка
- Автоматизированное ПО
- Полностью моторизованный столик

Установки напыления углерода и металлов NSC:

- Интуитивно понятное управление, сенсорный экран
- Легкая загрузка и выгрузка образцов
- Воспроизводимость результатов напыления
- Тонкое покрытие для высокого разрешения
- Не требует системы охлаждения
- Импульсный и непрерывный режимы напыления углерода

Универсальные рентгеновские дифрактометры Dandong Haoyuan Instrument

Универсальный рентгеновский дифрактометр DX-2700

- Идентификация фаз в неизвестных образцах;
- Количественный анализ известных фаз в смешанных образцах;
- Анализ Ритвельда;
- Анализ изменений структуры при нестандартных условиях (высокая и низкая температура);
- Идентификация фаз в тонкопленочных образцах, определение толщины многослойной пленки, анализ плотности;
- Анализ текстуры и остаточных напряжений.

Настольный рентгеновский дифрактометр DX-27 mini

- Идентификация фаз в неизвестных образцах;
- Количественный анализ известных фаз в смешанных образцах;
- Анализ Ритвельда.

Рамановские микроскопы-спектрометры

Confotec NR500 – прецизионный 3D сканирующий лазерный Рамановский микроскоп высокого спектрального разрешения. Одновременный многофункциональный анализ:
РАМАН /люминесценция/ измерение лазерного отражения и пропускания /3D изображения и измерения / поляризационные свойства образца.

Confotec MR350, MR520, MR750 – рамановские микроскопы для проведения микроспектральных измерений с возможностями на уровне систем high-end класса.

Confotec MR200 – высокоточный конфокальный 3D сканирующий Рамановский (КР) микроскоп для неразрушающего анализа веществ и материалов, изучения их химических и физических свойств.

Микроволновые системы разложения проб PreeKem Scientific Instruments

Микроволновая система разложения проб M6 с ротором UHP-10

- Количество сосудов в роторе – 10 шт.
- Внутренняя поверхность сосудов – TFM (Модифицированная)
- Материал стакана – Улучшенный ПЭЭК
- Максимальная рабочая температура – 240 °C
- Максимальное рабочее давление – 60 бар
- Бесконтактный ИК-датчик контроля температуры в каждом сосуде

Квалификация и опыт работы специалистов ООО «ГТК Синтез» позволяют определить наилучшее, с технической точки зрения, решение поставленной Заказчиком задачи.

Приглашаю к сотрудничеству

С уважением, Андрей Чудиновских

Директор ООО «ГТК Синтез»

620014, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, 55 оф. 501
Телефон: (343) 359-29-70, 359-28-22
www.sintez-lab.ru