

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
Уральское отделение
Институт геологии и геохимии им. академика А. Н. Заварицкого
Институт минералогии
Центр коллективного пользования «Геоаналитик»
Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина
Российский фонд фундаментальных исследований
Российское минералогическое общество
Комиссия по рентгенографии, кристаллохимии и спектроскопии



МИНЕРАЛЫ

**VIII ВСЕРОССИЙСКАЯ МОЛОДЕЖНАЯ
НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ**

**«МИНЕРАЛЫ:
СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА,
МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ»**

17–20 октября 2016 г.

Екатеринбург
2016

УДК 549.01

Председатель оргкомитета:
академик РАН С. Л. Вотяков

Сопредседатели оргкомитета:
член-корреспондент РАН В. Н. Анфилов;
профессор, доктор геолого-минералогических наук С. К. Филатов

Редакционная группа:
Д. В. Киселева, Ю. В. Щапова, С. Л. Вотяков

М57 **Минералы:** строение, свойства, методы исследования [Текст] : материалы VIII Всероссийской молодежной научной конференции (Екатеринбург, 17–20 октября 2016 г.). – Екатеринбург : Альфа-Принт, 2016. – 192 с.

ISBN

Конференция проведена при поддержке
РОССИЙСКОГО ФОНДА ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
(проект № 16-35-10385-мол_г)
и УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

ISBN

© Институт геологии и геохимии УрО РАН, 2016
© Авторы тезисов, 2016

СОДЕРЖАНИЕ

Аксёнов С. М., Щипалкина Н. В., Расцветаева Р. К., Чуканов Н. В., Пеков И. В. Новые данные о химическом составе и строении пироксеноидов	8
Анкушева Н. Н., Целуйко А. С., Штенберг М. В. Состав и термобарогеохимические особенности флюида при формировании труб «черных курильщиков» на Юбилейном месторождении (Южный Урал)	11
Артамонова Е. С., Бобров А. В. Скарновые породы Тараташского метаморфического комплекса	14
Белик В. И., Шванская Л. В. Новый $Cs_3Al_2P_3O_{12}$ алюмофосфат: синтез, кристаллическая структура и топологические особенности структур семейства	17
Берзин С. В., Степанов С. Ю. Уникальный ксенолит в метеорите Челябинск LL5	19
Брусницына Е. В., Муфтахетдинова Р. Ф., Минин М. Г., Гроховский В. И. Механические свойства тетратэнита в палласите Сеймчан	22
Винникова В. А. Хризопраз Алтая	24
Виноградова Ю. Г., Бугаева А. А., Маловская Е. А., Чиканова Е. С., Голованова О. А., Турманидзе В. Г. Исследование изменений микрокристаллизации слюны спортсменов под воздействием физических нагрузок	27
Волков А. С., Аксёнов С. М., Ямнова Н. А., Боровикова Е. Ю., Гурбанова О. А., Димитрова О. В., Дейнеко Д. В. Синтез и особенности кристаллической структуры $Ni(BiO)_2(PO_4)(OH)$ – нового фосфата висмута и никеля со структурным типом намибита	29
Вотяков С. Л. Биоминеральные образования: методы материаловедческих исследований, приложения в науках о Земле и фундаментальной медицине	31
Герк С. А., Голованова О. А. Особенности термопревращений порошков карбонатгидроксипатита, содержащих глицин и альбумин	33
Головченко К. К., Чиканова Е. С., Голованова О. А. Изучение адсорбции аминокислот на поверхности брусшита при варьировании рН	36
Гонцова С. С., Максимова Е. М., Наухацкий И. А. Структурные особенности металлических включений в обыкновенном хондрите Northwest Africa 869	38
Гракова О. В., Уляшева Н. С. Редкоземельная уран-ториевая минерализация верхнепротерозойских углеродсодержащих сланцев Полярного Урала	40
Гречановский А. Е., Ерёмин Н. Н. Авторадикационные повреждения в цирконах по данным ЯРМ и молекулярно-динамического моделирования	43
Гроховский В. И. Минералы и космос. Настоящее и будущее	46
Даниленко И. В., Солотчин П. А., Солотчина Э. П. Аутигенные карбонаты в малых соленых озерах Западного Забайкалья – показатели изменений климата голоцена	47
Дейнеко Д. В., Никифоров И. В., Савон А. Е., Петрова Д. А. Новые люминофоры в семействе минерала витлокита	50
Денисова Ю. В., Вихоть А. Н. Включения в цирконах Николайшорского массива (Приполярный Урал) ..	52

Ерёмин Н. Н. Теория плотнейших шаровых упаковок: устаревший геометрический подход или инструмент современной кристаллохимии?	54
Забродина А. А., Зайцев Д. В. Особенности деформационного поведения дентина человека	56
Зайцева М. В., Дорофеева В. Е., Пупышев А. А., Щапова Ю. В., Вотяков С. Л. Процедура определения U-Pb возраста на квадрупольном ИСП-МС NexION 300S с приставкой для лазерной абляции NWR 213	58
Зайцева М. В., Дорофеева В. Е., Пупышев А. А., Щапова Ю. В., Вотяков С. Л. Сравнительная оценка возможности применения многоколлекторного ИСП-МС NEPTUNE PLUS и квадрупольного ИСП-МС NexION 300S для U-Pb датирования цирконов с помощью приставки для лазерной абляции проб	61
Замятин Д. А., Щапова Ю. В., Вотяков С. Л. Электронно-зондовый микроанализ, рамановская и фотолуминесцентная спектроскопия в исследовании микрогетерогенных цирконов	64
Замятин Д. А., Вотяков С. Л., Ферштатер Г. Б., Замятина М. Д. Монацит из гранитоидов западного обрамления Адуйского массива (Средний Урал): состав, зональность и химическое микрозондовое датирование	65
Иванченко В. С., Баженова Е. А., Глухих И. И., Молошаг В. П., Кусонский О. А. Новые данные о физических свойствах и составе титаномагнетитов Гусевгорского месторождения	68
Игнатъев Г. В. Геохимия элементов-примесей в сланценосных отложениях Чим-Лоптюгского месторождения	69
Измайлова А. Х., Лопатин О. Н., Николаев А. Г., Шиловский О. П. Кристаллохимические особенности цирконов из верхнепалеозойских отложений Минусинского бассейна и их учет при радиометрическом датировании	72
Кадирова З. Ч., Рахмонова Д. С. Моделирование фотодеградациии органических красителей под действием УФ-излучения на железосодержащих минералах	74
Кирихина Г. В., Якубович О. В. Новые синтетические фосфаты и ванадаты с топологией минералов	77
Киселёва Д. В. Использование соответствующих по матрице градуировочных образцов для ЛА-ИСП-МС-анализа силикатов, фосфатов и карбонатов: опыт применения образцов программы G-Probe	80
Киселёва Д. В., Пинигина М. А., Чердниченко Н. В., Дерюгина Л. К. Возможности метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) при анализе горных пород и минералов	82
Киселёва Д. В., Шагалов Е. С., Рянская А. Д., Гуляева Т. Я., Шиловский О. П., Николаев А. Г. Микроэлементный состав фрагментов кости парейазавра и окружающих толщ (Котельничское местонахождение парейазавров, р. Вятка)	84
Корняков И. В., Кривовичев С. В. Кристаллохимическая классификация кислородсодержащих минералов двухвалентной меди	87
Коробатова Н. М., Штенберг М. В., Иванова Т. Н., Кориневская Г. Г., Королева О. Н. Изучение щелочноборогерманатных стекол методом колебательной спектроскопии	88
Королёв Э. А., Ескин А. А., Ханипова Р. Р. Цеолитовая минерализация песчаных коллекторов Ашальчинского битумного месторождения	90

Королькова В. В., Черноусова И. И., Голованова О. А., Корольков В. В. Экспериментальное моделирование процессов фазообразования в пересыщенных системах оксалата кальция в присутствии органических компонентов	92
Кошечкина Ю. О., Чиканова Е. С., Голованова О. А. Кристаллизация из прототипа плазмы крови человека в присутствии аминокислот	94
Кошлякова Н. Н., Зубкова Н. В., Пеков И. В., Гистер Г., Сидоров Е. Г. Кристаллохимия йохиллерита из фумаролы Арсенатной, вулкан Толбачик, Камчатка, Россия	96
Крылов А. С. Что может дать спектроскопия комбинационного рассеяния света наукам о минералах	99
Кузьмина Н. А., Муромцев Н. А., Марченко Е. И., Ерёмин Н. Н., Якушев Д. А. Теоретический кристаллохимический анализ пустот в кристаллических структурах полиморфных модификаций Nb_5Si_3	100
Лаврухина М. А., Николаев А. Г., Попов М. П. Кристаллохимические особенности природных александритов и их синтетических аналогов	102
Ларионов М. Ю., Сапегин В. Э., Гроховский В. И., Минюк П. С. Сравнительное исследование фосфидов железа и никеля, образованных в земных и внеземных условиях	104
Лепеха С. В., Щапова Ю. В., Чашухин И. С., Вотяков С. Л. Количественное определение содержания ОН-групп в ортопироксенах ультрамафитов Урала методом ИК-Фурье-микроскопии	107
Максимова А. А., Чукин А. В., Гроховский В. И., Семенкин В. А., Оштрах М. И. Хромит, герцинит и ильменит в фрагменте метеорита Челябинск LL5: исследование методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии	110
Малич К. Н., Баданина И. Ю., Кнауф В. В., Степанов С. Ю., Степашко А. А., Туганова С. М., Хиллер В. В. Химический состав и номенклатура Pt-Fe минералов хромитов Кондёрского, Нижнетагильского и Светлоборского клинопироксенит-дунитовых массивов (Россия)	112
Марченко Е. И., Ерёмин Н. Н., Бычков А. Ю. Компьютерное моделирование Са- и Mg-перовскитов, содержащих атомы Al, при термодинамических условиях мантии Земли	115
Михеева А. В., Замятин Д. А. Определение редкоземельных элементов в цирконах методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа	117
Мухаметшин А. В., Гумаров А. И., Вагизов Ф. Г., Хайбуллин Р. И., Лопатин О. Н. Мессбауэровская спектроскопия природного кварца, имплантированного ионами железа	119
Нафигуллина Е. Р., Николаев А. Г. Природа окраски ювелирной шпинели месторождения Горон	121
Никишаева Н. Д., Громалова Н. А., Ерёмин Н. Н. Рациональный выбор потенциальной модели – критерий расчета поверхностной энергии граней циркона. Первые результаты	123
Николаев А. Г., Бахтин А. И. Кристаллохимические особенности и природа окраски литиевых амфиболов	125
Новосёлов А. А., Трубин Я. С. Литолого-петрографические характеристики высокодисперсных кварцевых пород ишимской свиты	127

Паниковский Т. Л., Золотарев А. А., Яковенчук В. Н., Пахомовский Я. А., Иванюк Г. Ю., Кривовичев С. В. Селивановаит – новый минерал группы эпистолита и его соотношение с мурманитом	129
Панфилов П. Е. О взаимосвязи строения и механических свойств природных материалов биологического происхождения	131
Пастухович А. Ю., Ларионов М. Ю., Колунин Р. Н., Гроховский В. И. Сбор метеоритного вещества полевым отрядом УрФУ в районе гор Ломоносова (Антарктида)	132
Петрова Е. В., Гроховский В. И. Формирование структуры вещества метеорита Челябинск	135
Потапов С. С., Штенберг М. В., Паршина Н. В., Червяцова О. Я. Минералогия и ИК-спектроскопия лансфордита – редкого природного кристаллогидрата	137
Прибавкин С. В., Замятин Д. С. Химический состав турмалина Березовского месторождения золота	141
Романенко А. В., Рашенко С. В., Горяйнов С. В., Лихачева А. Ю., Корсаков А. В. КР-спектроскопия ньеререита из Ол-Доиньо-Ленгаи при высоком давлении	143
Рыжков В. М., Анфилогов В. Н., Краснобаев А. А. Равновесие циркон – бадделлит в габбро-гипербазитовых комплексах. Экспериментальные данные	145
Рянская А. Д., Гуляева Т. Я., Киселева Д. В., Прибавкин С. В. Рентгеноструктурное исследование апатита (месторождение Квартальное, Адуйский гранитный массив)	147
Селезнева Н. В., Шерокалова Е. М., Шишкин Д. А., Казанцев В. А., Баранов Н. В. Комплексное исследование фазового состояния и физических свойств халькогенидов железа вблизи экваторного состава	149
Сироткина Е. А., Аксёнов С. М., Чуканов Н. В., Расцветаева Р. К. Особенности кристаллической структуры высоконатриевого виндхукита из месторождения Арис, Намибия	151
Сорока Е. И., Леонова Л. В., Замятин Д. А., Притчин М. Е., Архиреева Н. С. Изучение минерализованных остатков фораминифер методами СЭМ и микрозондового анализа	152
Стрелецкая М. В., Зайцева М. В., Киселёва Д. В., Солошенко Н. Г. Оценка возможности применения хроматографической смолы SR для подготовки проб к изотопному масс-спектрометрическому анализу стронция	154
Стрелецкая М. В., Зайцева М. В., Киселёва Д. В., Солошенко Н. Г. Оценка возможности применения смол TRU, LN, DOWEX 50x8 для подготовки проб к изотопному масс-спектрометрическому анализу Sm и Nd	156
Стрелецкая М. В., Зайцева М. В., Киселёва Д. В., Солошенко Н. Г. Оценка возможности применения смолы TRU для подготовки проб к изотопному масс-спектрометрическому анализу U и Th	159
Токтогулов Ш. Ж., Зайцев Д. В., Кочанов А. Н., Панфилов П. Е. О возможности учета влияния масштабного фактора на особенности деформационного поведения гранита	161
Топникова А. П., Белоконева Е. Л., Димитрова О. В., Волков А. С., Нелюбина Ю. В. Синтетический микропористый джеренит $\text{Na}_3\text{Tb}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]\cdot\text{H}_2\text{O}$	163
Федюк Р. С., Муравьев А. С., Храмов Д. А., Чернеев А. М., Евдокимова Ю. Г. Исследование продуктов гидратации минералов цементного клинкера	165

Филатов С. К., Бубнова Р. С. Структурный критерий изоморфизма (к 200-летию открытия Э. Митчерлиха)	167
Хоссени У. А. Л., Селезнева Н. В., Широкалова Е. М., Шишкин Д. А., Казанцев В. А., Баранов Н. В. Замещение по катионной подрешетке в системе $Fe_{7-y}V_ySe_8$: структура и физические свойства	168
Цельмович В. А., Кузина Д. М., Куражковский А. Ю., Щетников А. А., Бляхарчук Т. А., Амелин И. И., Казанский А. Ю., Чегис В. В. Микроскопические свидетельства голоценовых катастроф, хранящиеся в торфе	170
Черкасская К. В., Максимова Е. М., Наухацкий И. А. Исследование кристаллической структуры гидроксипатита при костных патологиях	173
Шагалов Е. С., Сустанов С. Г., Киселёва Д. В., Русаков А. С. Минералогия и геохимия сульфидных конкреций Троицко-Байновского месторождения глини	175
Шевченко А. Е., Герк С. А., Голованова О. А. Состав и свойства фосфатов кальция, модифицированных ионами калия	178
Штенберг М. В., Коробатова Н. М., Королева О. Н., Бычинский В. А. Расчет термодинамических свойств щелочных и щелочно-земельных германатов	181
Щапова Ю. В., Замятин Д. А., Вотяков С. Л., Чайкин Д. В., Вайнштейн И. А. Низкотемпературные исследования радиационно-поврежденных цирконов: рамановская и люминесцентная спектроскопия	183
Юричев А. Н. Алгоритм преобразования шпинелидов под воздействием процессов метаморфизма	184

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ И СТРОЕНИИ ПИРОКСЕНОИДОВ

С. М. Аксёнов¹, Н. В. Щипалкина^{1,2}, Р. К. Расцветаева¹, Н. В. Чуканов³, И. В. Пеков²

¹ ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, г. Москва, aks.crys@gmail.com

² Московский государственный университет, г. Москва

³ Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка

Семейство пироксеноидов объединяет структурно родственные минералы и синтетические соединения, содержащие изолированные неразветвленные цепочечные полианионы $[\text{Si}_p\text{O}_{3p}]^{2p-}$, для которых $p \geq 3$ [Либау, 1988]. К ним, в частности, относятся представители структурных типов волластонита, бустамита, родонита и пироксмангита, которые являются важными пороодообразующими минералами ряда метаморфических и метасоматических пород, особенно обогащенных марганцем и (или) кальцием [Минералы..., 1981]. Их общую формулу можно записать в виде $M^{2+}_x[\text{Si}_x\text{O}_{3x}]$, где $M = \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Fe}$ [Минералы..., 1981; Чуканов и др., 2015]. Значение x варьирует: 3 – структурные типы волластонита и бустамита; 5 – родонита и 7 – пироксмангита. Одномерно протяженные фрагменты образуют также M -катионы, которые формируют ленты из реберно-связанных полиэдров (преимущественно октаэдров). Таким образом, каждой структурной группе пироксеноидов соответствует свой мотив не только тетраэдрический, но и M -катионный (рис. 1), а разнообразие минеральных видов в пределах группы обуславливается соотношениями катионов и индивидуальными особенностями их распределения по M -позициям.

Макроскопически пироксеноиды трудно диагностируемы. Провести четкие химические границы между минералами в пределах групп, которые к тому же нередко образуют тонкие сростания, в том числе на микроуровне, также нельзя. Для однозначного определения этих минералов необходимо использовать комплексную методику диагностики. Наши недавние исследования показали, что даже наиболее распространенные представители изучены недостаточно полно, и требуется пересмотр их химического состава и структуры [Чуканов и др., 2015]. Поскольку для пироксеноидов возможны разные соотношения и способы упорядочения главных (Ca, Mn, Fe) и примесных (Mg, Zn) катионов, то для детального изучения особенностей распределения этих элементов по позициям нами использован рентгеноструктурный анализ в сочетании с мессбауэровской спектроскопией.

Для рентгеноструктурного анализа были отобраны образцы бустамита, родонита и пироксмангита, отличающиеся высоким содержанием марганца, железа и, в случае пироксмангита и пироксферроита, с существенными количествами Mg и Ca. Эти минералы были найдены в щелочных вулканиках Айфеля (Германия) и метаморфических породах Брокен Хил-

ла (Австралия). Район молодого вулканизма Айфеля в Германии известен редкими минералами, многие из которых были открыты впервые. Минералы групп бустамита, родонита и пироксмангита образовались здесь на контакте базальтовых пористых и плотных лав, рыхлых и закаленных пеплов. Брокен Хилл – крупнейшее полиметаллическое месторождение, расположенное на западе Нового Южного Уэльса (Австралия). Вулканогенно-осадочные руды Брокен Хилла существенно обогащены марганцем, что привело к значительному развитию здесь марганцевой минерализации.

Группа бустамита объединяет триклинные пироксеноиды с трехчленной цепочкой кремнекислородных тетраэдров (рис. 1а). Для изучения вариаций химического состава в минералах группы бустамита нами выполнены анализы образцов из коллекций Минералогического музея, собранных на месторождениях Италии, Мексики, Германии, Австралии, США, Англии, Швеции, Казахстана, Таджикистана, Болгарии, России. В результате выяснилось, что содержание элементов варьирует в пределах: Fe от 0.00 до 1.09 на формулу, Ca 1.02 – 5.06, Mn 0.48–4.51, Mg 0.00–0.31, Zn 0.00–0.20.

Новый минеральный вид мендигит [Чуканов и др., 2015] найден нами в действующем пемзовом карьере Ин ден Деллен (In den Dellen) близ города Мендиг (Mendig) в районе Лаахерского озера (Laacher See), вулканический район Айфель, Германия. Химический состав минерала оказался достаточно сложным, а общее количество Mn в нем достигало 75 %). Кроме мендигита известен лишь один природный образец, характеризующийся преобладанием марганца над кальцием в $M2$ -позиции ($\text{Mn}^{2+} : \text{Ca} = 51 : 49$). Он найден в линзе марганцевой руды в доломитовом мраморе месторождения Мицука в Японии.

Эмпирическая формула мендигита, рассчитанная на 12 атомов Mg + Ca + Mn + Al + Fe + Si: $(\text{Ca}_{1.47} \text{Mn}_{2.0}^{2+} \text{Mg}_{0.07} \text{Mn}_{0.28}^{3+} \text{Fe}_{0.15}^{3+})_{6.00} [(\text{Si}_{5.57} \text{Fe}_{0.27}^{3+} \text{Al}_{0.16})_{\Sigma 6.00} \text{O}_{18}]$. В результате уточнения кристаллической структуры мендигита нами установлено распределение катионов по четырем M -позициям и получена следующая кристаллохимическая формула: ${}^M1\text{Mn}_{2.0}^{2+} {}^M2(\text{Mn}_{1.33} \text{Ca}_{0.67}) {}^M3(\text{Mn}_{0.50}^{2+} \text{Mn}_{0.28}^{3+} \text{Fe}_{0.15}^{3+} \text{Mg}_{0.07}) {}^M4(\text{Ca}_{0.80} \text{Mn}_{0.20}^{2+}) (\text{Si}_{5.57} \text{Fe}_{0.27}^{3+} \text{Al}_{0.16} \text{O}_{18})$.

На основе данных по структурно изученным минералам группы бустамита установлено [Чуканов и др., 2015; Аксёнов и др., 2015], что при сохранении общих закономерностей в распределении катионов,

которые выражаются в избирательном заселении позиции $M4$ кальцием и концентрировании малых катионов (Fe, Mn) в позиции $M3$, для позиций $M1$ и $M2$ наблюдаются заметные вариации состава. Если для бустамита $Mn_2Ca_2MnCa(Si_3O_9)_2$ характерно упорядоченное заселение всех четырех катионных позиций атомами Ca и Mn, то для ферробустамита $Ca_2Ca_2FeCa(Si_3O_9)_2$ – отсутствие Mn во всех четырех позициях (или его содержание незначительно). Для Ca-бустамита $Ca_2Ca_2MnCa(Si_3O_9)_2$ характерно заселение Ca позиций $M1$, $M2$, $M4$, а в позиции $M3$ преобладает марганец. В структуре мендигита $Mn_2Mn_2MnCa(Si_3O_9)_2$ в позициях $M1$, $M2$, $M3$ преобладает Mn, а позиция $M4$, как и в перечисленных выше минералах, заселена Ca.

Родонит $CaMn_4[Si_5O_{15}]$ кристаллизуется в широком диапазоне температур и давлений и распространен преимущественно в метаморфизованных осадочных марганцевых месторождениях Индии, Австралии, Нового Южного Уэльса, Квинсленда, Тасмании. Классическим регионом родонитовых пород является Урал.

Минералы группы родонита представляют собой силикаты с пятичленными цепочками кремнекислородных тетраэдров (рис. 1б). Структура родонита с пятью разнообъемными $M1$ - $M5$ полиэдрами допускает гораздо большее количество Mn (по сравнению с бустамитом), как минимум до 4.66 атомов на формулу. Крупный полиэдр $M5$ имеет сродство в первую очередь к Ca. Собственной позиции Fe в родоните ранее ни в одной из структурных работ не зафиксировано, т. е. железистый аналог родонита достоверно не был известен. Нами проанализированы более 100 образцов родонита из месторождений разных типов с вариациями содержания катионов: Ca – 0.34–1.86, Mn – 2.85–4.66, Fe – 0.00–1.28, Mg – 0.00–0.68, Zn – 0.00–0.43.

Для рентгеноструктурного анализа были отобраны два образца необычного состава из месторождения Брокен-Хилл, Австралия. Они отличались повышенным содержанием железа (до 14.47 вес. % FeO). Химические формулы исследованных минералов соответствуют: I – $(Ca_{0.81}Mn_{0.19})_{\Sigma 1.00}(Mn_{2.71}Fe^{2+}_{1.17}Fe^{3+}_{0.05}$

$Mg_{0.04}Zn_{0.03})_{\Sigma 4.00}[(Si_{4.94}Fe^{3+}_{0.06})_{\Sigma 5}O_{15}]$ и II – $Ca_{1.0}(Mn_{2.81}Fe_{0.7}Ca_{0.38}Mg_{0.12})_{\Sigma 4.01}[Si_{4.99}O_{15}]$.

Кристаллические структуры родонита-I и II в целом аналогичны ранее изученным образцам. Различия в содержании примесных катионов в той или иной позиции связаны с особенностями химического состава. Кристаллохимическая формула родонита-I (с учетом данных мессбауэровской спектроскопии) имеет вид: $M^1(Mn_{0.85}Fe_{0.15})M^2(Mn_{0.85}Fe_{0.15})M^3(Mn_{0.85}Fe_{0.15})M^4(Fe_{0.84}Mn_{0.09}Mg_{0.04}Zn_{0.03})M^5(Ca_{0.81}Mn_{0.19})[Si_5O_{15}]$. Для родонита-II невозможно достоверно определить соотношение Fe и Mn в позициях из-за отсутствия данных мессбауэровской спектроскопии. Поэтому позиции были заселены с учетом химического состава без детализации: $M^1(Mn,Fe)M^2(Mn,Fe)M^3(Mn_{0.63}Ca_{0.37})M^4(Fe_{0.70}Mn_{0.18}Mg_{0.12})M^5Ca[Si_5O_{15}]$ соответственно.

Родонит-I утвержден Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной минералогической ассоциации как самостоятельный минеральный вид феррородонит [Shipalkina]. Феррородонит отличается от структурно исследованных представителей группы родонита (Mg-родонита, Zn-родонита и (Ca, Mg, Fe)-родонита) собственной позицией железа.

Минералы группы пироксмангита – силикаты с семичленными цепочками кремнекислородных тетраэдров (рис. 1в). Пироксмангит $Mn_7[Si_7O_{21}]$ характерен для метаморфических пород и метаморфизованных марганцевых руд. Пироксферроит $Fe_7[Si_7O_{21}]$ намного более редок в природе, а первые его находки были сделаны в образцах базитов из Моря Спокойствия на Луне.

Химический состав изученных образцов из Беллерберга (Айфель, Германия) отличается значительными вариациями содержания катионов: Na – 0.00–0.21, Ca – 0.05–1.20, Mg – 0.45–2.12, Mn – 1.22–4.19, Fe – 2.19–4.20, Al – 0.00–0.08, Cr – 0.00–0.06. Такие особенности состава, не характерные для пироксмангита и пироксферроита из объектов других геолого-геохимических типов, видимо, обусловлены тем, что в Беллерберге эти минералы кристаллизовались в явно неравновесных условиях быстро остывающей субвулканической системы и притом на геохимиче-

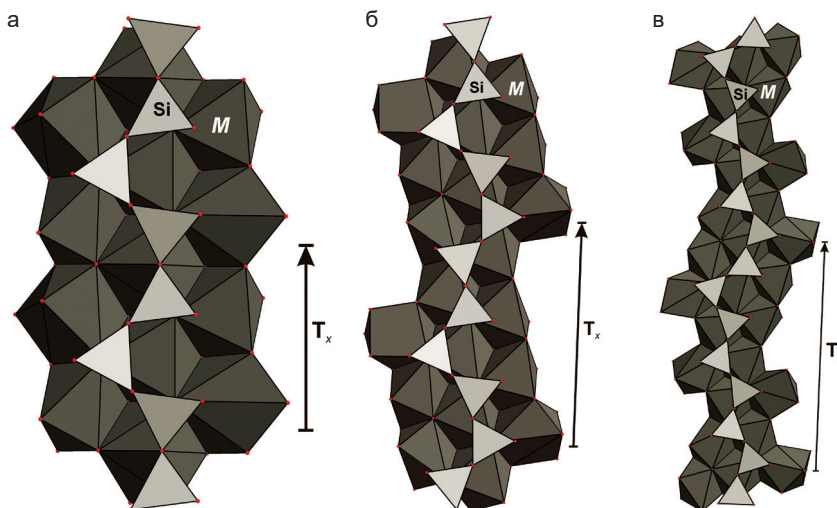


Рис. 1. Гетерополиэдрические ленты из M -катионов с примыкающими к ним цепочками кремнекислородных тетраэдров в кристаллических структурах: бустамита (а), родонита (б) и пироксмангита (в). T_x – период повторяемости, зависящий от значения x

ском барьере – в узкой зоне контакта химически контрастных пород: щелочного базальта и глиноземистых гнейсов.

Два образца с необычным составом (Ca, Mn-содержащий пироксферроит и высокожелезистый Mg-содержащий пироксмангит) изучены методом рентгеноструктурного анализа. Усредненные составы этих образцов укладываются в формулы: $(\text{Fe}_{4.20}\text{Mn}_{1.22}\text{Ca}_{0.74}\text{Mg}_{0.58}\text{Na}_{0.21}\text{Al}_{0.06}\text{Cr}_{0.06})_{\Sigma 7.06}[\text{Si}_{6.98}\text{O}_{21}]$ для пироксферроита и $(\text{Mn}_{2.94}\text{Fe}_{2.52}\text{Mg}_{1.32}\text{Al}_{0.08}\text{Ca}_{0.05})_{\Sigma 6.91}[\text{Si}_{7.03}\text{O}_{21}]$ для пироксмангита.

Отличительной особенностью изученного нами пироксферроита является повышенное содержание примесей Ca и Na, которые наряду с марганцем входят в крупные M1- и M2-семивершинники. Октаэдры M3-M6 заселены преимущественно атомами Fe с примесью Mn. В M7-позиции, центрирующей наименьший по объему пятивершинник, Mg (0.6 атома на независимую часть ячейки) преобладает над Fe и Mn.

В пироксмангите позиции M4, M5 и M6 (близкие по размеру октаэдры) заселены атомами (Fe, Mn) и Mg с преобладанием атомов Fe. Такая же заселенность, как в пироксферроите, у самого маленького полиэдра – M7-пятивершинника. Что касается более крупных полиэдров M1-M3 и самого крупного из них M2-семивершинника, то в них разместился Mn с Fe. Таким образом, анализ распределения катионов по позициям для этих минералов [Щипалкина и др., 2016] указывает на широкий изоморфизм Mn^{2+} , Fe^{2+} и Mg во всех M1-M7 катионных позициях. При этом отмечается предпочтительное вхождение Ca и Na в крупные M1- и M2-семивершинники, а Mg – в наименьший M7-пятивершинник.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета при Президенте РФ по грантам и финансовой поддержке молодых кандидатов наук (грант МК-8033.2016.5).

ЛИТЕРАТУРА

1. Либау Ф. Структурная химия силикатов. М. : Мир, 1988. 412 с.
2. Минералы : справочник. М. : Недра, 1981. Т. 3. Вып. 2. 613 с.
3. Чуканов Н. В., Аксёнов С. М., Расцветаева Р. К. и др. Мендигит $\text{Mn}_2\text{Mn}_2\text{MnCa}(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$ – новый минеральный вид из вулканического района Айфель, Германия // ЗРМО. 2015. Т. 144. № 2. С. 48–60.
4. Аксёнов С. М., Щипалкина Н. В., Расцветаева Р. К. и др. Высокожелезистый бустамит из Брокен Хилла, Австралия: кристаллическая структура и особенности катионного упорядочения // Кристаллография. 2015. № 3. Т. 60. С. 385–390.
5. Shipalkina N. V., Chukanov N. V., Pekov I. V. et al. Ferrorhodonite, $\text{CaMn}_3\text{Fe}[\text{Si}_5\text{O}_{15}]$, a new mineral species from Broken Hill, New South Wales, Australia // Phys. Chem. Mineral. (in press).
6. Щипалкина Н. В., Аксёнов С. М., Чуканов Н. В. и др. Пироксеноиды ряда пироксмангит – пироксферроит из ксенолитов палеовулкана Беллерберг (Айфель, Германия): вариации химического состава и особенности распределения катионов // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 6. С. 892–900.

СОСТАВ И ТЕРМОБАРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФЛЮИДА ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ТРУБ «ЧЕРНЫХ КУРИЛЬЩИКОВ» НА ЮБИЛЕЙНОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

Н. Н. Анкушева^{1,2}, А. С. Целуйко^{1,2}, М. В. Штенберг¹

¹ Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс, ankusheva@mail.ru

² Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Миассе, celuykoa@rambler.ru

Юбилейное месторождение расположено в Бурбайском рудном районе на Южном Урале. Шесть рудных тел линзовидной формы залегают на контакте базальтовой и андезит-риолит-дацитовый толщ и реконструированы как пологие сильно разрушенные сульфидные холмы [Масленников, 2006]. Многочисленные хорошо сохранившиеся фрагменты диффузеров и гидротермальных труб «черных курильщиков» обнаружены в сульфидных брекчиях, залегающих в кровле рудного тела № 2. Осевые каналы труб «черных курильщиков» заполнены кварцем, кальцитом, кварцем + кальцитом, тальком + кальцитом и сульфидами.

Термобарогеохимические исследования кварца и кальцита проведены в микротермокамере TMS-600 (Linkam) с микроскопом Olympus BX-51 (аналитик – Н. Н. Анкушева). Солевой состав растворов во включениях оценивался по температурам эвтектик [Борисенко, 1977]. Концентрации солей в растворах рассчитывались по температурам плавления последних кристаллических фаз [Bodnar, Vityk, 1994].

Методом спектроскопии КР определены газовые фазы флюидных включений в кварце (лаборатория термобарогеохимии ИГМ СО РАН, г. Новосибирск, аналитик – Н. Н. Анкушева) на спектрометре Horiba Lab Ram HR 800 с полупроводниковым детектором. Возбуждение производилось твердотельным лазером (532 нм) мощностью 50 мВт. Оценка молекулярных соотношений газов в пузырьках без учета паров воды проводилась по [Burke, 2001]. Процедуры вычитания фона и сглаживания проведены в программе Origin 8.0.

ИК-спектры кварца регистрировались на ИК Фурье-спектрометре Nexus-870 Thermo Nicolet (аналитик – М. В. Штенберг), условия – 64 скана; диапазон 400–5500 см⁻¹; разрешение – 4 см⁻¹. Расчет содержания молекулярной воды и Al-OH групп производился по коэффициентам из [Kats, 1962; Kronenberg, 1994].

По результатам термобарогеохимии кварца из многоканальной кварц-пирит-халькопиритовой трубы выделены два его типа: кварц-1, ассоциирующий с кальцитом и сульфидами; и более поздний кварц-2. Температуры эвтектики образуют два интервала: –21.0...–22.1 °С (n = 26) и –22.8...–24.0 °С (n = 17), что соответствует солевым системам NaCl-H₂O и NaCl-KCl-H₂O. Соленость растворов включений в кварце-1 составляет 4–6 мас. % NaCl-экв. В кварце-2 значения солености образуют два интервала 1–3

и 4–6 мас. %. Гомогенизация включений происходила в жидкую фазу: для кварца-1 – при 200–230 °С, для кварца-2 – при 100–170 °С.

Включения в кальците из осевого канала кальцит-пирит-сфалерит-халькопиритовой трубы размером 5–15 мкм ориентированы по удлинению зерен. Газовые пузырьки занимают до 10–15 % их объема. T_{эвт} отвечают солевым системам NaCl-H₂O и NaCl-KCl-H₂O (–21.7...–21.8, n = 3 и –22.9...–23.7, n = 9). Температура гомогенизации – 200–220 °С; соленость – 4.5–6 мас. %.

Такие локальные изменения T_{гом} включений могут быть связаны с ростовой зональностью осевого канала трубы: на контакте канала с халькопиритовой стенкой кварц-1 и кальцит более высокотемпературные (T_{гом} = 200–230 °С) с сульфидами; а центр канала заполнен более поздним кварцем-2 (T_{гом} = 120–140 °С).

По данным спектроскопии КР включения в кварце заполнены CH₄ (2917 см⁻¹) с подчиненным количеством N₂ (2331 см⁻¹) (рис. 1, табл. 1). Относительные концентрации N₂ варьируют от 0 до 21 мол. %, CH₄ – от 78 до 100 мол. %. В четырех включениях N₂ преобладает над CH₄ (до 62–82 и 18–38 мол. % соответственно). Повышенные содержания CH₄ отмечаются во флюидах гидротермальных сульфидных полей, ассоциирующих с гипербазитами [Леин, 2000]. Также присутствие CH₄ может быть связано с восстановлением CO₂ [Ху, 2011]. Наличие азота описано во флюидах труб «черных курильщиков» гидротермального

Таблица 1. Состав газов во флюидных включениях в кварце, мол. %

№ п/п	CH ₄	N ₂	Сумма
1	83.4	16.6	100
2	78.7	21.3	100
3	17.2	82.8	100
4	83.5	16.5	100
5	82.2	17.8	100
6	84.1	15.9	100
7	100	0.0	100
8	37.9	62.1	100
9	20.1	79.9	100
10	87.7	12.3	100
11	86.3	13.7	100
12	28.1	71.9	100

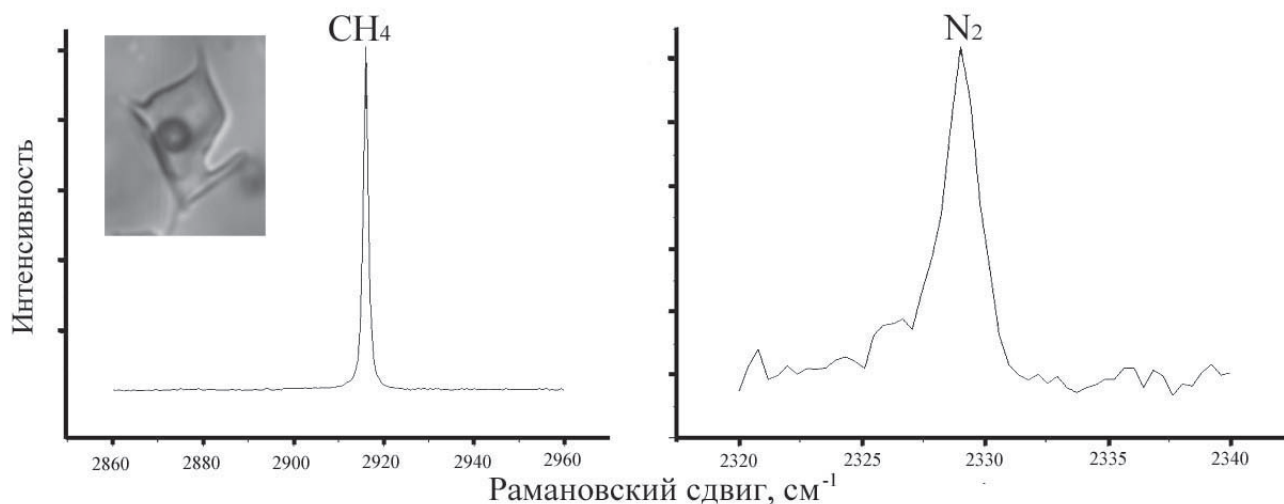


Рис. 1. Типичные спектры КР газового пузырька включения в кварце (обр. Ю6-12-21)

поля ТАГ [Леин, 2000]. Присутствие азота во флюидах золоторудных месторождений связывают с разрушением аммонийсодержащих силикатов вмещающих пород, в которых азот в форме NH_4^+ изоморфно замещает калий [Гибшер, 2011].

Кварц был также проанализирован методом ИК-спектроскопии. На рис. 2А представлен нормированный ИК-спектр поглощения кварца в «водной» области. Полосы в области 3200 см^{-1} (1), 3300 см^{-1} (3) относятся к обертонам колебаний связей Si-O в решетке кварца. Полосы с максимумами 3220 см^{-1} (2) и 3410 см^{-1} (5) связаны с симметричными и антисимметричными валентными колебаниями связей O-H в молекулах воды. Узкая полоса с максимумом 3378 см^{-1} (4) относится к колебаниям Al-OH. Линия 3430 см^{-1} (6), как и полоса 3378 см^{-1} , является следствием резонанса Ферми. Небольшая полоса с максимумом 3469 см^{-1} (7) связана с присутствием водорода в комплексах, подобных Al-OH, но находящихся в ином структурном окружении. Широкая полоса 3610 см^{-1} (8) относится к колебаниям силанольных группировок Si-OH (рис. 2Б). На спектрах не наблюдается полос с максимумом 2340 см^{-1} , что указывает на отсутствие или крайне малое содержание углекислого газа. Для спектров характерно существенное содержание гидроксильных групп, связанных с Al (до 33 ppm) (табл. 2).

Таблица 2. Концентрации воды и групп Al-OH в кварце, ppm

№ обр.	H ₂ O	Al-OH
1	300	27
Ю6-12-2x	380	28
Ю6-12-21	380	33
Ю6-12-20	810	22

С пробой № 1 был проведен низкотемпературный эксперимент. При понижении температуры происходит сужение полос, смещение их в низкочастотную область и увеличение интенсивности. При $-150 \text{ }^\circ\text{C}$ отчетливо видна полоса 3305 см^{-1} , и лучше разре-

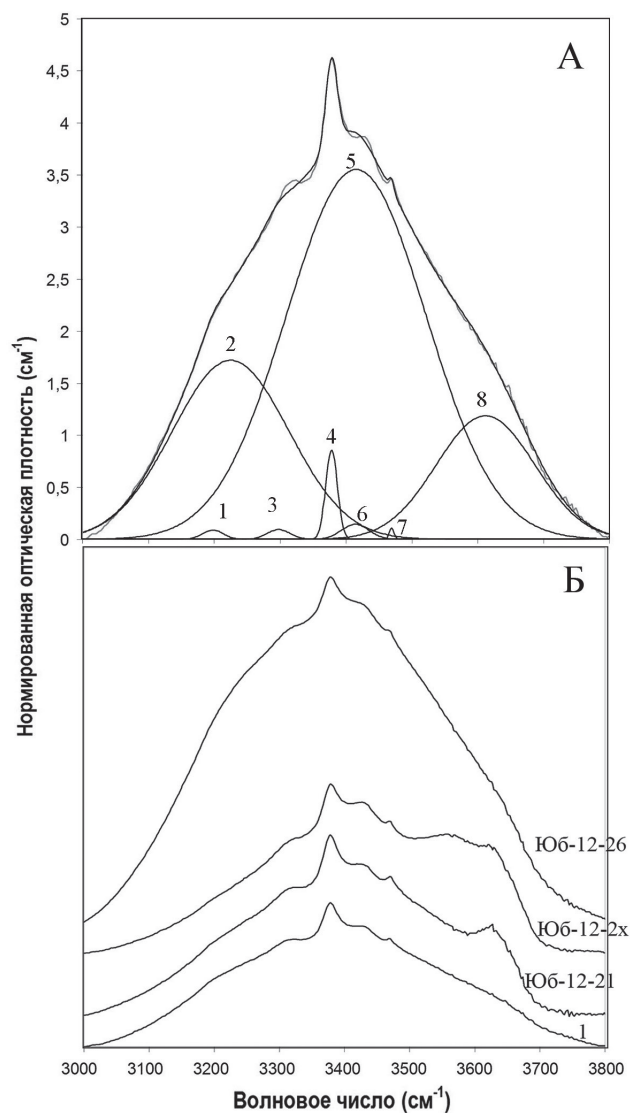


Рис. 2. ИК спектры кварца: А – моделирование спектра суперпозицией гауссовских линий (обр. 1); Б – нормированные ИК спектры кварца (сдвинуты по вертикали)

шается полоса 3429 см^{-1} , относящиеся к колебаниям Al-OH. Полосы, связанные с молекулярной водой, при понижении температуры также смещаются в низкочастотную область, и при -150 °C выделяется максимум 3197 см^{-1} и плечо 3110 см^{-1} , что связано с колебаниями связей O-H в молекулах льда.

Таким образом, кварц и кальцит кристаллизовались из растворов NaCl и NaCl-KCl-H₂O с соленостью 1–6 мас. % NaCl-экв. и температурами гомогенизации включений 120–140 и 200–230 °C. Спектроскопией КР установлено, что минералообразующие растворы содержат CH₄ и N₂ в различных соотношениях. ИК-спектроскопия кварца показала высокое содержание молекулярной воды и связанных с алюминием гидроксильных групп.

***Работа выполнена
при финансовой поддержке проекта
РФФИ № 14-05-00630.***

ЛИТЕРАТУРА

1. Борисенко А. С. Изучение солевого состава растворов газовой-жидких включений в минералах методом криометрии // Геология и геофизика. 1977. № 8. С. 16–28.
2. Гибшер Н. А. Золоторудное месторождение Герфед: характеристика флюидов и РТ-условия образования кварцевых жил (Енисейский край, Россия) // Геология и геофизика. 2011. Т. 52. № 11. С. 1851–1867.
3. Леин А. Ю. Новый тип гидротермальных растворов, обогащенных водородом и метаном в рифтовой зоне срединно-атлантического хребта // Доклады АН. 2000. Т. 375. № 3. С. 380–383.
4. Масленников В. В. Литогенез и колчеданообразование. Миасс : ИМин УрО РАН, 2006. 384 с.
5. Bodnar M. O., Vityk R. J. Interpretation of microthermometric data for H₂O-NaCl fluid inclusions // Fluid inclusions in minerals: methods and applications. Pontignana-Siena, 1994. P. 117–130.
6. Burke E. A. J. Raman microspectrometry of fluid inclusions // Lithos. 2001. Vol. 55. № 1. P. 139–158.
7. Kats A. Hydrogen in Alpha-quartz // Philips Res. Repts. 1962. Vol. 17. P. 133–195.
8. Kronenberg A. K. Hydrogen speciation and chemical weakening of quartz // Rev. Mineral. 1994. Vol. 29. P. 123–176.
9. Xu J. Carbonic fluid overprints in volcanogenic massive sulfide deposits: examples from The Kelan volcanosedimentary basin, Altai, China // Econ. Geol. 2011. 2015. Vol. 106. P. 145–158.

СКАРНОВЫЕ ПОРОДЫ ТАРАТАШСКОГО МЕТАМОРФИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА**Е. С. Артамонова, А. В. Бобров**

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, г. Москва, ms.artamonova@list.ru

В настоящей работе приведены результаты минералого-петрографического изучения известковых скарнов метаморфических породах Тараташской серии, подвергшихся интенсивной гранитизации.

Главная цель настоящей работы – установление минералого-петрографических особенностей, выявление зональности скарнов в амфибол-пироксен-плагиоклазовых кристаллосланцах Тараташской серии.

Карьер Радостный расположен на западе центральной части Тараташского комплекса. Он имеет субширотное простирание и расположен в 22 км от поселка Магнитка, где ведется промышленная разработка руд железистых кварцитов. Северная стенка представлена чередованием метабазитов – пироксен-плагиоклазовые сланцы и двупироксен-амфибол-плагиоклазовые сланцы, прорванные дайками долеритов. Южная стена сложена метапелитами – кварц-гранат-биотитовыми сланцами, гранат-биотитовыми сланцами и гиперстен-биотитовыми плагиогнейсами, которые также прорваны дайками долеритов. Среди сланцев и гнейсов присутствуют пара- и ортопороды. Дайки долеритов также возникли в разное время: 1,65 млрд лет назад – толеитовые и глиноземистые долериты с большим количеством крупных вкрапленников плагиоклаза; 1,25–1,15 млрд лет назад – толеитовые долериты с ромбическим пироксеном и оливином с высоким содержанием кварц-микроклиновых микропегматитовых участков; 0,67–0,42 млрд лет назад – эссексит-диабазы [Магматические..., 2010].

На месторождении Радостное было выявлено 30 рудных тел. Они приурочены к зонам северо-восточного простирания. Эти рудные тела имеют субвертикальную форму. В них наблюдается четкая зональность от центра: магнетитовые кварциты – магнетитовые ортопироксениты – безмагнетитовые железистые ортопироксениты – магнезиальные ортопироксениты и форстерит-энстатитовые породы.

Известковые скарны были обнаружены в виде слабдеформированной линзы в амфибол-пироксен-плагиоклазовых кристаллосланцах Тараташского комплекса. Мощность линзы – около 10 см. В ее пределах выделяются отдельные зоны, различающиеся по цвету и минеральному составу. Ниже приводится сводное петрографическое описание изученного образца, для разных частей которого был изготовлен петрографический шлиф.

Меланократовая зона представлена метаморфической породой Тараташской серии – амфибол-пироксен-плагиоклазовым кристаллосланцем. Тексту-

ра породы сланцеватая, структура нематобластовая. В ее состав входят: клинопироксен, близкий по составу к авгиту (20 %), амфибол – роговая обманка (50 %) и сосюритизированный плагиоклаз (30 %). Местами в сосюритовом агрегате встречаются относительно крупные кристаллы эпидота.

Клинопироксен имеет субидiomорфные, призматические зерна размером от 0,6 до 2,4 мм. Минерал бесцветный, с высоким рельефом и совершенной спайностью в двух направлениях. Максимальная интерференционная окраска – красная II порядка, $ng-nr = 0,030$. Минерал имеет косое погасание с углом 30 градусов и положительное удлинение. Пироксен двуосный, угол $2V = 60$, оптический знак положительный.

Роговая обманка имеет также субидiomорфные, удлиненно-призматические зерна, зеленый цвет, плеохроирует до бледно-коричневого цвета. Минерал с совершенной спайностью в двух направлениях под углом 56 градусов, имеет средний рельеф, косое погасание (10–20 градусов), положительное удлинение. Максимальная интерференционная окраска – желтая I порядка. Минерал двуосный с отрицательным оптическим знаком, $2V = 70$. В качестве второстепенных минералов в этой зоне установлены гиперстен и биотит.

Биотит имеет субидiomорфные, удлиненно-таблитчатые зерна светло-коричневого цвета, плеохроирует в коричневых тонах. Минерал со средним положительным рельефом, прямым погасанием. Максимальная интерференционная окраска – синяя III порядка, спайность весьма совершенная в 1 направлении. Цвет по Ng – темно-коричневый, по Nr – светло-коричневый из чего следует прямая схема абсорбции: $Ng > Nr$. Минерал двуосный с отрицательным оптическим знаком.

Ортопироксен-гиперстен имеет ксеноморфные зерна, бледно-розовый с плеохроизмом до бледно-зеленого цвета, с высоким рельефом с положительным удлинением, прямым погасанием, двуосный с отрицательным оптическим знаком.

Таким образом, описанная выше минеральная ассоциация соответствует породе, регионально метаморфизованной в гранулитовой фации – амфибол-пироксен-плагиоклазовый кристаллосланец.

Мезократовая (собственно скарновая) часть образца делится на несколько зон. В зоне 1 – клинопироксен, аналогичный минералу в амфибол-пироксен-плагиоклазовом кристаллосланце, амфибол

актинолит-тремолитового ряда и эпидот. Амфибол актинолит-тремолитового ряда имеет тот же рельеф, спайность, погасание, удлинение и оптический знак, что и роговая обманка. Однако он обладает бледно-зеленым цветом, плеохроирует до бесцветного. Эпидот имеет ксеноморфные зерна, бесцветный, с высоким рельефом, с отрицательным удлинением. Спайность не видна, а интерференционная окраска – аномальная, чернильная, что типично для клиноцоизита. Минерал двусосный, отрицательный. В зоне 2 – клинопироксен – авгит, замещающийся салитом и эпидот, предположительно развивающийся по основному плагиоклазу. В зоне 3 – клинопироксен – салит, кальцит, кварц, гранат – гроссуляр-андрадитового ряда.

Клинопироксен имеет аналогичные свойства с пироксенами в предыдущих зонах.

Кальцит имеет ксеноморфные зерна со средним рельефом. Минерал бесцветный, спайность в двух направлениях. Максимальная интерференционная окраска – синяя III порядка, а погасание искристое. Минерал одноосный, с отрицательным оптическим знаком. Также он обладает свойством псевдоабсорбции.

У кварца ксеноморфные зерна, он бесцветный. Минерал с низким положительным рельефом, блоковым погасанием. Максимальная интерференционная окраска – белая I порядка. Минерал одноосный, положительный.

Гранат имеет субидiomорфные, изометричные зерна. Минерал бесцветный, с высоким рельефом. Наблюдается слабая анизотропия, что выражается в появлении темно-серой аномальной интерференционной окраски, неоднородно распределенной в пределах зерен.

В центральной зоне наблюдаем гранат светло-розовой окраски, образующий относительно крупные зерна до 1 мм. В отличие от граната из зоны 2 он полностью изотропен. По периферии мономинеральной гранатовой зоны присутствует оторочка, состоящая из клинопироксена (салит) и амфибола (актинолит-тремолит). Свойства данных минералов те же, что и в предыдущих зонах.

Ниже нее наблюдается симметричное повторение зон вплоть до меланократового амфибол-пироксен-плагиоклазового кристаллосланца.

В некоторых зонах были обнаружены рудные минералы – сфалерит и галенит. Также встречается в небольших количествах апатит и алланит.

Пироксены в данной породе можно разделить согласно диаграмме на три типа: близкие по составу к авгиту – метаморфические пироксены, салиты – скарновые (диопсид-геденбергитовый ряд) и ортопироксены (также входящие в состав метаморфической породы гиперстен, присутствует в очень малом количестве).

Первые в составе имеют CaO (21,79–22,72 мас. %), MgO (13,52–15,08 мас. %), FeO (7,61–8,76 мас. %). Также присутствуют незначительные примеси MnO (0,49–0,77 мас. %), Al₂O₃ (1,37–1,97 мас. %), и Na₂O

(0,32–0,43 мас. %) и в совсем малых количествах TiO₂ (0,00–0,13 мас. %). Они присутствуют в 1-й и 2-й зонах породы и начинают замещаться вторым типом пироксенов (салит) в 3-й зоне.

Ортопироксены – по составу относятся к гиперстену. В его составе практически отсутствует CaO (0,62–0,63 мас. %). Еще присутствует FeO (21,8 мас. %) и MgO (22,29–22,48 мас. %) с примесью MnO (1,5 мас. %). Салиты по составу относятся к диопсид-геденбергитовому ряду. В их составе сильно варьируется количество FeO (3,76–16,66 мас. %) и MgO (7,04–15,50 мас. %). Также присутствует CaO (23,29–24,78 мас. %) и незначительные примеси MnO (0,74–6,46 мас. %) и Al₂O₃ (0,00–1,08 мас. %). Они замещают авгиты, начиная с зоны 3.

Амфиболы делятся в породе на два типа – роговые обманки и минералы актинолит-тремолитового ряда.

Роговые обманки присутствуют только в зоне 1. В их составе CaO (11,5 мас. %), FeO 45,62 %, Al₂O₃ (10,4 мас. %). Также есть примеси TiO₂ (0,6–1,46 мас. %), Na₂O (1,01–1,25 мас. %) и K₂O (0,88–1,31 мас. %).

Амфиболы актинолит-тремолитового ряда присутствуют, начиная с зоны 2 и далее. В их составе CaO (13,17 мас. %), FeO 35,70 %, а также примеси Al₂O₃ (0,62–3,3 мас. %) и MnO (0,22–1,32 мас. %).

Эпидот присутствует практически во всех зонах. В нем сильно меняются количество FeO (0,26–14,2 мас. %) и Al₂O₃ (23,05–33,62 мас. %). Еще присутствует CaO (23,72 мас. %) и есть примеси MnO (0,00–0,82 мас. %).

Первый тип граната имеет состав гроссуляра. В нем CaO (35,62 мас. %), FeO (31,30 мас. %), Al₂O₃ (22,29 мас. %). Еще есть примеси MnO (0,75 мас. %) и TiO₂ (0,12 мас. %).

Второй тип имеет состав андрадита. В нем CaO (32,02 мас. %), FeO (31,30 мас. %), Al₂O₃ (0,00 мас. %). Еще есть примеси MnO (0,75 мас. %) и TiO₂ (0,12 мас. %).

Третий тип имеет промежуточный состав между гроссуляром и андрадитом. В нем CaO (33,69 мас. %), FeO (16,94 мас. %), Al₂O₃ (10,61 мас. %). В составе присутствуют примеси MnO (0,75 мас. %) и TiO₂ (0,12 мас. %).

Биотит находится в меланократовой части породы и в зоне 4 и имеет примеси TiO₂ (2,68–3,05 мас. %), MnO (0,1–0,28 мас. %) и Cr₂O₃ (0,28–0,35 мас. %).

По результатам описания шлифов и химического анализа основных минералов известковых скарнов метаморфических пород Тараташской серии можно сделать следующие выводы. Для данных скарнов характерна зональность, из чего следует, что это биометасоматические-диффузионные скарны. В диффузионных скарнах компоненты, вынесенные из первичной карбонатной породы, откладываются рядом. В данной породе сохранились остатки карбонатной породы.

Выделенные зоны: 1 – авгит, роговая обманка, сосюритизированный плагиоклаз; 2 – авгит, актинолит-тремолит, эпидот; 3 – авгит, салит, эпидот;

4 – салит, кварц, кальцит, гроссуляр-андрадит; 5 – андадит-гроссуляр, актинолит-тремолит, салит; 6 – салит, кварц, кальцит, гроссуляр-андрадит, гиперстен, биотит.

Между центральной и соседними с ней зонами наблюдаются резкие изменения составов граната, благодаря которым можно определить границу между алюмосиликатной и карбонатной породами.

В настоящей работе были установлены минерало-петрографические особенности и выявлена зональность скарнов в амфибол-пироксен-плагноклазовых кристаллосланцах Тараташской серии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Граменицкий Е. Н. Петрология метасоматических пород. М. : Недра, 2012. 221 с.
2. Магматические и метаморфические комплексы Южного Урала. М. : Недра, 2010. 178 с.
3. Маракушев А. А., Бобров А. В. Петрология. I. Основы кристаллооптики и породообразующие минералы. М. : Научный мир, 2000. 316 с.

НОВЫЙ $Cs_3Al_2P_3O_{12}$ АЛЮМОФОСФАТ: СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУР СЕМЕЙСТВА

В. И. Белик, Л. В. Шванская

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, г. Москва, vladislava.belik@mail.ru

Алюмофосфаты принадлежат к одному из самых многочисленных и структурно разнообразных классов соединений, представители которого обладают широким спектром важных в прикладном значении свойств: каталитических, сорбционных, ионнопроводящих и др. В частности, алюмофосфаты щелочных металлов могут рассматриваться как перспективные матрицы для захоронения радиоактивных отходов. Среди известных на сегодня алюмофосфатов семейства $A_3Al_2P_3O_{12}$ структурно изученными являются представители с катионами металлов $A = K, Rb, Tl$, синтезированные методами твердофазного или раствор-расплавного синтезов [Devi et al., 2000]; а также соединения с органическими молекулами $A = C_4N_3H_{16}$ [Wei et al., 1999], NH_4 [Eloisa Medina et al., 2004; Cooper et al., 2004], $(C_4N_2H_{12}) \cdot H_2O$ [Tong et al., 2012], полученные в сольвотермальных, ионнотермальных и гидротермальных условиях соответственно. Структура натриевого аналога не изучена, попытки получения цезиевого представителя семейства не увенчались успехом. Данная работа посвящена кристаллохимическому исследованию нового алюмофосфата цезия $Cs_3Al_2P_3O_{12}$ и установлению структурных взаимосвязей среди представителей $A_3Al_2P_3O_{12}$ семейства.

Прозрачные, бесцветные кристаллы новой фазы были получены методом высокотемпературной кристаллизации в системе Cs-Al-P-O при температуре 850 °C; при стехиометрическом мольном соотношении компонентов $CsH_2PO_4:Al_2O_3$. Полуколичественный рентгеноспектральный анализ (Jeol JSM-6480LV, INCA 350) подтвердил наличие в составе полученных кристаллов атомов Cs, Al, P и O. Экспериментальный набор интенсивностей дифракционных отражений получен на дифрактометре Xcalibur-S-CCD. Соединение $Cs_3Al_2P_3O_{12}$ кристаллизуется в ромбической сингонии, пр. гр. $Pnma$, параметры элементарной ячейки $a = 9.7675(2) \text{ \AA}$, $b = 17.7537(3) \text{ \AA}$, $c = 8.1063(2) \text{ \AA}$, $V = 1405.71(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$. Модель кристаллической структуры и ее последующее уточнение ($R1 = 3.4$) выполнены с помощью программ SIR92 [Altomare et al., 1994] и SHELX-2015 [Sheldrick, 2015] соответственно в рамках программного пакета Wingx32 [Farrugia, 2012].

Независимый фрагмент кристаллической структуры изученного соединения включает два PO_4 и один AlO_4 тетраэдра. Фосфорные тетраэдры сильно искажены и характеризуются P–O расстояниями, варьирующими в пределах $1.475(7) - 1.580(4) \text{ \AA}$ со

средними значениями 1.529 и 1.527 \AA для P1 и P2 соответственно. Наименьшие значения расстояний соответствуют связям фосфора с «висячими» атомами кислорода (т. е. не связанными с другими атомами в структуре). Атомы алюминия в тетраэдрическом окружении характеризуются расстояниями, варьирующими от $1.689(4)$ до $1.756(4) \text{ \AA}$. Тетраэдры фосфора и алюминия, связанные общими вершинами, объединяются в паракаркас смешанного типа, описываемый формулой $[Al_2(PO_4)_3]^{3-}$. Отрицательный заряд паракаркаса компенсируется атомами цезия, располагающимися в его пустотах. Паракаркас содержит открытые каналы, ограниченные 8- и 12-членными кольцами вдоль $[010]$, $[001]$ и $[100]$ направлений соответственно. Атомы цезия занимают две кристаллографически независимые позиции. Cs1 координирован девятью атомами кислорода на расстояниях $2.912(3) - 3.577(4) \text{ \AA}$. Позиция «Cs2» расщеплена на три Cs2, Cs2' and Cs2'', с уточненной заселенностью $0.855(8):0.081(4):0.064(7)$. Cs2 и Cs2'' имеют в ближайшем окружении по 8 атомов кислорода на расстояниях $2.830(5) - 3.687(7) \text{ \AA}$, атом Cs2' координирован шестью атомами кислорода на расстояниях $2.830(5) - 3.480(11) \text{ \AA}$.

Кристаллохимический анализ изученных на сегодня представителей семейства $A_3Al_2P_3O_{12}$ (где $A = K, Rb, Cs, Tl$, $[C_4N_3H_{16}]$ и $[NH_4]$) (табл. 1) показал, что их алюмофосфатные анионные каркасы могут быть описаны как состоящие из топологически одинаковых слоев, чередующихся вдоль оси a их кристаллических структур. Эти слои состоят из поочередно связанных вершинами PO_4 тетраэдров и AlO_4/AlO_5

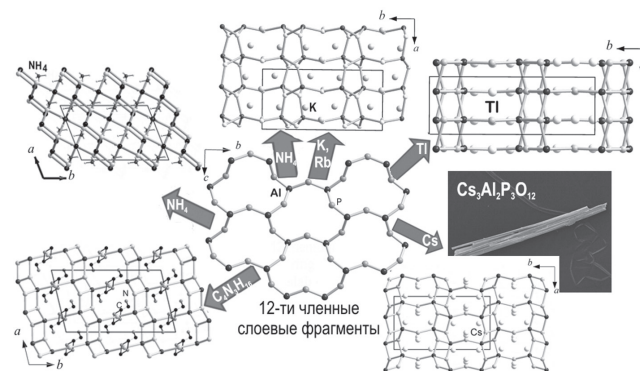


Рис. 1. Схема образования каркасных структур соединений семейства $A_3Al_2P_3O_{12}$ как результат конденсации топологически идентичных алюмофосфатных слоевых фрагментов из 12-членных колец

Таблица 1. Кристаллографические характеристики $A_3Al_2P_3O_{12}$ соединений ($Z = 4$), трехмерные каркасы которых состоят из топологически идентичных 12-членных алюмофосфатных слоев

Соединение	Параметры элементарной ячейки, Å, углы°			Пр. гр.	Ссылка
	a	b	c	V (Å ³)	
$[C_4N_3H_{16}]Al_2P_3O_{12}$ (AIPO-DETA)	10.252(3)	17.669(4) $\alpha = 103.42(3)$	8.537(2)	B2/b11* 1504.19	Wei et al., 1999
$(NH_4)_3Al_2P_3O_{12}$ (SIZ-2)	8.614(5)	17.109(5)	9.065(5)	P2 ₁ cn* 1336.0(11)	Eloisa Medina et al., 2004
$(NH_4)_3Al_2P_3O_{12}$	8.8627(19)	13.261(3) $\gamma = 111.41(0)$	10.255(2)	A112/a* 1122.10(181)	Cooper et. al., 2004
$K_3Al_2P_3O_{12}$	8.458(3),	16.947(2)	8.685(2)	P2 ₁ cn* 1244.9(5)	Devi et al., 2000
$Rb_3Al_2P_3O_{12}$	8.6270(6)	b = 17.164(2)	8.8140(14)	Ccm2 ₁ * 1305.2(3)	Devi et al., 2000
$Cs_3Al_2P_3O_{12}$	9.7675(2),	17.7537(3)	8.1063(2)	Pnma 1405.71(5)	наша работа
$Tl_3Al_2P_3O_{12}$	6.148(2)	17.787(5)	10.396(3)	Pn2 ₁ a* 1136.8(5)	Devi et al., 2000

Примечание: * приведено в соответствии с установкой, принятой для кристаллической структуры соединения $Cs_3Al_2P_3O_{12}$.

(для $A = Tl$ и $[NH_4]$) полиэдров, образующих 12-членные кольца. В зависимости от сортности катиона A наблюдаются различные способы сочленения 12-членных алюмофосфатных слоев в 3D-каркас, что приводит к образованию оригинальных структурных типов (исключая случай $(NH_4)_3Al_2P_3O_{12}$ (SIZ-2) и $K_3Al_2P_3O_{12}$ соединений, кристаллические структуры которых изотипны) (рис. 1). Обнаруженная топологическая близость кристаллических структур фаз, полученных разными методами, подтверждает структурообразующую роль щелочных катионов в условиях высокотемпературного синтеза, аналогичную роли органических молекул как структурообразующего агента при низких температурах в ионно-, сольво- и гидротермальных условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Devi R. N., Vidyasagar K. Inorg. Chem. 2000. 39. P. 2391–2396.
2. Wei B., Zhu G., Yu J., Qiu Sh., Xiao F., Terasaki O. Chem. Mater. 1999. 11. P. 3417–3419.
3. Eloisa Medina M., Iglesias M., Gutierrez-Puebla E., Monge A. J. Mater. Chem. 14. 2004. P. 845–850.
4. Cooper E. R., Andrews C. D., Wheatley P. S., Webb P. B., Wormald P., Morris R. E. Nature. 2004. 430. P. 1012–1016.
5. Tong X., Huang P., Lu H., Yan W., Yu J., Xu R. Inorg. Chem. Commun. 2012. 22. P. 167–169.
6. Altomare A., Cascarano G., Giacovazzo C., Guagliardi A., Burla M. C., Polidori G., Camalli M. J. Appl. Cryst. 1994. 27. P. 435–435.
7. Sheldrick G. M. Acta Crystallogr. 2015. C71. P. 3–8.
8. Farrugia L. J. J. Appl. Cryst. 2012. 45. P. 849–854.

УНИКАЛЬНЫЙ КСЕНОЛИТ В МЕТЕОРИТЕ ЧЕЛЯБИНСК LL5

С. В. Берзин, С. Ю. Степанов

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

Ксенолиты и различного рода включения на протяжении долгого времени известны в каменных метеоритах, в том числе в обыкновенных хондритах [Bischoff et al., 2006, Briani 2012 и др.]. Изучение ксенолитов в хондритах помогает получить дополнительную информацию о процессах и событиях, происходивших в ранней Солнечной системе.

В метеорите Челябинск нами был установлен уникальный ксенолит, сложенный неклассифицированным хондритом. Минеральный состав и строение метеорита Челябинск описаны во многих литературных источниках [Берзин и др., 2013; Коротеев и др., 2013; Богомолов и др., 2013 и др.]. Ксенолит расположен на границе светло-серого хондрита (так называемой светлой литологии) и мощного расплавленного прожилка с находящимися внутри него фрагментами черного хондрита (черной литологии). Ксенолит имеет близкую к овальной форму, его размер на срезе составляет 6×10 мм.

В отличие от окружающего хондрита ксенолит содержит исключительно оливковые хондры с колосниковой или «червеобразной» структурой и практически не содержит металл и сульфиды (рис. 1). Внешняя часть колосниковых хондр сложена монокристаллами оливина, образующими, по сути, полые скелетные коробчатые кристаллы. Во внутренней части всех хондр наблюдается кислое плагиоклазовое стекло с микрокристаллами клинопироксена или оливина, очень редко ортопироксена. Некоторые хондры не имеют округлую форму, их очертания схожи с идиоморфными короткопризматическими кристаллами оливина (рис. 1а). Многие хондры деформированные, «смятые», однако характеризуются одинаковым угасанием оливина на всей плоскости среза. В ксенолите присутствуют идиоморфные зерна оливина, практически не содержащие внутри стекло, которые, однако, могут оказаться срезом краевой части колосниковых хондр. На имеющемся срезе доля хондр в ксенолите (включая «смятые» и деформированные) не превышает 35 %. В ксенолите нет матрицы в привычном смысле этого слова. Пространство между хондрами очень схоже по строению с самими хондрами и заполнено зернами оливина удлиненной, округлой формы, реже явно обломочного генезиса. Интерстиции между такими зернами оливина заполнены плагиоклазовым стеклом с микрокристаллами клинопироксена (рис. 1б). Ксенолит окружен по периферии практически непрерывной ортопироксеновой каймой мощностью 100–200 мкм (рис. 1а). Составы

оливина, клинопироксена и хромовой шпинели в ксенолите близки к таковым во вмещающем метеорите Челябинск.

Помимо морфологического сходства при исследовании на электронном микроскопе при помощи ЭДС-спектров нами был выявлен очень близкий химический состав у различных хондр и в пространстве между ними в пределах всего ксенолита. В то время как вмещающий хондрит Челябинск характеризуется большим разбросом составов находящихся в нем хондр и матрицы.

При изучении полированного шлифа с ксенолитом методом рентгено-флуоресцентного анализа было установлено, что ксенолит по сравнению с матрицей светло-серого хондрита характеризуется повышенным содержанием Са, Р, пониженным содержанием S, Ti, в нем незначительно понижено содержание Si и Ni и незначительно повышено содержание Al, Mg, Fe.

Таким образом, ксенолит является неклассифицированным хондритом, имеющим необычную для обыкновенных хондритов структуру и отличный химический состав от вмещающего метеорита Челябинск. Судя по практически полному отсутствию металла и троилита, формирование ксенолита происходило даже в более окисленной обстановке, чем вещества LL-хондритов.

Учитывая изложенные особенности строения ксенолита, наиболее логично было бы предположить его формирование за счет горячей аккреции не раскристаллизовавшихся до конца оливковых хондр одного типа и близкого состава. Большая часть хондр на момент аккреции состояли из кристаллов оливина и остаточного расплава (в их внутренних частях). Разная скорость соударения обеспечила наличие как целых хондр, так и деформированных, остаточный расплав из центра которых «вытек». Хондры, сталкивающиеся с наибольшими скоростями, раскололись на мелкие обломочные зерна оливина, «плавающие» в остаточном расплаве. Не исключено, что некоторые хондры на момент аккреции были полностью расплавленными. В ходе дальнейшего остывания за счет остаточного расплава произошла регенерация некоторых обломков оливина и оливиновой оболочки колосниковых хондр, за счет чего и первые, и вторые приобрели видимый идиоморфизм (рис. 1). Некоторые хондры срослись в результате регенерации (рис. 1). Также из остаточного расплава произошло выделение микрокристов клинопироксена, как вну-

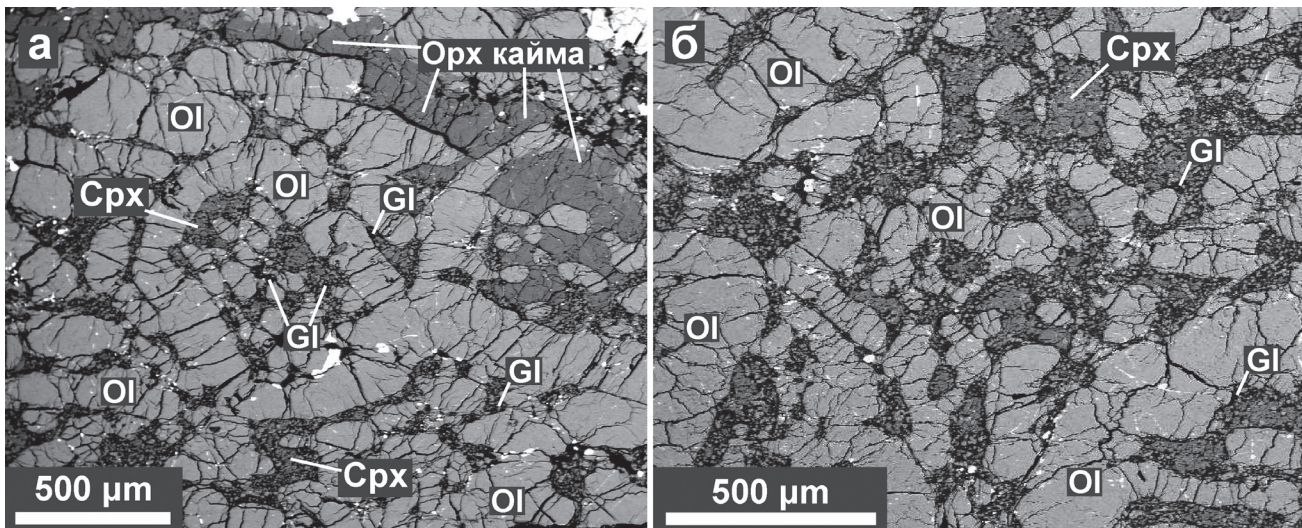


Рис. 1. Строение ксенолита в метеорите Челябинск. Изображение в отраженных электронах (BSE): а – ортопироксеновая кайма по периметру ксенолита и сросшиеся оливиновые колосниковые хондры с видимым идиоморфизмом кристаллов оливина; б – строение пространства между хондрами в ксенолите

три хондр, так и в пространстве между хондрами. Последнее в совокупности с одинаковым составом минералов в пределах ксенолита свидетельствует о том, что эта кристаллизация вероятнее всего происходила в равновесных условиях после аккреции в единое тело.

В качестве альтернативной гипотезы также можно было бы рассмотреть образование вещества ксенолита за счет кристаллизации полых скелетных кристаллов оливина и микрокристов клинопироксена из расплава, находящегося в некоем резервуаре. Однако такие полые кристаллы форстерита пока не известны в природных объектах и не были получены в ходе экспериментов, не говоря уже про округлые хондры с «червеобразной» структурой. Так, в расплавных прожилках метеоритов и в земных пикробазальтах оливин образует обычные короткопризматические кристаллы, в коматитах и некоторых металлургических шлаках – игольчатые скелетные кристаллы (структура спинифекс). Также данная гипотеза не объясняет большое количество деформированных скелетных кристаллов оливина, которые согласно первой рассматриваемой нами гипотезе являются оливиновыми оболочками до конца не раскристаллизовавшихся хондр, деформированными в соударении.

Согласно наиболее общепринятым представлениям формирование железо-магнезиальных хондр происходило в результате остывания округлых капель расплава, находящихся в невесомости, хотя при этом нет единого мнения о механизмах появления таких расплавных капель [Lauretta et al., 2006; Jones, 2012 и др.]. В дополнении к этому многими исследователями подчеркивается, что валовый состав хондр зачастую отличается от валового состава матрицы метеоритов [Grossman, 1996; Lauretta et al., 2006 и др.], что в совокупности с данными об изотопном составе кислорода позволяет говорить о существовавших некогда различных хондровых резервуарах [Clayton, 2003; Jones, 2012 и др.]. Принятие гипотезы

формирования ксенолита в результате горячей аккреции неостывших хондр означает, что его образование должно было происходить в обособленном месте протосолнечной небулы, по сути, являющемся таким хондровым резервуаром, в котором одновременно находилось множество недавно образовавшихся хондр и отсутствовало типичное вещество хондритовой матрицы. Кроме того, аккреция в горячем состоянии должна была происходить в весьма сжатые сроки в связи с достаточно быстрым остыванием хондр, что подчеркивается в работах [Hubbard, 2015 и др.].

Тонкая ортопироксеновая кайма ксенолита по морфологии очень похожа на реакционно-метасоматическую, однако разница между составами ксенолита и вмещающего хондрита Челябинск не настолько велика, чтобы привести к формированию такой каймы. Вероятнее всего она является следствием неких процессов, проходивших с ксенолитом после его отделения от первоначального родительского тела до момента аккреции на родительское тело метеорита Челябинск. Вероятнее всего на этом промежутке времени происходило некое взаимодействие с газом или пылевыми частицами небулы или интенсивное космическое выветривание поверхности ксенолита. Впоследствии в ходе теплового метаморфизма в недрах родительского тела метеорита Челябинск корка ксенолита могла перекристаллизоваться в ортопироксеновую кайму.

Авторы благодарны старшему научному сотруднику лаборатории физических и химических методов исследования ИГГ УрО РАН Н. П. Горбуновой за проведение сравнительных исследований рентгенофлуоресцентных спектров областей шлифа метеорита Челябинск. Авторы признательны С. В. Колесниченко за предоставленные образцы метеорита Челябинск.

Исследования проводятся при поддержке РФФИ (проекты № 14-05-00464-а, № 17-05-00297-а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Берзин С. В., Ерохин Ю. В., Иванов К. С., Хиллер В. В. Особенности минерального и геохимического состава метеорита Челябинск // Литосфера. 2013. № 3. С. 89–105.
2. Богомолов Е. С., Скублов С. Г., Марин Ю. Б., Степанов С. Ю., Антонов А. В., Галанкина О. Л. Sm–Nd возраст и геохимия минералов метеорита Челябинск // Доклады Академии наук. 2013. Т. 452. № 5. С. 548–553.
3. Коротеев В. А., Берзин С. В., Ерохин Ю. В., Иванов К. С., Хиллер В. В. Состав и строение метеорита «Челябинск» // Доклады Академии наук. 2013. Т. 451. № 4. С. 446–450.
4. Bischoff A., Scott E. R. D., Metzler K., Goodrich C. A. Nature and Origins of Meteoritic Breccias // Meteorites and the Early Solar System II. Tucson : Univ. of Arizona Press, 2006. P. 679–712.
5. Brierley G., Gounelle M., Bourot-Denis M., Zolensky M. E. Xenoliths and microxenoliths in H chondrites: sampling the zodiacal cloud in the asteroid Main Belt // Meteoritics & Planetary Science. 2012. Vol. 47. № 5. P. 880–902.
6. Clayton R. N. Oxygen isotopes in meteorites // Meteorites, comets and planets. Treatise on Geochemistry. Oxford : Elsevier, 2003. Vol. 1. P. 129–142.
7. Grossman J. N. Chemical fractionations of chondrites: signatures of events before chondrule formation // Chondrules and the Protoplanetary Disk. N. Y. : Cambridge Univ., 1996. P. 243–256.
8. Hubbard A. Compound chondrules fused cold // Icarus. 2015. Vol. 254. P. 56–61.
9. Jones R. H. Petrographic constraints on the diversity of chondrule reservoirs in the protoplanetary disk // Meteoritics & Planetary Science. 2012. Vol. 47. № 7. P. 1176–1190.
10. Laubert D. S., Nagahara H., Alexander C. M. O'D. Petrology and origin of ferromagnesian silicate chondrules // Meteorites and the Early Solar System II. Tucson : Univ. of Arizona Press, 2006. P. 431–459.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕТРАТЭНИТА В ПАЛЛАСИТЕ СЕЙМЧАН

Е. В. Брусницына, Р. Ф. Муфтахетдинова, М. Г. Минин, В. И. Гроховский

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
г. Екатеринбург, jeka_bru@list.ru

Тетратэнит – минерал, формирующийся в результате упорядочения атомов Fe и Ni (структура $L1_0$, тип AuCu), встречается преимущественно в метеоритном веществе. Минерал был зарегистрирован в 1979 г. после находки в железных метеоритах [Albertsen, 1978] и более детально исследовался в работе [Clarke, 1980]. Тетратэнит образуется из тэнита (ГЦК, A1) в результате чрезвычайно медленного охлаждения порядка 10^9 /млн лет [Yang, 1996]. Поэтому синтез и исследования данного соединения значительно усложнены. До сих пор о формировании структуры $L1_0$ FeNi в лабораторных условиях сообщалось только в образцах, подвергнутых облучению высокоэнергетическими нейтронами и электронами [Neel, 1964], и недавно в тонких пленках [Kojima, 2014]. Основным источником материала для исследования тетратэнита служат метеориты, в которых за миллионы лет успевают пройти процессы упорядочения.

В метеоритном веществе наблюдается несколько типов тетратэнита [Clarke, 1980]:

массивный тетратэнит. Представляет собой отдельные зерна в ассоциации с камаситом, троилитом и силикатами. Размер составляет порядка 5–50 мкм и может достигать 400 мкм. Встречается в хондритах и мезосидеритах;

тетратэнит в виде каемки шириной 1–20 мкм в зональных частицах тэнита. Образуется между облачной зоной и камаситом. Наблюдается во всех типах метеоритов;

наноразмерные частицы в облачной зоне.

Высокий интерес к исследованию тетратэнита в настоящее время обусловлен его хорошими магнитными свойствами [Neel, 1964; Lewis, 2014]. Однако определение механических характеристик минерала не выполнено. В одной из первых работ по исследованию тетратэнита [Clarke, 1980] методом Виккерса с нагрузкой 25 г была измерена твердость зерна тетратэнита в мезосидерите Estherville, которая составила 170–200 HV.

Методы измерения микротвердости металлических частиц метеоритов применялись, начиная с середины прошлого века. Ряд работ, посвященных исследованию микроструктуры железных метеоритов и палласитов, использовали данный метод для дополнения оптической и электронной металлографии, например [Buchwald, 1975; Massalski, 1964]. В измерениях твердости по Виккерсу применяются относительно высокие нагрузки, поэтому определение твердости возможно проводить только в отдельных

зернах массивного тетратэнита. Более привлекательным выглядит метод наноиндентирования, где возможно использование нагрузок менее 1 г и измерение механических свойств наноразмерных частиц. Также плюсом данного метода является то, что наряду с твердостью определяется значение модуля упругости и соотношение между упругой и пластической деформациями. В метеоритах этот локальный метод использовался для определения твердости и модуля упругости мартенсита и тэнита, размер которых составлял порядка 10 мкм [Russel, 1991].

Поскольку в литературе недостаточно информации о механических свойствах тетратэнита, целью данной работы стало определение твердости и модуля упругости тетратэнита второго типа в палласите Сеймчан PMG с помощью метода наноиндентирования.

В настоящей работе исследовался фрагмент палласита Сеймчан PMG. Образец был подготовлен по стандартной металлографической методике с использованием механической шлифовки и полировки. Травление проводилось 2%-ным раствором азотной кислоты в спирте. Для исследования микроструктуры металлической части палласита применялись оптический микроскоп Axiovert 40 MAT и двулучевой электронно-ионный микроскоп ZEISS CrossBeam AURIGA. Измерения нанотвердости и модуля упругости были выполнены на приборе Hysitron TI 750 Ubi, в котором в качестве индентора используется трехгранная пирамида Берковича.

Изображение структуры исследуемой металлической части палласита Сеймчан представлено на рис. 1. После травления в оптическом микроскопе различимы такие минералы, как камасит α -Fe (Ni, Co), тэнит γ -Fe (Ni, Co) и плессит ($\alpha + \gamma$). Также на границе камасита и тэнита наблюдается светло-серая каемка, в которой при более высоком увеличении (рис. 2) наблюдаются полоса тетратэнита FeNi шириной около 2 мкм и облачная зона – частицы тетратэнита в матрице камасита (FeNi+ α -Fe(Ni,Co)). Химический состав тетратэнита был определен с помощью приставки EDS и показал 48 вес. % Ni и 52 вес. % Fe.

В зональной области металлической частицы (круг на рис. 1) было выполнено 100 измерений с шагом 3 мкм и нагрузкой 1 мН. После исследования поверхности с помощью электронного микроскопа установлено, что часть измерений приходится на область тетратэнита. Среднее значение твердости тетратэнита составило 8,43 ГПа (СКО – 0,51 ГПа)

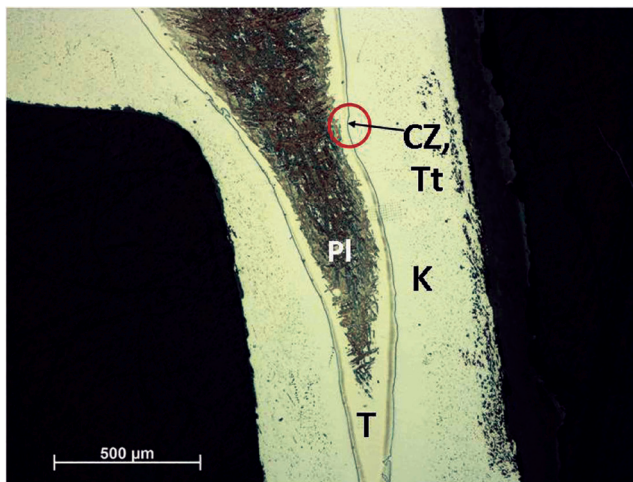


Рис. 1. Изображение структуры исследуемой металлической части в палласите Сеймчан: CZ – облачная зона, Tt – тетраэтит, К – камасит, PI – плессит, Т – тэнит

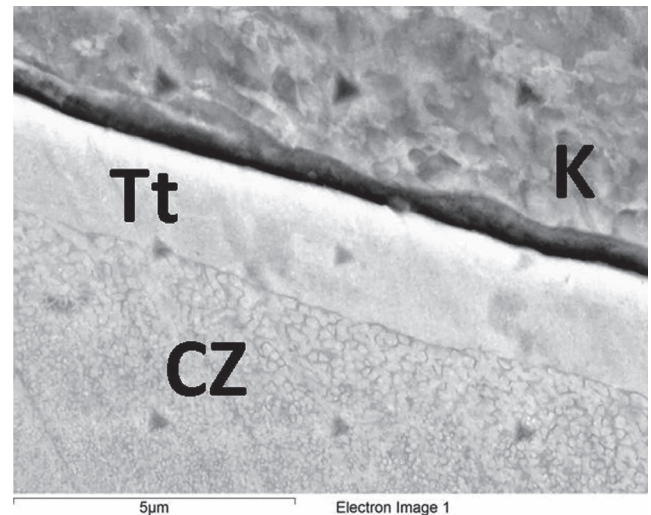


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение со следами наноиндентирования в различных минералах зональной области металлической части палласита Сеймчан: CZ – облачная зона, Tt – тетраэтит, К – камасит

и модуля упругости 237 ГПа (СКО – 7 ГПа). Также измерения были выполнены в тэнитной части зерна с составом 22 вес. % Ni и 78 вес. % Fe. В этой области сделано 25 измерений с нагрузкой 7 мН. Среднее значение твердости тэнита составило 3,98 ГПа (СКО – 0,24 ГПа), модуль упругости 67 ГПа (СКО – 2 ГПа). Как видно из результатов, твердость тетраэнита в два раза выше твердости тэнита, что характерно для упорядоченных структур. Для сравнения полученных результатов с данными работы [Clarke, 1980] значение твердости тетраэнита по Берковичу (H_{TP}) было переведено в значение твердости по Виккерсу (HV), исходя из коэффициентов, предложенных в статье [Ma, 2016]. Полученные нами значения твердости тетраэнита в несколько раз превышают значения, измеренные ранее. Такое различие можно объяснить методическими проблемами при измерении дисперсных структур в стандартных испытаниях на твердость по Виккерсу.

Применение метода наноиндентирования позволило впервые определить твердость и модуль упругости тетраэнита второго типа. В дальнейших исследованиях планируется продолжить изучение механических свойств минерала с упорядоченной структурой FeNi в других метеоритах.

Работа выполнена при частичной поддержке грантов РФФИ № 15-35-21164 мол_а_вед. и № 16-38-00532 мол_а.

ЛИТЕРАТУРА

1. Albertsen J. F., Jensen G. B., Knudsen J. M. Structure of taenite in two iron meteorites // Nature. 1978. Vol. 273. P. 453–454
2. Buchwald V. F. Handbook of Iron Meteorites. The Regents of the University of California, 1975. Vol. 1. 243 p.
3. Clarke R. S. J., Scott E. R. D. Tetraetaenite – ordered FeNi, a new mineral in meteorites // American Mineralogist. 1980. Vol. 65. P. 624–630.
4. Kojima T., Ogiwara M., Mizuguchi M., Kotsugi M., Koganezawa T., Ohtsuki T. et al. Fe-Ni composition dependence of magnetic anisotropy in artificially fabricated L10-ordered FeNi films // Journal of Physics: Condensed Matter. 2014. Vol. 26.
5. Lewis L. H., Pinkerton F. E., Bordeaux N., Mubarak A., Poirier E., Goldstein J. I. et al. De magnete et meteorite: cosmically motivated materials // Magn. Lett. 2014. Vol. 5.
6. Ma D. J., Wang J. L., Sun L., Huang Y. Method for Identifying Vickers Hardness by Instrumented Indentation Curves with Berkovich/Vickers Indenter // Experimental Mechanics. 2016. Vol. 56. P. 891–900.
7. Massalski T. B., Park F. R. A study of four pallasites using metallographic, microhardness and microprobe techniques // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1964. Vol. 28. P. 1165–1175.
8. Neel L. M., Pauleve J., Pauthenet R., Laugier J., Dautreppe D. Magnetic properties of an iron-nickel single crystal ordered by neutron bombardment // Journal of Applied Physics. 1964. Vol. 35. P. 873–876.
9. Russel K. F., Kenik E. A., Miller M. K. Characterization of the Tishomingo meteorite // Surface Science. 1991. Vol. 246. P. 292–298.
10. Yang C.-W., Williams D. B., Goldstein J. I. A revision of the Fe-Ni Phase Diagram at low temperature (< 400 °C) // Phase Equilibrium. 1996. Vol. 17. P. 522–531.

ХРИЗОПРАЗ АЛТАЯ

В. А. Винникова

Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск,
Vasenska-Tomsk@mail.ru

Хризопраз – это голубовато-зеленая разновидность халцедона, относящаяся к семейству кремнезема. Хризопраз рассматривается как разновидность халцедона, но, по сути, является полиминеральным агрегатом, в составе которого могут присутствовать в разных пропорциях минеральные виды кремнезема (α – кварц, α – тридимит, α – кристобалит, опал, могоанит). Но неизменно его основу составляет халцедон. Халцедон – это особая морфологическая скрытокристаллическая разновидность кварца, выделяющегося из водных растворов, не образующая кристаллов. Его голубовато-зеленая окраска по природе является аллохроматической и связана с присутствием окрашенных соединений никеля [Годовиков, 1975]. Благодаря своему цвету, блеску и способности прекрасно принимать полировку хризопраз популярен у ювелиров. Он очень красив в различных украшениях и хорошо сочетается с другими камнями.

На территории России месторождения хризопраза немногочисленны. Он встречается на никелевых месторождениях Урала. Известны проявления хризопраза низкого качества в Бурятии и Читинской области. В последние годы появились сообщения о его находках на Алтае.

Именно алтайский хризопраз стал предметом нашего исследования. Образцы их проявления на территории Красногорского района Алтайского края предоставлены камнерезами г. Горно-Алтайска. Для хризопраза Алтая это первая минералогическая характеристика. Использованы следующие методы исследования: петрографическое описание образцов, рентгенографический, микрозондовый и спектральный анализы.

В проходящем свете для образца 1 окраска однородная, равномерная. На фоне основной массы на-

блюдается равномерное распределение сферолитов. Структура глобулярная, участками отчетливо кристаллическая. Для образца 2 в халцедоне отчетливо фиксируются минеральные примеси оксидов и гидроксидов железа, образующие бурые, желтые и черные пятна. В местах их выкрашивания образуются каверны. Для обоих образцов в проходящем свете выявлен халцедон.

Минеральная и структурная характеристика хризопраза выполнена с применением прецизионных методов, в том числе рентгеновской дифрактометрии, которая проводилась на рентгеновском дифрактометре XPertPRO с использованием $\text{Cu K}\alpha$ излучения в интервале углов 4-60 2 θ . По результатам рентгенофазового анализа соотношение интенсивности рефлексов в областях углов $2\theta = 34\text{--}44^\circ$ и $2\theta = 66\text{--}69^\circ$ рентгенограмм позволили сделать вывод, что у образца 1 основу составляет халцедон, а дополнительной фазой является α -кристобалит. У образца 2 с хорошей степенью кристаллизации основу составляет халцедон с дополнительной фазой могоанита. При этом присутствие α -кристобалита в образце 1 свидетельствует о наличии К-опала по классификации Д. Джонса и Е. Сегнита.

По результатам полуколичественного спектрального анализа был установлен ряд микропримесей для каждого из образцов (табл. 1).

Ошибка анализа может составлять до 30 %. Такие элементы, как V, Ba, Sn, La, Co, Ge, Nb, Cd, Sb, As, Sr, Tl, W, P, не присутствуют или присутствуют в количестве ниже предела обнаружения. Общим является более высокое содержание никеля (750–850 г/т), а также концентрация цветных металлов и некоторых редких элементов, таких как Zn, Mn, Cr, Cu, Zr, Y, Pb, Be, повышена. Такое содержание химических

Таблица 1. Содержание химических элементов в образцах алтайского хризопраза

Элементы	Zn	Cr	Ti	Mn	Cu	Sc	Zr	Ga	Y	Yb	Pb	Ag	Be	Bi
П. О.	20	10	3	3	3	2	20	3	5	0,5	3	0,1	2	3
1	70	24	3	16	10	2	20	–	5	0,5	–	0,3	7	3
2	180	17	3	17	30	–	20	–	5	–	–	2,7	4	–
Элементы	Mo	Ag	Be	Bi	Mo	Ni	Mg*	Ca*	Fe*	Al*	B*	Na*		
П. О.	10	0,1	2	3	10	3	0,001	0,001	0,0003	0,001	3	0,003		
1	10	0,3	7	3	10	750	0,08	0,012	0,0015	0,01	5	0,019		
2	10	2,7	4	–	10	850	0,11	0,024	0,0015	0,007	6	0,05		

Примечание: П. О. – предел обнаружения – минимальная концентрация, которую можно обнаружить данным методом. 1 г/т = 0,0001 % = 1 ppm, * – полуколичественные определения. Анализы выполнены в ЦКП ГГФ ТГУ. Аналитик – Е. Асочакова.

элементов в образцах согласуется с литературными данными. Так, по данным Барсанова и Яковлевой [Барсанов, 1984] во всех образцах халцедона присутствуют такие элементы, как Cr (0,05–0,001 %), Mn (0,02–0,003 %), Cu (0,005–0,0005 %), В (0,02–0,003 %), не во всех Ni (0,03–0,002 %), Pb (0,000 п%), редко обнаруживаются Zn, Zr (0,00 п%). Высокое относительно других элементов содержание никеля в исследованных образцах может быть свидетельством наличия самостоятельной минеральной фазы. Известно, что в экзогенных условиях в коре выветривания в результате химического разрушения оливина и серпентина магний и никель освобождаются и переходят во вторичные минералы, где могут изоморфно замещать друг друга [Смирнов, 1989]. Предполагаем, что никель и магний присутствуют в совместной минеральной фазе.

По результатам микрозондового анализа в составе хризопраза были обнаружены Ni, Si, Mg и O. Содержание Ni составляет от 3,14 до 11,51 весового процента. По карте распределения элементов (рис. 1) обнаруживается неравномерность его содержания.

Это может иметь 2 варианта объяснения:

1) такое распределение никеля могло возникнуть при раскристаллизации геля с образованием опала. При этом примесные элементы могут отжиматься к краям выделений и поэтому имеют неравномерное распределение;

2) так как кварц имеет низкую изоморфную емкость и принимает примесные элементы только в небольших количествах (сотых и тысячных долях процента), то большое количество примесей Ni, его неравномерное распределение может свидетельствовать о присутствии разных минеральных фаз кремнезема. Известно, что область контакта двух фаз наиболее проницаемая зона, поэтому там и возникает скопление примесей. Косвенным свидетельством наличия самостоятельных минеральных фаз Ni и Mg является несоответствие соотношения кремния и кислорода для соединений SiO_2 .

Мы придерживаемся второго варианта.

Для определения состава примесной никельсодержащей фазы были проведены расчеты. Так как никель и магний – частые минералы изоморфных смесей и концентрация одного отражается на концентрации другого, то отнесем их к одному из никельсодержащих минералов. В качестве предпола-

гаемых минералов-примесей рассмотрены вилемсеит $(\text{Ni,Mg})_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, пимелит $(\text{Ni,Mg})_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, непуит $(\text{Ni,Mg})_3[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$, бунзенит NiO и гель $\text{Ni}(\text{OH})_2$. С помощью подсчетов предполагалось выявить, какое содержание O и Si приходится на долю примесного минерала, и далее определить остаточные количества O и Si, соотношение которых соответствует или не соответствует кремнезему. Наиболее подходящим оказался силикат вилемсеит. Кристаллохимическая формула вилемсеита, рассчитанная по результатам микрозондового анализа, – $(\text{Ni}_{2,4}\text{Mg}_{0,6})_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$. Результаты всех проведенных исследований представлены в виде сводной таблицы (табл. 2).

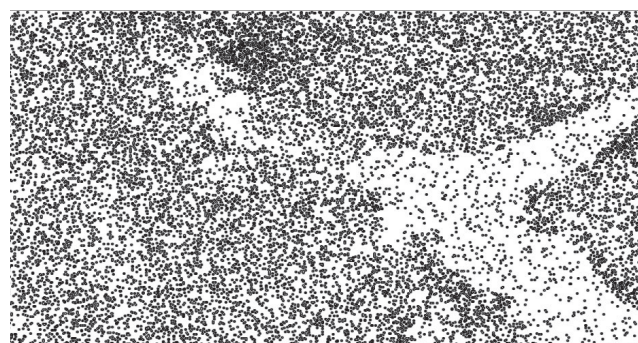


Рис. 1. Карта распределения Ni в образцах алтайского хризопраза по результатам микрозондового анализа

Индекс кристалличности (ИК) выше 4,7 соответствует кварцу, а ниже этого значения – халцедону. У образца 2 индекс кристалличности 2,46, что свидетельствует о низкой степени кристалличности, для него установленная минеральная фаза кремнезема соответствует халцедону. Индекс кристалличности был рассчитан по методике В. П. Лютоева [Лютоев, 2004]. Содержание примесной фазы для образца 2 было определено как никелевый силикат вилемсеит. В составе хризопраза 1 присутствует α -кристобалит, что свидетельствует о наличии опала, в котором могут присутствовать адсорбированные молекулы $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Поэтому допускаем в качестве хромофорной фазы в хризопразе этих образцов присутствие также $\text{Ni}(\text{OH})_2$. В образцах установленные фазы SiO_2 относятся к халцедону.

В ходе выполненных исследований выявлено следующее.

Таблица 2. Сводная таблица характеристик алтайского хризопраза

№	Привязка	Визуальная характеристика	Содержание Ni (NiO), %	Содержание примесной фазы*	ИК*	Установленные фазы SiO_2
1	Россия, Алтай	Светлый серовато-голубовато-зеленый, матовый	0,075 (0,10)	Возможно присутствие $\text{Ni}(\text{OH})_2$	**	Халцедон (основная), α -кристобалит, α -кварц (незначительная)
2		Средний голубовато-зеленый, матовый	0,085 (0,11)	Вилемсеит	2,46	Халцедон (основная), моганит (резко подчиненная), α -кварц (незначительная)

Примечание: ИК* – индекс кристалличности, ** – не представляется возможным определить. Анализы выполнены в ЦКП ГФ ТГУ. Аналитик – Т. С. Небера.

1. Хризопраз исследованных образцов Алтая представляет собой полиминеральный агрегат, в составе которого установлены следующие фазы кремнезема, присутствующие в различных пропорциях: халцедон, α -кварц, α -кристобалит (К-опал), могонит.

2. Литературные данные о связи окраски хризопраза с присутствием окрашенных соединений никеля были подтверждены.

3. Минералом-хромофором в хризопразе Алтая является вилемсеит с кристаллохимической формулой $(\text{Ni}_{2,4}\text{Mg}_{0,6})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$. Не исключено участие геля $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барсанов Г. П., Яковлева М. Е. Минералогия подерочных и полудрагоценных разновидностей тонкозернистого кремнезема. М. : Наука, 1984. 140 с.
2. Годовиков А. А. Минералогия. М. : Недра, 1975. 520 с.
3. Лютоев В. П. Структура и спектроскопия халцедона. Екатеринбург : УрО РАН, 2004. 116 с.
4. Смирнов В. И. Геология полезных ископаемых : учебник для вузов. М. : Недра, 1989. 326 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ МИКРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ СЛЮНЫ СПОРТСМЕНОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ФИЗИЧЕСКИХ НАГРУЗОК

Ю. Г. Виноградова, А. А. Бугаева, Е. А. Маловская, Е. С. Чиканова,
О. А. Голованова, В. Г. Турманидзе

Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского, г. Омск

Слюна – секрет слюнных желез, выделяющийся в полость рта. Именно слюна обеспечивает динамическое равновесие эмали зуба, постоянство ее состава за счет ионного обмена, тем самым выполняя минерализующую функцию. Важным показателем данной функции слюны является значение ее микрокристаллизации. Установлено, что характер микрокристаллов имеет индивидуальные особенности, которые могут быть связаны с состоянием организма, тканей полости рта, характером питания и экологической обстановкой. Однако закономерности, связывающие общее состояние организма и рисунок микрокристаллизации, малоизучены и представляют большой интерес для развития методик диагностики человека.

Материалы и методы. Отбор проб слюны осуществлялся у баскетболистов в возрасте от 18 до 22 лет, а также у группы девушек, начинающих заниматься фитнесом (большой частью не занимавшихся ранее спортом систематически) в возрасте от 18 до 25 лет. Образцы слюны собирали до и после тренировки, а также на утро следующего дня. Для установления типа микрокристаллизации слюны (МКС) использовали методику кристаллизации в тонкой пленке. Полученные кристаллы рассматривали в микроскоп XSP-104 и делали снимки с разрешением 2048*1536 на камеру TopCam UCMS03100KPA. Полученные изображения оценивали по пятибалльной шкале (рис. 1) [1].

Результаты и обсуждение. В работе установлено, что наиболее часто до и после тренировки встречаются пробы, микрокристаллизация которых соответствует 2–3 баллам. Из рис. 2 видно, что после нагрузки происходят незначительные изменения МКС, что говорит о хорошей переносимости организмом баскетболистов нагрузки в результате тренировки.

Резкое ухудшение МКС слюны (54,5 % проб соответствуют 0 баллам) на утро следующего дня вызвано повышением вязкости слюны вследствие обезвоживания организма за ночь.

При обработке результатов проб девушек наблюдалась несколько иная закономерность: после каждой тренировки происходит незначительное улучшение МКС, однако каждая следующая тренировка давала результаты хуже, чем предыдущая (рис. 3).

При сопоставлении результатов баскетболистов и девушек было выявлено различие в изменении типа МКС, т. е. различном восприятии организмом тренировок. Это свидетельствует о том, что нетренированные люди труднее переносят физические нагрузки, чем люди, регулярно занимающиеся спортом.

Кроме того, было обнаружено, что скорость кристаллизации в капле слюны, соответствующей разным типам МКС, неодинакова: 4 балла – время роста кристаллов 3 мин 36 с, 2 балла – 8 с (рис. 4). Это явление вызвано различием химического состава (табл. 1). Наибольшее влияние на тип МКС оказывает концентрация белка, которая падает при переходе от нулевого типа к четвертому (для него характерна меньшая вязкость). Зависимость типа МКС от содержания ионов кальция и фосфат-ионов носит нелинейный характер, однако эти параметры тоже характеризуют минерализующую функцию слюны, и если они далеки от нормы, высокого типа МКС не будет.

Заключение. Таким образом, в ходе исследования была подтверждена применимость оценки состояния организма по типу МКС независимо от начального состояния, что дает возможность разработки тест-контроля восприятия организмом человека физических нагрузок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чиканова Е. С., Турманидзе В. Г., Голованова О. А. Химический состав ротовой жидкости квалифицированных спортсменов-бадминтонистов // Вестник Омского университета. 2015. № 2. С. 50–54.

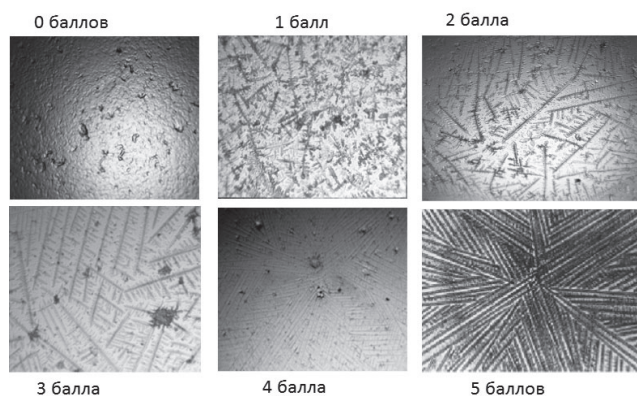


Рис. 1. Шкала оценки МКС

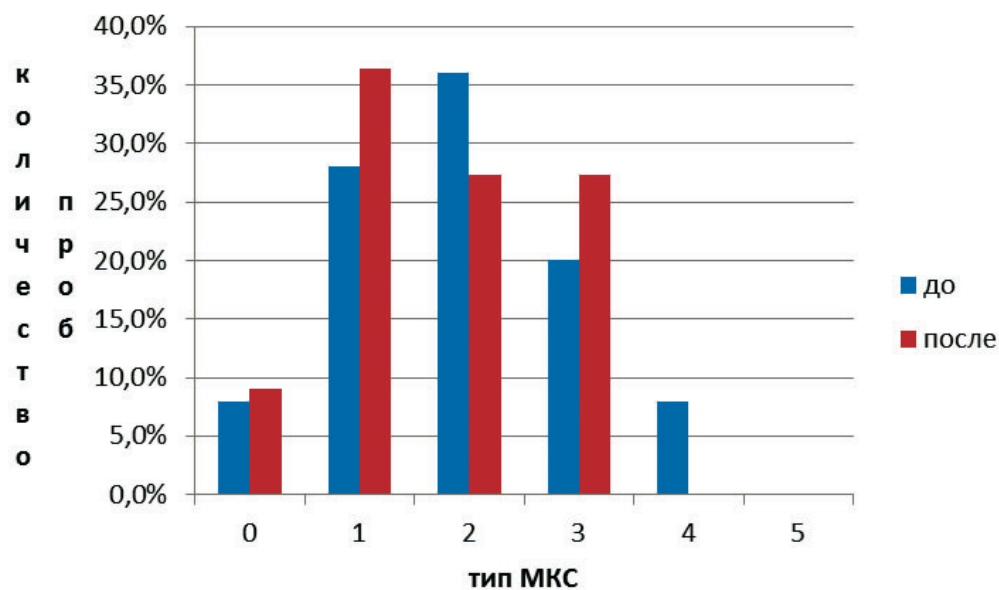


Рис 2. Сравнение типа МКС баскетболистов до и после тренировки

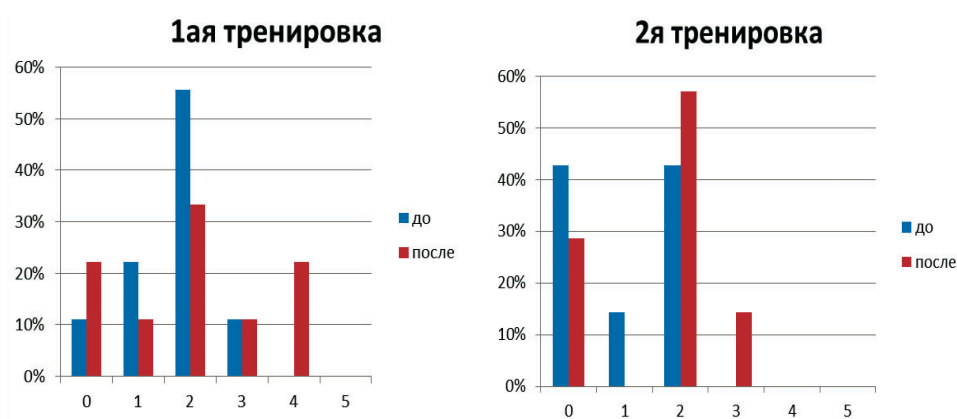


Рис 3. Сравнение результатов девушек после 1-й и после 2-й тренировки

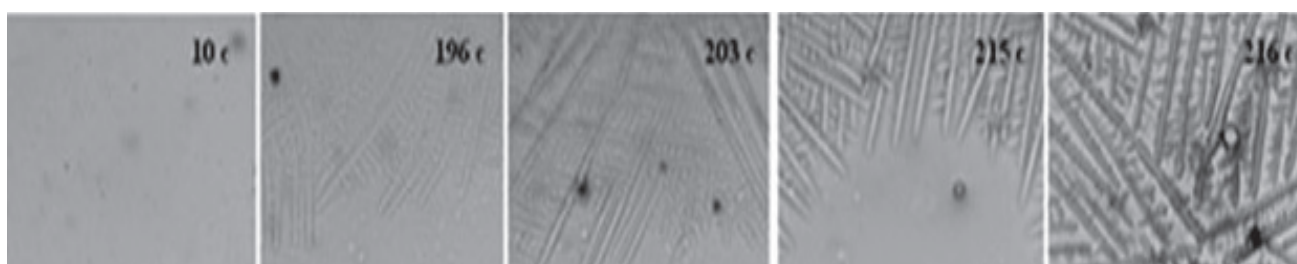


Рис. 4. Этапы высыхания капли слюны МКС 4 балла

Таблица 1. Сопоставление типа МКС с химическим составом слюны

Тип МКС	С (Ca ²⁺), ммоль/л	С (PO ₄ ³⁻), ммоль/л	С (белок), г/л
0	1,64 ± 0,43	4,44 ± 0,84	3,02 ± 1,47
1	1,18 ± 0,45	2,96 ± 0,95	2,95 ± 0,96
2	1,18 ± 0,23	4,29 ± 0,76	2,58 ± 0,88
3	1,17 ± 0,41	3,84 ± 1,26	2,11 ± 1,04
4	1,70 ± 0,82	5,40 ± 1,92	0,55 ± 0,96

СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ Ni(BiO)₂(PO₄)(OH) – НОВОГО ФОСФАТА ВИСМУТА И НИКЕЛЯ СО СТРУКТУРНЫМ ТИПОМ НАМИБИТА

А. С. Волков¹, С. М. Аксёнов², Н. А. Ямнова¹, Е. Ю. Боровикова¹, О. А. Гурбанова¹,
О. В. Димитрова¹, Д. В. Дейнеко¹

¹ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, г. Москва

² ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, г. Москва, aks.crys@gmail.com

Оксиды и оксосоли висмута и переходных элементов привлекают интерес своими физическими и химическими свойствами (в первую очередь магнитными и ионообменными). Они характеризуются широким структурным разнообразием полианионных построек (0D, 1D, 2D и 3D), образованных [OBi₄]- и (или) [O(Bi,M)₄]-тетраэдрами, где M – переходный 3d-элемент [Krivovichev et al., 2013]. При этом большая часть соединений кристаллизуются в тройной системе Bi₂O₃-M²⁺O-X₂O₅ (M – переходный элемент; X = P, As, V) [Aliev et al., 2014; Lü et al., 2014].

Оксосоли висмута и никеля, характеризующиеся цепочечными и слоистыми мотивами, образованные с участием шестикоординированного иона Ni²⁺ в высокоспиновом состоянии, особенно интересны, поскольку могут проявлять низкоразмерные магнитные свойства. Однако к настоящему времени данный класс представлен всего несколькими соединениями: минералом паганоитом (BiNiO)(AsO₄) [Roberts et al., 2001] и тремя синтетическими фазами – (BiNiO)(PO₄) [Abraham et al., 1994], Bi_{6.56}Ni_{0.44}P₂O_{15.2} [Arumugam et al., 2008] и BiNi₂BPO₂O₁₀ [Zhang et al., 2012].

Методом гидротермального синтеза в системе Bi₂O₃-NiO-K₂O-P₂O₅ (соотношение компонент 1 : 1 : 1 : 1; P = 480–500 атм; T = 690–700 К; pH = 6–7) нами получены зеленые кристаллы нового соединения состава Ni(BiO)₂(PO₄)(OH), родственного минералу намибиту.

Кристаллическая структура изучена методом рентгеноструктурного анализа с использованием монокристалльного дифрактометра Xcalibur S Oxford Diffraction, оснащенного двухкоординатным CCD-детектором. Экспериментальный набор интенсивностей, содержащий 5873 отражения, получен в пол-

ной сфере обратного пространства ($\theta_{\max} = 32.56^\circ$). Параметры триклинной ячейки: $a = 6.3220(3) \text{ \AA}$, $b = 6.9043(4) \text{ \AA}$, $c = 7.5641(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.483(5)^\circ$, $\beta = 107.219(5)^\circ$, $\gamma = 110.758(5)^\circ$; $V = 292.51(3) \text{ \AA}^3$, пр. гр. $P\bar{1}$. Структурная модель получена методом «charge flipping» и уточнена до итоговых $R_1 = 4.09$, $wR_2 = 5.23$, GooF = 1.00 с использованием 1637 $I > 2\sigma(I)$. Присутствие OH-группы в структуре изученного соединения подтверждено расчетом локального баланса валентностей.

Кристаллическая структура Ni(BiO)₂PO₄(OH) (рис. 1а) в целом аналогична кристаллической структуре минерала намибит Cu(BiO)₂VO₄(OH) [Kolitsch, Giester, 2000] и состоит из гетерополиэдрических цепочек $\{\text{Ni}^{2+}(\text{OH})[\text{PO}_4]\}_\infty^{2-}$, идущих вдоль параметра c . Каждая цепочка содержит стержень из [NiO₄(OH)₂]-октаэдров, объединенных через общие транс-OH-вершины (рис. 1б). Координационное окружение симметрически независимых Ni1_φ- и Ni2_φ-октаэдров более правильное в структуре полученного нами соединения (Ni²⁺ – 3d⁸; $\Delta^{\text{Ni1}} = 1.343$; $\Delta^{\text{Ni2}} = 2.429$), в то время как в структуре намибита октаэдры сильно искажены из-за эффекта Яна – Теллера (Cu²⁺ – 3d⁹). [PO₄]-тетраэдры примыкают к октаэдрическому стержню в шахматном порядке. Соседние цепочки соединяются вдоль параметра b преимущественно через водородные связи OH-групп.

Гетерополиэдрические цепочки чередуются со слоем, образованным крупными Bi1_φ- и Bi2_φ-полиэдрами, который также параллелен (100).

Поскольку кристаллическая структура нового соединения Ni(BiO)₂PO₄(OH) (как и структура намибита) характеризуется присутствием «дополнительных» атомов кислорода и OH-группы, она может

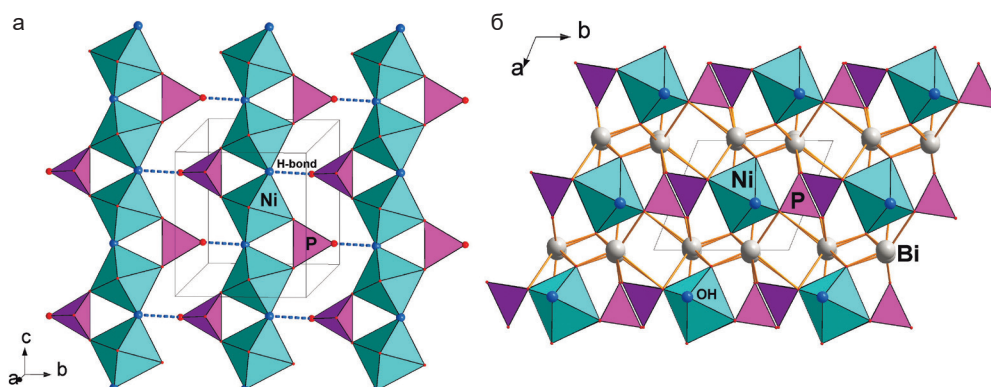


Рис. 1. Общий вид кристаллической структуры Ni(BiO)₂PO₄(OH) в проекции на (001) (а) и гетерополиэдрические цепочки $\{\text{Ni}^{2+}(\text{OH})[\text{PO}_4]\}_\infty$ (б)

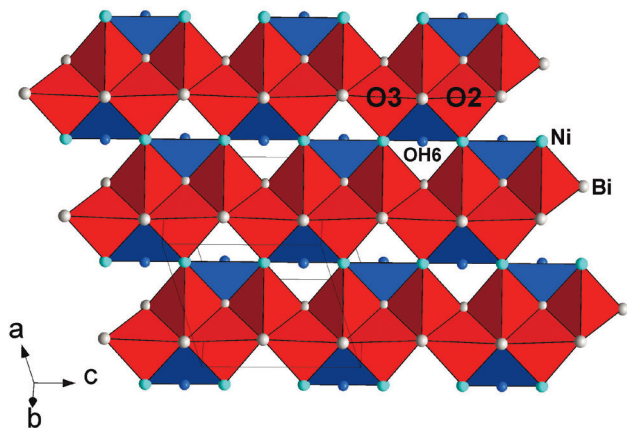


Рис. 2. Гетерополиэдрический слой $[O_2(OH)NiBi_2]^{3+}$, образованный анионоцентрированными $[ONiBi_3]$ -тетраэдрами и $[ONi_2Bi]$ -треугольниками, в проекции на (001)

быть описана в терминах анионо-центрированной кристаллохимии [Krivovichev et al., 2013]. Так, атомы O2 и O3 координированы тремя атомами Bi^{3+} и одним Ni^{2+} со средними расстояниями $O2-Me = 2.218 \text{ \AA}$ и $O3-Me = 2.214 \text{ \AA}$. Смешанные $[ONiBi_3]$ -тетраэдры объединяются через общие ребра в двойные цепочки, идущие вдоль параметра c . Атом кислорода OH-группы образует $[ONi_2Bi]$ -треугольник ($\langle OH-Me \rangle = 2.147 \text{ \AA}$). Треугольники располагаются по бокам цепочки в шахматном порядке. Конденсация цепочек через общие атомы никеля приводит к формированию гетерополиэдрического слоя $[O_2(OH)NiBi_2]^{3+}$, параллельного (010) (рис. 2). При этом межслоевое пространство заполнено изолированными $[PO_4]^{3-}$ -тетраэдрами.

Анализ водородных связей в $Ni(BiO)_2(PO_4)(OH)$ выполнен на основе данных ИК-спектроскопии. Установлено, что в области колебаний OH-групп наблюдается одна сильная линия (3327 см^{-1}) с двумя широкими плечами ($3372, 3261 \text{ см}^{-1}$). Поскольку связи $O6 - O2, O6 - O3, O6 - O4$ и $O6 - O7$ представляют собой ребра NiO_6 -октаэдра, мы предполагаем, что донором для протона служит атом кислорода O5. Частота валентных колебаний OH-группы (3327 см^{-1}) хорошо согласуется с расстоянием $d(O6H \cdots O5) = 2.835 \text{ \AA}$ [Libowitzky, 1999]. Однако два атома кислорода (O4 и O7) характеризуются заниженными значениями

валентных усилий (1.78 и 1.76 в. е. соответственно), таким образом, мы можем предполагать бифуркацию водородной связи за счет разупорядочения протона.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета при Президенте РФ по грантам и финансовой поддержке молодых кандидатов наук (№ МК-8990.2016.5 и МК-7926.2016.5).

ЛИТЕРАТУРА

1. Krivovichev S. V., Mentré O., Siidra O., et al. Anion-centered tetrahedral in inorganic compounds // *Chemical Reviews*. 2013. Vol. 113. P. 6459–6535.
2. Aliev A., Endara D., Huvé M. et al. Labile degree of disorder in bismuth-oxophosphate compounds: illustration through three new structural types // *Inorg. Chem*. 2014. Vol. 53. P. 861–871.
3. Lü M., Colmont M., Kabbour H., et al. Revised Bi/M layered oxo-sulfate (M = Co, Cu): a structural and magnetic study // *Inorg. Chem*. 2014. Vol. 53. P. 6969–6978.
4. Roberts A. C., Burns P. C., Gault R. A. et al. Paganite, $NiBi^{3+}As^{5+}O_5$, a new mineral from Johanngeorgenstadt, Saxony, Germany: Description and crystal structure // *Eur. J. Mineral*. 2001. Vol. 13. P. 167–175.
5. Abraham F., Ketatni M., Mairesse G. et al. Crystal structure of a new bismuth nickel oxophosphate – $BiNiOPO_4$ // *J. Solid State and Inorg. Chem*. 1994. Vol. 31. P. 313–323.
6. Arumugam N., Lynch V., Steinfink H. Crystal structures and polymorphism in compounds $Bi_{6+x}Ti_{1-x}P_2O_{15+y}$, T = first row transition metals and PB // *J. Solid State Chem*. 2008. Vol. 181. P. 2313–2317.
7. Zhang W.-L., He Z.-Z., Xia T.-L. et al. Synthesis and Magnetic Properties study of isostructural $BiM_2BP_2O_{10}$ (M = Co, Ni) containing a quasi-1D linear chain structure // *Inorg. Chem*. 2012. Vol. 51. P. 8842–8847.
8. Kolitsch U., Giester U. The crystal structure of namibite, $Cu(BiO)_2VO_4(OH)$, and revision of its symmetry // *Amer. Mineral*. 2000. Vol. 85. P. 1298–1301.
9. Libowitzky E. Correlation of O-H stretching frequencies and O-H \cdots O hydrogen bond lengths in minerals // *Mh. Chemie*. 1999. Vol. 130. P. 1047–1059.

БИОМИНЕРАЛЬНЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ: МЕТОДЫ МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ, ПРИЛОЖЕНИЯ В НАУКАХ О ЗЕМЛЕ И ФУНДАМЕНТАЛЬНОЙ МЕДИЦИНЕ

С. Л. Вотяков

Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург

В истории зарождения и развития жизни на Земле, в процессе эволюции геобиосферы мир минералов сыграл и играет в настоящее время важнейшую роль. Биоминералы формируются организмами в рамках биостимулированного и биоконтролируемого минералообразования: первый включает нуклеацию и рост кристаллов во внеклеточном объеме в результате метаболизма клетки, в рамках второго возможен как вне-, так и меж- и внутриклеточный рост кристаллов под контролем клетки. Термин «биоминерал» означает не только механизм его образования при участии живой клетки, но и его специфический состав – наличие минеральной и органической компоненты (многие биоминералы представляют собой агрегаты кристаллов на органической матрице). Отличительная черта биоминералов – необычная морфология, микро- и наноразмеры кристаллов, низкая кристалличность, специфический элементный и изотопный состав. Живая клетка в процессе образования биоминерала способна накапливать и сохранять в его составе и свойствах информацию о геоэкологических и палеоклиматических условиях своего пребывания.

Фундаментальная задача, лежащая на стыке наук о жизни и о Земле, – анализ влияния геоэкологических условий существования клетки организма как в современности, так и в древности на происходящие в нем процессы биоминералообразования, выяснение влияния внешних факторов, климата, пищевых цепочек, техногенного воздействия на микроэлементный и изотопный состав, микроструктуру и свойства биоминеральных образований. Задача получения этой информации, так называемого палеосредового сигнала, отражающего тип организма и его отклик на окружающую среду, условия его функционирования, влияние техно- и антропогенных факторов, а также условия и длительность захоронения биогенных остатков, решается с использованием комплексного подхода к изучению физико-химических свойств, состава и структуры биоминерального вещества. Несмотря на большое число публикаций в этом направлении, сегодня остается актуальной задача разработки практических приемов и методик проведения пробоподготовки и анализа состава (структуры) разнообразных биоминералогических объектов.

Цель настоящей работы – выявление закономерностей изменения состава и микроструктуры современных и ископаемых зубных и костных тканей че-

ловека и некоторых млекопитающих при вариациях условий их роста, функционирования, длительности и условий фоссилизации; приложение результатов в фундаментальной медицине и к анализу эко- и геобиологических систем.

В докладе рассмотрены следующие вопросы (более подробно см. работы [Смирнов и др., 2009; Ронь и др., 2014]): разработка и адаптация методик исследований микро- и наноструктуры поверхности, элементного и примесного микроэлементного состава (содержания редких и рассеянных элементов) и дефектов в фосфатных биоминералах (СЭМ, АСМ, ЭЗМА и ЛА-ИСП-МС, ИК и рамановская микроскопия), ЭПР-анализа органической и неорганической составляющей биоминералов.

Исследованы зависимости структуры и свойств биоминералов от геобиологических условий образования и эволюции организма; проведен анализ проблемы сохранности биоминеральной информации в геологической истории; рассмотрено приложение результатов к проблемам геобиологической эволюции и геоэкологии (геоэкологического мониторинга); выявлены закономерности их изменения при вариациях условий их роста, длительности и условий захоронения (тафономии и фоссилизации).

Определена палеонтологическая, палеобиологическая, палеоантропологическая информативность минералого-геохимических свойств ископаемого костного детрита; на основе полученных геохимических данных выявлены палеоэкологические условия существования животных, включая особенности их диеты и режима питания.

Установлены закономерности фоссилизации костного детрита, степень сохранения в нем первичной биогенетической информации, форма и объем накопления информации об эпигенетических изменениях, разработаны способы и приемы расшифровки и анализа этих данных.

Проанализированы физико-химические характеристики твердых тканей зубов пациентов Уральского промышленного региона; влияние на них патологических процессов различной этиологии (кариес, гиперэстезия, повышенная стираемость, депульпирование и др.).

*Работа выполнена в рамках научной школы
НШ-9723.2016.5 «Биоминеральные
образования: развитие методов*

материаловедческих исследований, приложения в фундаментальной медицине и науках о Земле (в палеоэкологических реконструкциях)».

ЛИТЕРАТУРА

1. Смирнов Н. Г., Вотяков С. Л., Садыкова Н. О., Киселева Д. В., Щапова Ю. В. Физико-химические характеристики ископаемых костных остатков млекопитающих и проблема оценки их относительного возраста : монография. Екатеринбург, 2009.
2. Ронь Г. И., Вотяков С. Л., Григорьев С. С., Акмалова Г. М. Материаловедение зубной ткани как основа для выбора пломбировочных композитов в лечении кариеса и его осложнений : монография. Екатеринбург, 2014.

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОПРЕВРАЩЕНИЙ ПОРОШКОВ КАРБОНАТГИДРОКСИАПАТИТА, СОДЕРЖАЩИХ ГЛИЦИН И АЛЬБУМИН

С. А. Герк, О. А. Голованова

Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского, г. Омск, gerksa_11@mail.ru

Среди большого спектра современных биоматериалов, используемых для замещения костных дефектов, широко востребованы композиты на основе карбонатгидроксиапатита (КГА) и органических компонентов, таких как коллагеновые и неколлагеновые белки, полисахариды, полимеры и т. д. Применение органических веществ позволяет приблизить условия синтеза материалов к костной минерализации *in vivo*, протекающей на коллагеновой матрице и с участием биологических жидкостей [Старикова, 2010; Moysenovich, 2014]. Несмотря на большое число работ по получению композитов, влияние органических веществ на структуру и свойства минеральной компоненты костной ткани – КГА освещено недостаточно.

Цель работы: получение порошков КГА из модельных растворов синовиальной жидкости человека, содержащих глицин и альбумин, и исследование их минерального и органического состава, термопревращений с помощью термического анализа.

Объекты и методы исследования. КГА был получен «мокрым» синтезом из модельного раствора, приближенного по электролитному составу к синовиальной жидкости среднестатистического здорового человека при значениях $\text{pH} = 7,40 \pm 0,05$ [Голованова, 2013]. Проведено две серии синтезов: с глицином (*Gly* марки ХЧ, диапазон концентраций – от 0,04 до 0,24 моль/л) и альбумином (сывороточный бычий альбумин марки А, диапазон концентраций – от 5 до 10 г/л). Кристаллизация твердой фазы осуществлялась при 20–22 °С в течение 7 суток. По истечению указанного времени осадки отделяли от раствора фильтрованием, трехкратно промывали водой, сушили при 80 °С до постоянной массы для полного удаления химически не связанной воды, взвешивали.

Исследование фазового состава выполнено с помощью рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии. Термический анализ проводился на синхронном термическом анализаторе STA-449C NETZSCH. Пробы прокаливали в платиновых тиглях в атмосфере воздуха от 25 до 1000 °С со скоростью 10 °С/мин. Удельная поверхность образцов исследована на адсорбционном приборе «Сорбтометр» (ООО «Катакон», Россия). Расчет $S_{\text{БЭТ}}$ ($\text{м}^2/\text{г}$) выполнен по методу БЭТ.

Результаты и их обсуждение. Установлено, что все полученные осадки однофазны и представлены КГА смешанного А- и Б-типа, а также рентгеноаморфной компонентой в виде аморфного фосфата кальция и глицина (или альбумина). В составе твердой фазы присутствует от 75 до 80 мас. % органического вещества.

При наличии глицина и альбумина в модельном растворе происходит формирование менее кристаллической фазы КГА.

Наличие в составе порошков органической компоненты обуславливает специфику их термопревращений в интервале температур 25–1000 °С (рис. 1). Выделено пять этапов термопреобразования полученных образцов [Баринов, 2010; Петракова, 2014; Старикова, 2010]. На первом этапе (I, 25–280 °С, эндотермический эффект) происходит удаление химически не связанной воды, разложение легколетучих примесей (например, адсорбированного CO_2).

Второй этап (II, 280–470 °С экзотермический эффект) сопровождается потерями адсорбированной воды, термической деструкцией глицина или альбумина. Разложение глицина на данном этапе протекает в две стадии ($T_{\text{пл. глицина}} = 232\text{--}262$ °С) [Баделин, 2014]. На начальной (быстрой) стадии ($\Delta H > 0$) при 200–270 °С образуются олигопептиды и дикетопиперазин (циклический дипептид) и побочные продукты. При 270–370 °С протекает вторая (медленная) стадия полного окисления продуктов деструкции аминокислоты, которая, возможно, является лимитирующей ($\Delta H < 0$), так как вносит основной вклад в энергетику термического процесса на этапе II (экзотермический максимум при 321 °С на кривой ДТА и ДТГ, рис. 1б). Несмотря на низкую температуру денатурации чистого альбумина, по нашему мнению, разрушение полипептидных цепей альбумина, связанных с поверхностью КГА, происходит также на втором этапе при 200–400...450 °С (этап II, максимум на ДТА при 340...250 °С и 2000 с, рис. 1в). Высокие температуры термической деструкции альбумина в составе твердой фазы можно объяснить сложным набором аминокислот.

Третий этап (III, 470–750 °С, экзотермический эффект) связан с дегидратацией хемосорбированной и кристаллизационной воды. На четвертом и пятом этапах (IV и V, 750–900 °С и 900–1000 °С) на кривых ДТА отмечаются два эндотермических пика при 830 и 940 °С. В данных температурных интервалах происходит непосредственно преобразование КГА, а именно, удаление карбонат-ионов из его структуры в виде CO_2 при переходе нестехиометричного КГА в стехиометричную фазу GA или $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. При температуре более 850 °С возможно преобразование гексагональной сингонии GA в моноклинную форму или стехиометричного GA в оксигидроксиапатит.

Выявлено, что при нагревании порошки, синтезированные при наличии органического компонента

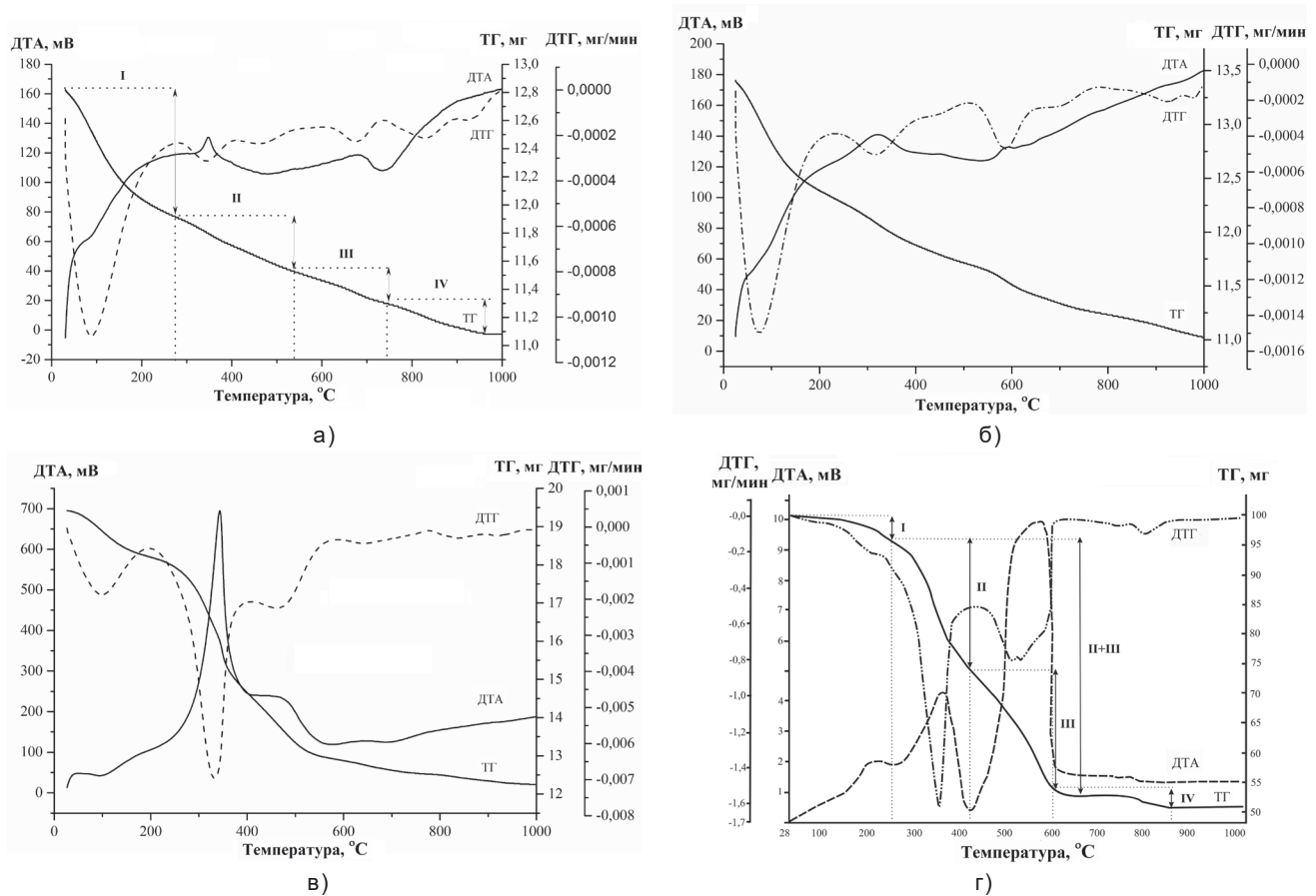


Рис. 1. Термограммы образцов КГА: а) чисто; б) 0,04 моль/л глицина; в) 5 г/л альбумина; г) костной ткани человека в норме

в модельном растворе, характеризуются наибольшими суммарными потерями массы, и их преобразование происходит при более низких температурах (I–IV, рис. 1–3), что свидетельствует о низкой кристалличности образцов КГА-Gly (альбумин). По виду термические кривые КГА аналогичны таковым для КГА-Gly. Однако общие массовые потери компонентов образцами при отжиге возрастают с увеличением концентрации глицина в модельном растворе (рис. 2). Причем

понижение кристалличности порошков КГА-Gly связано с большим содержанием в их составе глицина (этап II), адсорбированной и кристаллизационной воды (этапы II–III), а также карбонат-ионов, замещающих фосфатные тетраэдры и OH⁻ ионы в структуре ГА (этап IV). При максимальных концентрациях 0,16 и 0,24 моль/л глицина в модельной среде осадки содержат наибольшее количество всех компонентов (этапы I и V). Корреляция между содержанием в порошках аминокислоты и структурных карбонат-ионов не выявлена. Возможно, связывание КГА с глицином происходит преимущественно за счет COO⁻ – Ca²⁺ взаимодействий.

Термограммы образцов КГА-альбумин отличаются от подобных кривых для чистого КГА (рис. 1а, в) и близки к термозависимостям, полученным нами ранее при отжиге костной ткани человека (этап II, рис. 2г). На данном этапе максимум ДТА при 360 °С (рис. 2г) соответствует термическому окислению органических веществ с меньшей, чем у коллагена, молекулярной массой, например, неколлагеновых белков (альбумина). Показано, что убыль массы порошков в основном происходит за счет повышения массовых потерь белка и кристаллизационной воды и не зависит от содержания альбумина в модельном растворе. Порошки, синтезированные из среды, содержащей белок, в отличие от образцов, полученных в присутствии глицина, имеют наименьшую удель-

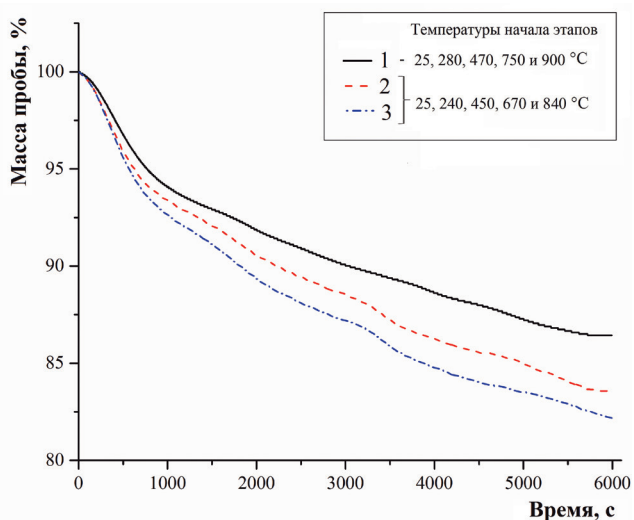


Рис. 2. Кривые ТГ КГА: 1) чисто; 2) глицина 0,04 моль/л; 3) 0,12 моль/л

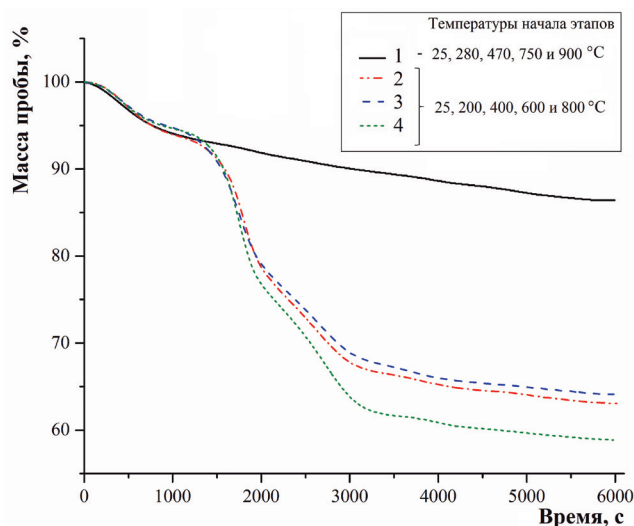


Рис. 3. Кривые ТГ КГА: 1) чистого; 2) альбумина 5 г/л; 3) 7 г/л; 4) 10 г/л

ную поверхность. При максимальном содержании альбумина (10 г/л) формируется образец, значение $S_{\text{микро}}$ которого в пять раз меньше удельной поверхности контрольного образца.

Таким образом, показано, что органические вещества присутствуют в составе синтезированной твердой фазы образцов. Установлено, что термическая деструкция органических веществ, связанных с поверхностью КГА, в основном протекает при температурах 200–400...450 °C. Выявлено, что с увеличением содержания глицина в исходной среде линейно возрастают массовые потери всех компонентов. Убыль массы для порошков, полученных в среде альбумина, не зависит от его концентрации в модельном растворе и отмечается за счет большего содержания белка и кристаллизационной воды. Для всех образцов, синтезированных в среде, содержащей органические

вещества, в отличие от КГА, характера наименьшая удельная поверхность и кристалличность.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ (проект № СП-933.2015.4), РФФИ (проект № 16-33-0053 и № 15-29-04839 офи_м).

ЛИТЕРАТУРА

1. Баделин В. Г., Тюнина Е. Ю., Межевой И. Н. Термогравиметрическое исследование аминокислот и алифатических пептидов // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2014. Т. 14. № 3. С. 43–52.
2. Баринов С. М. Керамические и композиционные материалы на основе фосфатов кальция для медицины // Успехи химии. 2010. № 1. С. 15–32.
3. Голованова О. А., Лемешева (Герк) С. А., Измайлов Р. Р. Способ моделирования костной кристаллизации при коксартрозе in vitro : патент № 2496150(379), опублик. 20.10.2013 г.
4. Петракова Н. В. Влияние условий синтеза и спекания нанопорошков гидроксилатапата на формирование микроструктуры и свойств керамики : дис. ... канд. техн. наук. М., 2014. 143 с.
5. Старикова В. В., Рудченко С. О. Оптимизация свойств композита на основе гидроксипата и хитозана путем вариации состава и режимов термообработки // Вестник Харьковского университета. 2010. Вып. 14. С. 35–39.
6. Moysenovich M. M., Arhipova A. Yu., Orlova A. A., Drutskaya M. S., Volkova S. V., Zaharov S. E., Agapov I. I., Kirpichnikov M. P. Composite scaffolds containing silk fibroin, gelatin, and hydroxyapatite for bone tissue regeneration and 3D cell culting // Acta Naturae. 2014. Vol. 6. № 1. P. 103–109.

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ АМИНОКИСЛОТ НА ПОВЕРХНОСТИ БРУШИТА ПРИ ВАРЬИРОВАНИИ pH

К. К. Головченко, Е. С. Чиканова, О. А. Голованова

Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского, г. Омск

Взаимодействие органической и минеральной составляющих имеет большое значение в таких процессах биогенной кристаллизации, как формирование костного матрикса млекопитающих, а также зарождение и рост патогенных образований.

Фосфаты кальция входят в состав физиогенных и патогенных минеральных образований. Физиогенные образования входят в состав тех или иных органов и выполняют различные функции, они генетически обусловлены, их место в организме строго определено. Патогенные минеральные образования возникают в результате нарушения функционирования всего организма или его отдельного органа. Известно, что на ранних этапах формирования патогенных агрегатов кристаллизуется двуводный гидрофосфат кальция, аналог природного минерала брушита [1].

Существует ряд предположений, согласно которым в основе процессов минерализации лежит адсорбционное взаимодействие свободных аминокислот и связанных в белковые молекулы с неорганическими компонентами биожидкостей [2]. Механизм их взаимодействия до конца не изучен.

Для изучения процесса адсорбции использовали методы РФА, ИК-спектроскопии, микроскопии, фотометрического определения аминокислот, метод определения знака заряда частиц золь брушита методом капиллярного анализа.

Для подтверждения прохождения адсорбции были использованы результаты РФА и ИК-спектроскопии. По результатам РФА происходит снижение интенсивности, пики при 29,624 и 35,052 углах 2 θ уменьшились, что соответствует разрушению структуры кристаллов брушита. Характерные пики на полученной дифрактограмме 11,044, 29,624, 35,052 2 θ . Размер кристаллитов $D = 22,57$ мкм, что ниже литературных данных [2].

На ИК-спектре образца после адсорбционного эксперимента в области 2800–3000 см⁻¹ проявляются полосы, соответствующие колебаниям связей С-Н в метиленовых группировках органической составляющей. Полосу колебаний при 1650 см⁻¹ следует рассматривать как суммарную, отражающую колебания связей С = О, N-H, O-H в молекулах аминокислоты и ОН-ионов в составе брушита. Также зафиксировано появление специфических полос поглощения, связанных с колебаниями связей N-H и C-N, которые проявляются в областях 3500–3300, 1650–1500, 1360–1000 см⁻¹, что подтверждает возможность адсорбции аминокислот на брушите.

Анализ заряда поверхности по методу капиллярного анализа твердой фазы брушита до проведения процесса адсорбции при pH = 5,00, 6,50, 8,00 ± 0,05 показал, что поверхность брушита заряжена положительно, при данных значениях pH раствора.

Видно, что при добавлении даже небольших количеств аспарагиновой кислоты и глутаминовой кислоты, которые находятся при данных значениях pH раствора в виде отрицательно заряженных цвиттер-ионов, происходит перезарядка поверхности. Это можно объяснить процессом адсорбции аминокислот на поверхности брушита. При добавлении аргинина при данных условиях он находится в виде положительно заряженного цвиттер-иона, перезарядки поверхности не происходит.

Однако характерным можно считать случай с адсорбцией глицина и аланина, при их адсорбции не происходит перезарядки поверхности, на всем промежутке pH раствора, хотя при данных условиях они находятся последовательно в трех формах: положительно заряженного иона, нейтрального цвиттер-иона и отрицательно заряженного иона (табл. 1).

Таблица 1. Знак заряда брушита в присутствии аминокислот одинаковой концентрации

Аминокислота	pH	C _{ак} , моль/л	Знак заряда поверхности брушита
Без аминокислоты	5,00	0,000	+
	6,50		+
	8,00		+
Глицин	5,00	0,004	+
	6,50		+
	8,00		+
Аланин	5,00	0,004	+
	6,50		+
	8,00		+
Аспарагиновая кислота	5,00	0,004	-
	6,50		-
	8,00		-
Глутаминовая кислота	5,00	0,004	-
	6,50		-
	8,00		-
Аргинин	5,00	0,004	+
	6,50		+
	8,00		+

Дальнейшая работа представлена на примере адсорбции глицина на брушите.

В результате проведения адсорбционного эксперимента были получены изотермы адсорбции глицина на брушита (рис. 1). По виду кривых можно сделать вывод, что адсорбция достигает насыщения. Это дает возможность при $C_{ак} = 0,030$ моль/л сравнивать значения адсорбции при разных рН раствора для поиска максимальной адсорбции (табл. 2).

Таблица 2. Значение максимальной адсорбции глицина при варьировании рН

рН	5,00	5,50	6,00	7,00	7,50	8,00
Г, моль/кг	0,500	0,550	0,500	0,700	0,800	0,750

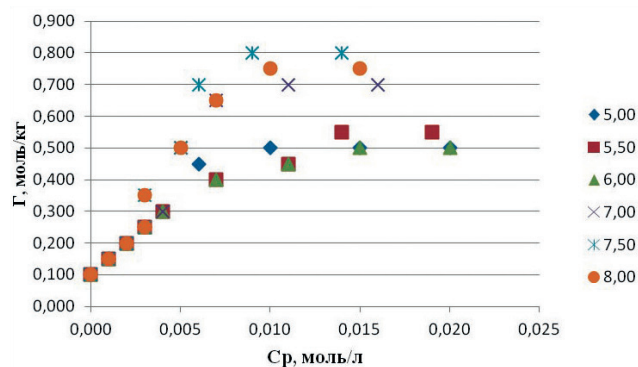


Рис. 1

Таблица 3. Уравнения, описываемые моделями Лэнгмюра и Фрейндлиха, для адсорбции глицина на брушите при варьировании рН раствора

рН	Г _∞ , моль/кг	Уравнения по модели		R ²	
		Лэнгмюра	Фрейндлиха	Лэнгмюра	Фрейндлиха
5,00	0,564	$G = 0,564 \cdot \frac{148,3 \cdot C}{1 + 148,3 \cdot C}$	$G = 3,170 \cdot C^{0,424}$	0,9714	0,8707
5,50	0,631	$G = 0,631 \cdot \frac{119,0 \cdot C}{1 + 119 \cdot C}$	$G = 3,790 \cdot C^{0,467}$	0,9492	0,9282
6,00	0,565	$G = 0,565 \cdot \frac{120,2 \cdot C}{1 + 120,2 \cdot C}$	$G = 3,000 \cdot C^{0,428}$	0,9730	0,9729
7,00	0,939	$G = 0,939 \cdot \frac{170,7 \cdot C}{1 + 170,7 \cdot C}$	$G = 12,43 \cdot C^{0,648}$	0,7830	0,9178
7,50	1,128	$G = 1,128 \cdot \frac{221,1 \cdot C}{1 + 221,1 \cdot C}$	$G = 19,42 \cdot C^{0,704}$	0,6551	0,8993
8,00	1,004	$G = 1,004 \cdot \frac{200,8 \cdot C}{1 + 200,8 \cdot C}$	$G = 13,58 \cdot C^{0,648}$	0,7648	0,9159

Как видно из табл. 2, для глицина характерна максимальная адсорбция при рН = 7,50 ± 0,05 и составляет Г = 0,800 моль/кг. При данном значении рН раствора глицин находится в отрицательно заряженной ионной форме.

Далее была осуществлена обработка данных по моделям Лэнгмюра и Фрейндлиха (табл. 3).

Выводы.

1. Исследована адсорбция аминокислот на брушите, и показано, что для глицина, аланина, аспарагиновой и глутаминовой кислот максимальная адсорбция происходит при рН = 7,50 ± 0,05, а для аргинина при рН = 8,00 ± 0,05.

2. Установлено, что адсорбция глицина описывается моделью Лэнгмюра при рН = 5,00, 5,50,

6,00 ± 0,05, а при рН = 7,00, 7,50, 8,00 ± 0,05, моделью Фрейндлиха; для аланина и аргинина адсорбция – моделью Лэнгмюра; для аспарагиновой и глутаминовой кислот адсорбция описывается моделью Фрейндлиха.

ЛИТЕРАТУРА

1. Голованова О. А. Патогенные минералы в организме человека. Омск : Изд-во ОмГУ, 2006. 400 с.
2. Солоненко А. П. Исследование влияния условий кристаллизации на физико-химические свойства химически модифицированных фосфатов кальция : дис. ... канд. хим. наук. Омск, 2014. 171 с.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ОБЫКНОВЕННОМ ХОНДРИТЕ NORTHWEST AFRICA 869

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

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

Фрагменты метеорита Northwest Africa (NWA) 869 впервые были найдены в 2000 г. в пустыне Сахара. Метеорит относится к обыкновенным хондритам петрологического типа L4-6, (W1, S3) [Connolly, 2006]. Вещество NWA 869 представляет собой крупнозернистые хондритовые брекчии, состоящие из нескольких типов литологий, имеющих разную степень теплового и ударного метаморфизма [Metzler, 2011]. Минеральный состав метеорита представлен оливином, пироксеном, плагиоклазом, троилитом, хромитом, хлоропатитом и металлом [Szurgot, 2009; Hyde, 2015].

В данной работе были рассмотрены структурные особенности металлических вкраплений в образце метеорита NWA 869 (рис. 1). Фазовый состав образца был исследован на дифрактометре общего назначения ДРОН-3 методом порошков с использованием медного монохроматического излучения Cu ($K \lambda_{\alpha} = 1,542 \text{ \AA}$). По данным РФА, металлические образования состоят из камасита, тэнита, троилита, хромита.

Морфология поверхности метеорита была изучена с помощью оптического микроскопа ZEISS Axiovert 40 MAT. Образец был подготовлен по стандартной металлографической методике. На микрофотографиях протравленного аншлифа метеорита обнаружены металлические образования со структурой плессита (Pl) (дисперсной смеси тэнита ($\gamma\text{-Fe}(\text{Ni}, \text{Co})$) и камасита ($\alpha\text{-Fe}(\text{Ni}, \text{Co})$) и расположенного рядом троилита (рис. 2). В некоторых металлических зернах наблюдается самородная медь (Cu) (рис. 2б).

Также на поверхности образца присутствуют зерна размером до 0,5 мм в виде металл-троилитовой



Рис. 1. Исследуемый образец метеорита NWA 869

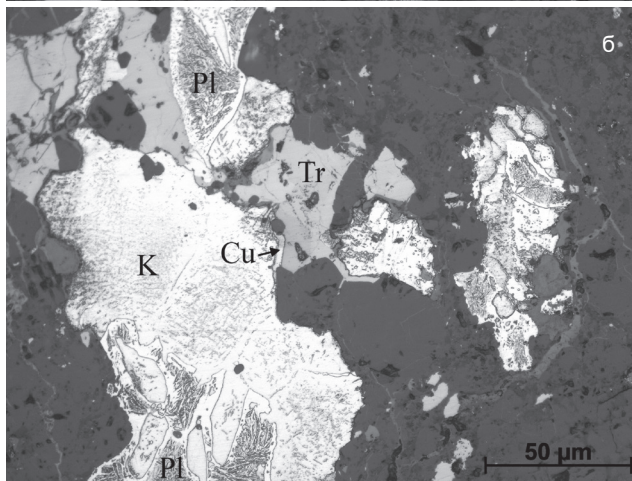
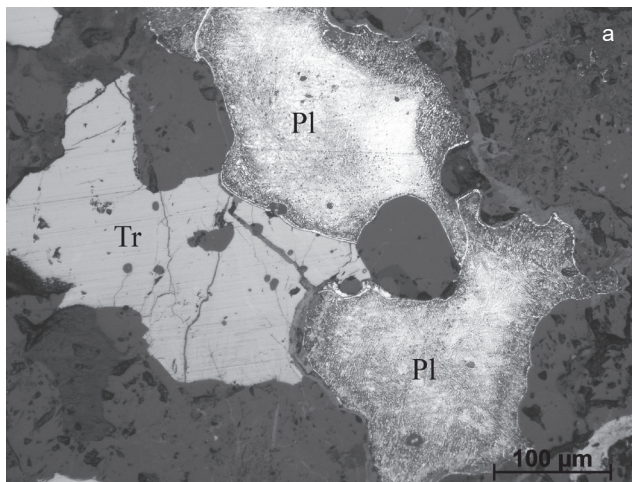


Рис. 2. Металлические зерна: а) со структурой плессита; б) с плесситом, камаситом и медью

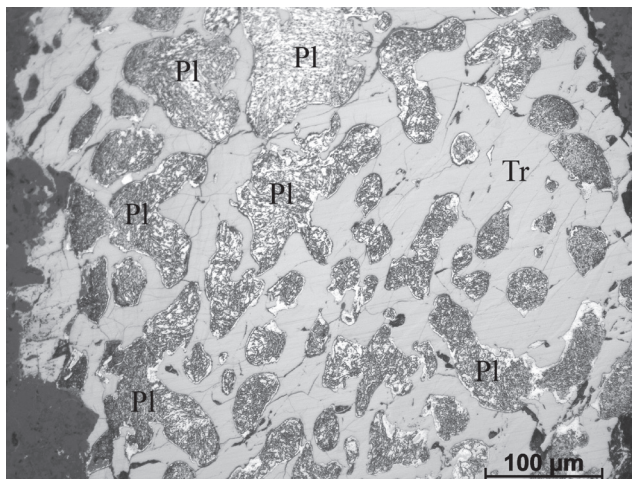


Рис. 3. Металл-троилитовое образование

эвтектики, имеющей структуру троилита с вкраплениями плессита (рис. 3).

Такого рода образования могли быть сформированы при быстром неравновесном затвердевании расплава Fe-Ni-S [Chen, 2002].

Исследование структурных особенностей ходритов с разной литологией важно для понимания процессов ударного преобразования вещества в космическом пространстве.

ЛИТЕРАТУРА

1. Connolly H. C., Zipfel J., Grossman J. N., Folco L., Smith C., Jones R. H., Richter K., Zolensky M., Russell S. S., Benedix G. K., Yamaguchi A., Cohen B. A. The Meteoritical Bulletin. № 90 // *Meteoritics & Planetary Science*. 2006. Vol. 41. № 9. P. 1383–1418.
2. Chen M., Xie X., Wang D., Wang S. Metal-troilite-magnetite assemblage in shock veins of Sixiangkou meteorite // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2002. Vol. 66. № 17. P. 3143–3149.
3. Hyde B. C., Tait K. T., Rumble III D., Iizawa M. R. M., Thompson M. S., Nicklin I., Gregory D. A. Achondritic impactor clasts in Northwest Africa 869 // 46th Lunar and Planetary Science Conference. 2015. P. 1983.
4. Metzler K., Bischoff A., Greenwood R. C., Palme H., Gellissen M., Hopp J., Franchi I. A., Trierloff M. The L3–6 chondritic regolith breccia Northwest Africa (NWA) 869: (I) Petrology, chemistry, oxygen isotopes, and Ar-Ar age determinations // *Meteoritics & Planetary Science*. 2011. Vol. 46. № 5. P. 652–680.

РЕДКОЗЕМЕЛЬНАЯ УРАН-ТОРИЕВАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ ВЕРХНЕПРОТЕРОЗОЙСКИХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ СЛАНЦЕВ ПОЛЯРНОГО УРАЛА

О. В. Гракова, Н. С. Уляшева

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, ovgrakova@geo.komisc.ru

На территории Центрально-Уральской зоны Полярного Урала среди пород няровейской серии (RF₂) широко распространены углеродсодержащие сланцы. Углеродсодержащие сланцы залегают в виде пластов мощностью до 2 м среди метатерригенных пород, испытавших метаморфизм зеленосланцевой и эпидот-амфиболитовой фаций, и имеют хлорит-мусковит-кварцевый, мусковит-кварцевый и эпидот-альбит-хлорит-кварц-серицитовый составы [4, 5]. По данным В. А. Душина и его соавторов [3], они характеризуются надкларковыми значениями серебра, цинка, свинца, ванадия, фосфора, платиноидов и др.

Акцессорные и рудные минералы в сланцах няровейской серии изучались на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 3 LMN с энергодиспер-

сионной приставкой Instruments X-Max (аналитик С. С. Шевчук) в ЦКП «Геонаука» ИГ Коми НЦ УрО РАН.

Редкоземельные уран-ториевые минералы представлены монацитом, ксенотимом и коффинитом.

Монацит наблюдается в виде образований неправильной изометричной формы и удлинённых зерен, расположенных согласно сланцеватости породы, размером 5–100 мкм (рис. 1а, б, е). Он часто ассоциирует с ксенотимом (рис. 1г). Этот минерал представлен двумя разновидностями: U–Th монацитами с низким содержанием редкоземельных элементов (табл. 1, № 1–3, 5, 6) и REE монацитами с низким содержанием урана и тория (табл. 1, № 4, 7–9). U–Th монацит тесно ассоциирует с углеродистым веществом (рис.

Таблица 1. Химический состав монацитов и уранториевых монацитов из углеродсодержащих сланцев няровейской серии

№ анализа	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Химические соединения	SiO ₂	1.9	0.82	7.39	15.94	5.02	7.44	30.01	19.66	32.92
	P ₂ O ₅	29.04	30.05	28.88	12.04	28.76	28.28	13.43	21.84	16.51
	Y ₂ O ₃	–	–	3.87	–	–	–	–	3.34	4.87
	ThO ₂	4.39	1.11	2.41	44.09	1.3	1.38	26.97	20.6	6.07
	UO ₂	–	–	0.58	9.59	–	–	5.58	18.83	16.91
	La ₂ O ₃	15.49	15.18	16.97	–	19.8	18.84	0.26	–	–
	Ce ₂ O ₃	30.69	31.59	24.17	–	26.41	24.78	1.4	0.86	–
	Pr ₂ O ₃	3.03	3.14	1.66	–	3.14	2.41	0.42	–	–
	Nd ₂ O ₃	11.79	13.09	9.01	–	12.47	9.51	1.22	1.42	–
	Sm ₂ O ₃	2.12	2.94	–	–	0.91	–	–	0.78	–
	Gd ₂ O ₃	0.93	1.79	–	–	–	–	–	–	–
	CaO	0.5	0.29	1.48	–	0.91	0.86	0.68	0.79	0.75
	FeO	–	–	3.23	5.34	0.58	1.52	6.73	9.91	10.65
	ZrO ₂	–	–	–	11.83	–	–	11.18	–	10.68
	PbO	–	–	–	–	–	0.67	–	–	–
	Al ₂ O ₃	–	–	–	–	0.7	2.87	1.53	1.97	0.64
	SO ₃	–	–	–	1.17	–	1.06	–	–	–
	K ₂ O	–	–	0.35	–	–	0.38	–	–	–
	Na ₂ O	–	–	–	–	–	–	0.59	–	–

Примечание: номера анализов: 1–3, 5, 6 – монацит; 4, 7–9 – уран-ториевый монацит. Эмпирические формулы монацита:

- $(Th_{0,03}La_{0,18}Ce_{0,36}Pr_{0,04}Nd_{0,14}Sm_{0,02}Gd_{0,01}Ca_{0,02})_{0,81}(Si_{0,39}P_{0,79})_{1,18}O_4$;
- $(Th_{0,01}La_{0,18}Ce_{0,36}Pr_{0,04}Nd_{0,15}Sm_{0,03}Gd_{0,02}Ca_{0,01})_{0,8}(Si_{0,4}P_{0,8})_{1,2}O_4$;
- $(Y_{0,07}Th_{0,02}U_{0,01}La_{0,2}Ce_{0,29}Pr_{0,02}Nd_{0,1}Ca_{0,05}Fe_{0,09}K_{0,01})_{0,86}(Si_{0,4}P_{0,8})_{1,2}O_4$;
- $(Th_{0,5}U_{0,1}Fe_{0,22}Zr_{0,29}S_{0,04})_{1,15}(Si_{0,25}P_{0,51})_{0,76}O_4$;
- $(Th_{0,01}La_{0,24}Ce_{0,32}Pr_{0,04}Nd_{0,15}Sm_{0,01}Ca_{0,03}Fe_{0,02}Al_{0,03})_{0,85}(Si_{0,38}P_{0,78})_{1,16}O_4$;
- $(Th_{0,01}La_{0,22}Ce_{0,29}Pr_{0,03}Nd_{0,11}Ca_{0,03}Fe_{0,04}Pb_{0,01}Al_{0,11}S_{0,03}K_{0,02})_{0,9}(Si_{0,38}P_{0,76})_{1,14}O_4$;
- $(Th_{0,3}U_{0,06}La_{0,01}Ce_{0,03}Pr_{0,01}Nd_{0,02}Sm_{0,04}Ca_{0,28}Zr_{0,27}Al_{0,09}Na_{0,03})_{1,17}(Si_{0,29}P_{0,58})_{0,87}O_4$;
- $(Y_{0,07}Th_{0,18}U_{0,15}Ce_{0,01}Nd_{0,02}Sm_{0,01}Ca_{0,03}Fe_{0,32}Al_{0,09})_{0,88}(Si_{0,36}P_{0,72})_{1,08}O_4$;
- $(Y_{0,12}Th_{0,06}U_{0,16}Ce_{0,04}Pr_{0,04}Nd_{0,24}Sm_{0,03}Fe_{0,106}S_{0,32}P_{0,64})_{0,96}O_4$.

Таблица 2. Химический состав ксенотимов из углеродсодержащих сланцев няровейской серии

№ анализа	1	2	3	4
SiO ₂	–	5.29	–	1.32
P ₂ O ₅	35.28	31.87	32.19	34.59
Y ₂ O ₃	44.79	45.27	43.38	47.22
ThO ₂	–	0.39	–	1.84
UO ₂	–	1.27	–	0.73
Ce ₂ O ₃	–	0.74	–	–
Gd ₂ O ₃	3.22	1.32	–	–
Tb ₂ O ₃	0.89	–	–	–
Dy ₂ O ₃	5.86	4.75	2.64	2.47
Ho ₂ O ₃	1.19	1.26	–	1.39
Er ₂ O ₃	4.02	3.32	3.78	4.6
Tm ₂ O ₃	0.94	–	–	1.1
Yb ₂ O ₃	3.81	2.39	5	4.74
CaO	–	–	0.89	–
FeO	–	0.78	–	–
Al ₂ O ₃	–	0.91	–	–
K ₂ O	–	0.44	–	–
TiO ₂	–	–	12.12	–

Химические соединения

Эмпирические формулы ксенотима:

- $(Y_{0,78}Gd_{0,04}Tb_{0,01}Dy_{0,06}Ho_{0,01}Er_{0,04}Tm_{0,01}Yb_{0,04})_{0,99}P_{0,99}O_4$;
- $(Y_{0,79}Th_{0,01}U_{0,01}Ce_{0,01}Gd_{0,01}Dy_{0,05}Ho_{0,01}Er_{0,03}Yb_{0,02}Fe_{0,02}Al_{0,04}K_{0,02})_{1,02}(Si_{0,17}P_{0,89})_{1,06}O_4$;
- $(Y_{0,72}Dy_{0,03}Er_{0,04}Yb_{0,05}Ca_{0,03})_{0,87}(Ti_{0,29}P_{0,86})_{1,15}O_4$;
- $(Y_{0,83}Th_{0,01}U_{0,01}Dy_{0,03}Ho_{0,02}Er_{0,05}Tm_{0,01}Yb_{0,05})_{1,01}(Si_{0,04}P_{0,97})_{1,01}O_4$.

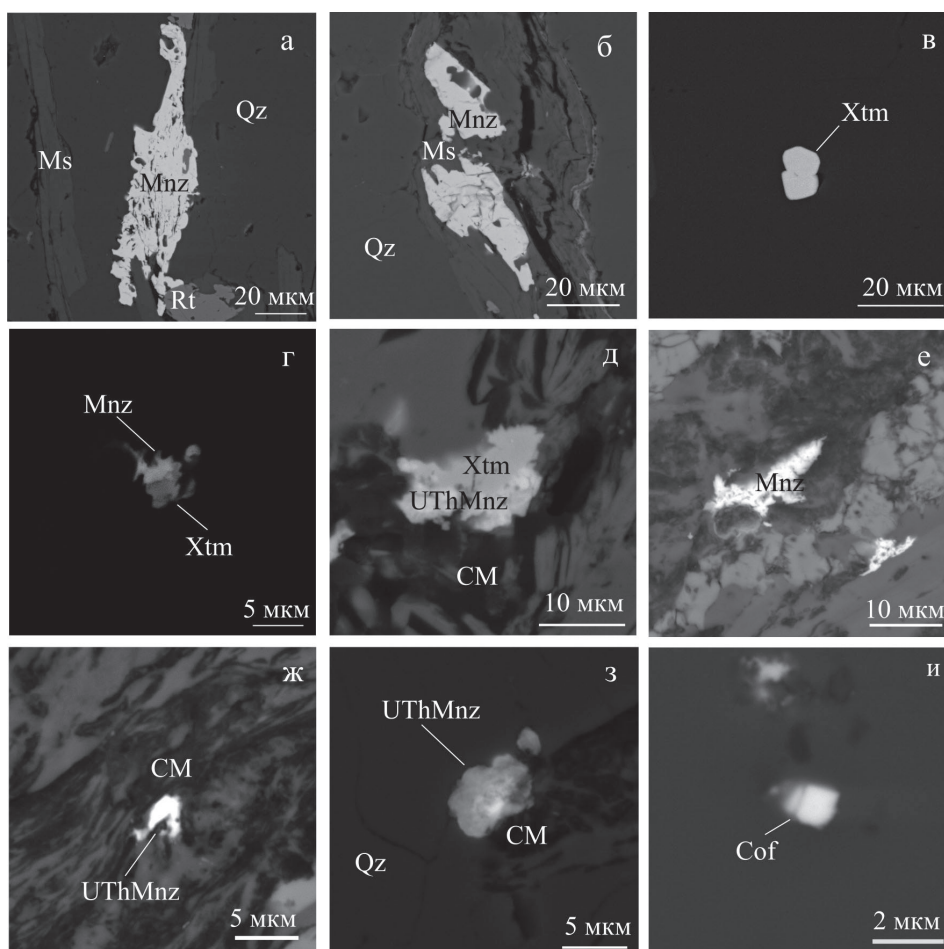


Рис. 1. Взаимоотношения монацита (Mnz), уран-ториевого монацита (UThMnz), ксенотима (Xtm) и коффинита (Cof) в углеродсодержащих сланцах няровейской серии: а – монацит в виде удлиненного образования, б – монацит в виде образований неправильной формы в мусковите (Ms), в – слабоокатанное зерно ксенотима, г – сростание монацита и ксенотима в виде неправильной формы, д – взаимоотношение ксенотима, уран-ториевого монацита и углеродистого вещества (CM), е – горизонтально-вытянутое образование неправильной формы монацита, ж – включение уран-ториевого монацита в углеродистом веществе, з – изометричное образование уран-ториевого монацита в ассоциации с углеродистым веществом, и – призматический кристалл коффинита

1д, ж, з) и содержит высокие количества циркония (до 11,83 %). В породе нередко присутствуют ксенотим-ториево-монацитовые фазы (рис. 1д). Химический состав и формулы монацита приведены в табл. 1. В качестве примесей этот минерал содержит Fe, Al, K, Si, Pb и S.

Ксенотим представлен изометричными зернами и образованиями неправильной формы размером 10–30 мкм. В породе встречаются также две разновидности этого минерала. Одна из них имеет изометричную форму зерен с четко очерченными краями и без примесей (рис. 1в). Другая разновидность ксенотима представлена выделениями неправильной формы с неясно очерченными краями, часто ассоциирующими с монацитами и содержащими в качестве примесей уран и торий (рис. 1г, д). Химический состав и формулы ксенотима приведены в табл. 2.

Коффинит встречается реже по сравнению с монацитом и ксенотимом и представлен призматическими кристаллами с неровными гранями (рис. 1и). Химический состав коффинита, мас. %: UO_3 75.87, SiO_2 20.11, PbO 3.2, OsO_2 0.82.

Формирование U–Th редкоземельных минералов няровейской серии представляется следующим образом. Известно, что уран и редкоземельные элементы накапливаются в углеродистых осадках в процессе их образования [6]. В дальнейшем при метаморфиче-

ских и постметаморфических процессах происходит перераспределение вещества, привнос флюидами Th и формирование в породах монацита, ксенотима и коффинита. Тесная пространственная связь тория и урана с углеродистым веществом указывает на то, что, возможно, торий также накапливался в осадках вместе с ураном, либо же углеродистое вещество является важным агентом при транспортировке этих элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Душин В. А., Сердюкова О. П., Малюгин А. А. и др. Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1:200000. 2-е изд. Сер. Полярно-Уральская. СПб. : ВСЕГЕИ, 2007. 340 с.
2. Уляшева Н. С. Геохимические особенности metabазитов няровейской серии Харбейского выступа (Полярный Урал) // Вопросы естествознания (Иркутский государственный университет путей сообщения). 2015. № 4. С. 132–134.
3. Уляшева Н. С., Гракова О. В. Первичный состав пород няровейской серии (Полярный Урал) // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2016. № 2. С. 24–35.
4. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Минеральные индикаторы литогенеза. Сыктывкар : Геопринт, 2008. 564 с.

АВТОРАДИАЦИОННЫЕ ПОВРЕЖДЕНИЯ В ЦИРКОНАХ ПО ДАННЫМ ЯМР И МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

А. Е. Гречановский¹, Н. Н. Ерёмин²

¹ Институт геохимии, минералогии и рудообразования, г. Киев, grechanovsky@gmail.com

² Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, г. Москва, neremin@geol.msu.ru

Циркон $ZrSiO_4$ – акцессорный минерал магматических, метаморфических и осадочных пород, в незначительном количестве содержащийся в лунных минералах, метеоритах и тектитах. Многие исследователи рассматривают циркон как перспективную матрицу для утилизации ядерного топлива и оружейного плутония. α -распад радиоактивных элементов (в основном U и Th), изоморфно замещающих атомы Zr, обуславливает разрушение кристаллической структуры и переход циркона в метамиктное состояние. Обычно циркон содержит 5 – 4000 ppm U и 2 – 2000 ppm Th и широко используется в U-Th-Pb датировании геологических объектов [Ewing et al., 2003; Nasdala et al., 2003; Липова, 1972].

Природа метамиктности циркона исследуется комплексом физико-химических методов длительное время. В зависимости от накопленной дозы α -облучения D выделяют три стадии разрушения структуры циркона [Ewing et al., 2003]. В слабометамиктном цирконе ($D < 3 \cdot 10^{18}$ α -распад/г, I стадия) преобладают точечные дефекты. При средней степени метамиктности ($D = (3 - 8) \cdot 10^{18}$ α -распад/г, II стадия) структура состоит из кристаллических областей с точечными дефектами и аморфизованных областей. В метамиктном цирконе ($D > 8 \cdot 10^{18}$ α -распад/г, III стадия) дальний порядок отсутствует, структура пористая. Возможно также формирование областей аморфных фаз SiO_2 и ZrO_2 [Ashbrook, Farnan, 2004].

Исследования метамиктных цирконов методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) установили ряд характерных особенностей структуры метамиктных цирконов, в том числе наличие кристаллических и аморфных областей, большое количество дефектов в кристаллических областях, формирование фаз SiO_2 и ZrO_2 в аморфных областях [Farnan, 1999; Farnan, Salje, 2001; Пономаренко и др., 2009]. Несмотря на значительный объем исследований, представления о механизмах радиационного повреждения структуры циркона остаются дискуссионными.

Целью данной работы было выяснение особенностей структуры метамиктных цирконов Ястребецкого рудопоявления Украинского щита и особенностей их рекристаллизации.

Объекты и методы исследования. Были исследованы цирконы: образец 1 (скважина № 23, глубина – 627 м, со значительным содержанием U (III стадия)) и образец 2 (скважина № 23, глубина – 1302,5 м, содержание U в котором существенно меньше (II ста-

дия)). Возраст цирконов, по данным работы [Лупашко и др., 2012], составляет 1,6 млрд лет.

В качестве основных методов исследования был использован ЯМР высокого разрешения (MAS ЯМР) на ядре ^{29}Si , а также метод рентгенофазового анализа РФФА.

Образец 1 последовательно прогревали при температурах 600, 800, 900 и 1000 °C в течение 1 ч, после чего проводили его исследование методом MAS ЯМР. Также этим методом был исследован исходный образец 2. Спектры ЯМР регистрировали на импульсном спектрометре с Фурье преобразованием AVANCE – 400 (Bruker). Частота вращения образцов – 5 кГц. Химические сдвиги δ измерены в миллионных долях (ppm) относительно тетраметилсилана (ТМС).

Рентгеновский анализ порошковых образцов циркона (для исходных образцов 1 и 2 и для образца 1 после отжига 800 и 1000 °C) проводился на дифрактометре ДРОН-3М, медном излучении ($Cu_{K\alpha} = 1,54178 \text{ \AA}$) со скоростью сканирования 0,5–0,2 град./мин. Область сканирования образцов – 10–92° 2 θ . Дифрактограммы и спектры ЯМР были получены при комнатной температуре.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Экспериментальные результаты, полученные по данным MAS ЯМР, приведены на рис. 1. С использованием модуля SOLA программного комплекса TopSpin было выполнено разделение ЯМР спектров. Результаты приведены в табл. 1 (химический сдвиг δ , ширина $\Delta\nu_{1/2}$ (ppm), интенсивность I (%)). Также в этой таблице даны расчеты степени кристалличности циркона, полученные по формуле:

$$f_c = \frac{I_{crist}}{I_{crist} + I_{am}} \quad (1)$$

где I_{crist} – интегральная интенсивность брэгговских рефлексов, I_{am} – интегральная интенсивность диффузного рассеяния.

Спектры MAS ЯМР ^{29}Si исходных и отожженных образцов представлены одной узкой компонентой (рис. 1, табл. 1) с индексом полимеризации Q^0 (Q^n – количество мостиковых атомов кислорода на один атом Si), а также несколькими компонентами с индексами полимеризации Q^2, Q^3, Q^4 , которые относятся к аморфной фазе. Видно, что при температуре 600 °C для образца 1 кристаллическая фаза увеличивается за счет уменьшения Q^2 -фазы. С другой стороны, часть Q^3 -фазы начинает уходить в Q^4 -фазу (фазу кремнезема). При 800 °C продолжается некоторое увеличение фазы Q^0 за счет фазы Q^2 , но в основном происходит

Таблица 1. Характеристики линий MAS ЯМР ^{29}Si исходных и отожженных образцов и результаты РФФА

Образец		1					2
Темп. отжига		–	600	800	900	1000	–
Q^0	d	–82.1	–81.9	–82.6	–82.4	–82.3	–82.2
	$\Delta\nu_{1/2}$	6.4	6.3	5.6	5.3	5.4	7.1
	I	40	51	56	56	85	61
Q^2	d	–90.2	–90.7	–89.3/–95.4	–87.7/–93.2/–97.7	–90.5/–95.0	–87.2/–94.8
	$\Delta\nu_{1/2}$	12.5	10.6	5.6/5.3	6.9/4.2/4.4	5.4/7.1	8.8/8.3
	I	27	18	8/7	7/4/3	1/3	20/7
Q^3	d	–100.2	–99.6	–101.1	–101.5/–105.1	–104.9	–
	$\Delta\nu_{1/2}$	16.1	12.3	7.4	4.7/5.2	5.9	–
	I	29	27	11	4/6	5	–
Q^4	d	–	–108.7	–109.9	–111.4	–112.6	–106.6
	$\Delta\nu_{1/2}$	–	4.6	11.2	10.5	5.0	2.8
	I	–	2	19	20	6	1
f_c		35	–	56	–	75	–

значительный переход Q^3 -фазы в Q^4 -фазу. При температуре 900 °C заметных изменений не происходит, а при 1000 °C значительно уменьшается фаза Q^4 , которая переходит в кристаллическую фазу Q^0 . Результаты MAS ЯМР хорошо согласуются с данными РФФА (степень кристалличности f_c) (табл. 1).

Для получения дополнительных данных нами было проведено моделирование методом молекулярной динамики (МД) движения атома тория с энергией 70 кэВ (аналог атома отдачи), а также МД-моделирование трех последовательных каскадов смещений с энергией 20 кэВ. Методика расчетов детально описана в наших предыдущих работах [Urusov et al, 2012]. Результаты показывают, что в результате радиационного воздействия образуется аморфная фаза Q^n с $n = 1,5$. Это означает, что фазы Q^3 и Q^4 образуются при перекрывании каскадов в уже аморфизованном цирконе. На это указывает также тот факт, что в образце 2 эти фазы практически отсутствуют.

Выводы. Таким образом, в результате проведенных экспериментальных и теоретических исследований цирконов Ястребецкого рудопроявления Украинского щита можно сделать следующие выводы:

1) установлено, что цирконы Ястребецкого рудопроявления Украинского щита относятся к метамиктным цирконам (образец 1) и к цирконам со средней метамиктностью (образец 2);

2) методом ядерного магнитного резонанса высокого разрешения (MAS ЯМР) показано, что в исходных цирконах отсутствует фаза кремнезема (фаза с индексом полимеризации Q^4). В цирконах со средней степенью метамиктности также отсутствует фаза Q^3 . Эти данные подтверждаются результатами моделирования методом молекулярной динамики. Результаты MAS ЯМР хорошо согласуются с данными РФФА;

3) при отжиге циркона ($T \geq 600$ °C) фаза Q^2 уходит в кристаллическую фазу, а фаза Q^3 – в фазу кремнезема. При температуре отжига 1000 °C фаза кремнезема переходит в кристаллическую фазу.

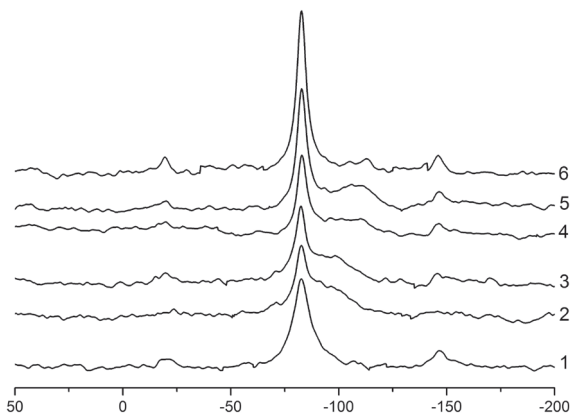


Рис. 1. Спектры MAS ЯМР ^{29}Si исходного образца 2 (1) и образца 1: исходного (2) и после отжига при $T = 600$ (3), 800 (4), 900 (5) и 1000 (6) °C

ЛИТЕРАТУРА

- Ashbrook S. E., Farnan I. Solid-state ^{17}O nuclear magnetic resonance spectroscopy without isotopic enrichment: direct detection of bridging oxygen in radiation damaged zircon // Solid State Nucl. Magn. Reson. 2004. Vol. 26. P. 105–112.
- Ewing R. C., Meldrum A., Wang L., Weber W. J., Corrales L. R. Radiation Effects in Zircon // Rev. Miner. Geochem. 2003. Vol. 53. P. 387–425.
- Farnan I. ^{29}Si NMR characterisation of the crystalline-amorphous transition in ZrSiO_4 // Phase Transitions. 1999. Vol. 69. P. 47–60.
- Farnan I., Salje E. K. H. The degree and nature of radiation damage in zircon observed by ^{29}Si nuclear

- magnetic resonance // *J. Appl. Phys.* 2001. Vol. 89. P. 2084–2090.
5. Nasdala L., Zhang M., Kempe U., Panczer G., Gaft M., Andrut M., Plötze M. Spectroscopic methods applied to zircon // *Rev. Miner. Geochem.* 2003. Vol. 53. P. 427–467.
 6. Urusov V. S., Grechanovsky A. E., Eremin N. N. Mechanisms of radiation damage of zircons deduced from computer simulation // *Geology of Ore Deposits.* 2012. Vol. 54. P. 398–409.
 7. Липова И. М. Природа метамиктных цирконов. М. : Атомиздат, 1972. 158 с.
 8. Лупашко Т., Ильченко Е., Гречановская Е., Возняк Д., Кривдик С., Кульчицкая А. Кристаллохимические особенности циркона из сиенитов расслоенных интрузий Азовского и Ястребецкого Zr, REE и Y месторождений // *Минералогический сборник.* 2012. Т. 62. С. 158–172.
 9. Пономаренко А. Н., Брик А. Б., Гречановский А. Е., Лариков А. Л., Калинин А. М. Физические модели, методы исследования и свойства метамиктных цирконов // *Минералогический журнал.* 2009. Т. 29. С. 45–58.

МИНЕРАЛЫ И КОСМОС. НАСТОЯЩЕЕ И БУДУЩЕЕ**В. И. Гроховский**

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
г. Екатеринбург, grokh47@mail.ru

Благодаря систематическому химическому и минералогическому изучению метеоритов минералогия уже в XIX в. стала первой из наук о Земле, которой покорила космическая «отрасль». Тем не менее, только в 1962 г. эта тенденция нашла свое официальное выражение, когда Международная минералогическая ассоциация (ИМА) сформировала рабочую группу «Космическая минералогия». Затем последовал этап сбора частиц межпланетной пыли в стратосфере и доставка на Землю лунного грунта.

Когда астрономам стало известно о существовании твердых частиц в межзвездном пространстве, их прежде всего заинтересовал минеральный состав этих частиц. В конце XX в. прорыв в надежной идентификации некоторых минералов околозвездной пыли был сделан с помощью спектроскопических измерений на инфракрасной космической обсерватории ISO. Наблюдение полос в области спектра около 10 мкм позволило выявить наличие кристаллических силикатов и других минералов. Успешные контакты астрономов и минерологов нашли выражение в появлении термина «астроминералогия» наряду с такими обозначениями, как астрофизика и астрохимия. В 2003 г. АИМ учредила рабочую группу «Astromineralogy».

В настоящее время для лабораторных исследований доступно вещество внеземного происхождения, доставленное с поверхности Луны космическими кораблями Apollo и АМС Луна, с астероида Itokawa (миссия Hayabusa), частицы пыли кометы Wild2 (проект STSRDUST) и разнообразные метеориты. Изучение метеоритных минералов дает обширную информацию об условиях и эволюции тел в нашей Солнечной системе. Вместе с тем в примитивных метеоритах удалось обнаружить досолнечные зерна минералов. Характерной особенностью досолнечных минералов является их изотопный состав, который существенно отличается от солнечного. Среди этих зерен диагностированы минералы: алмаз, графит, карбид кремния (SiC), корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), нитрид кремния (Si_3N_4) некоторые оксиды, карбид титана TiC, оливин.

Одной из основных, но до сих пор нерешенных проблем в минералогии хондритов остается понимание происхождения хондр и тугоплавких включений (CAI). Минералы, образующие эти компоненты хондритов, дают важную информацию об условиях и процессах, происходящих в разное время и в разных областях протопланетного диска, в том числе о ради-

альном переносе твердых частиц в диске, продолжительности стадии аккреции, структуре и термической эволюции родительских тел хондритов.

Значительный интерес представляют данные о минералогии кометного вещества, поскольку это наиболее примитивный материал, сохранившийся с ранних этапов формирования Солнечной системы. Прямые измерения вещества комет Галлея, Wild2, Чурюмова – Герасименко наряду с данными инфракрасной спектроскопии показывают наличие в них смеси неравновесных оливина и пироксена, аморфных силикатов, Fe-Ni-сульфидов и незначительного количества оксидов и других минералов.

Минералогия весьма значима и в решении проблем кометно-астероидной опасности, поскольку степень этой опасности связана с составом и структурой объектов, сближающихся с Землей. На настоящий момент нерешенной задачей остается несоответствие процентного соотношения между типами астероидов по классификации SMASS и типами метеоритов. Распределение по типам метеоритов претерпело существенное изменение после поступления в коллекции большого количества вещества метеоритов из Антарктиды и пустынь.

В последнее время появилась инициатива правительства Люксембурга и Европейского космического агентства по освоению ближайших астероидов и проведению там горных работ. Такие миссии должны опираться на глубокие знания о минеральном составе и физических свойствах астероидов, также у инженеров возник ряд вопросов по условиям высадки, работы, добычи, обогащения и извлечения минералов, которые обсуждались на совещании в Люксембурге.

В ближайшее время ожидается доставка вещества с астероида 1999 JU3 (миссия Hayabusa2) и астероида Bennu (проект OSIRIS-REx). Космические запуски уже состоялись, и при успешном завершении полетов предстоит огромная работа по изучению реголита и минералов астероида класса С. Количество досолнечных минералов в настоящее время насчитывает десятки, метеоритных – сотни, а земных – тысячи единиц, так что есть куда стремиться для уменьшения этой разницы. В космической минералогии еще много нерешенных вопросов.

*Работа выполнена при поддержке
Министерства образования и науки РФ
(проект № 1514) и акта 211
Правительства РФ.*

АУТИГЕННЫЕ КАРБОНАТЫ В МАЛЫХ СОЛЕННЫХ ОЗЕРАХ ЗАПАДНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ – ПОКАЗАТЕЛИ ИЗМЕНЕНИЙ КЛИМАТА ГОЛОЦЕНА

И. В. Даниленко, П. А. Солотчин, Э. П. Солотчина

Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск, Ira27021980@mail.ru

Актуальность проблемы прогноза изменений окружающей среды и климата в ближайшем будущем базируется на изучении большого числа различных объектов, которые могут служить естественными палеоклиматическими летописями. К таким объектам относятся голоценовые эвапоритовые разрезы донных осадков мелководных озер, приуроченные к территориям с господством аридных и семиаридных климатических обстановок. Известно, что отложения подобных озер в силу своих небольших размеров обладают исключительной чувствительностью к климатическим изменениям [Last, Ginn, 2005].

Высокая степень влияния региональных климатических и природных факторов на осадконакопление во внутриконтинентальных водоемах обуславливает необходимость всестороннего изучения их донных отложений при проведении палеоклиматических реконструкций. Наиболее интересным представляется изучение минералого-кристаллохимических характеристик аутигенных минеральных фаз, поскольку состав и структура осаждающихся минералов непосредственным образом зависят от химизма озерных вод, который в свою очередь контролируется климатом региона. И наиболее отчетливо эта зависимость проявляется для низкотемпературных хемогенных карбонатов, которые характеризуются широким спектром изоморфизма в их кристаллической решетке и значительными вариациями степени порядка/беспорядка в структуре [Ридер, 1987].

В качестве объекта исследований мы выбрали осадочный разрез озера Долгое, которое входит в группу Еравнинских озер (Республика Бурятия), расположенное на юго-западе Витимского плоскогорья [Плюснин, Перязева, 2012]. Озеро Долгое является закрытым, его воды относятся к гидрокарбонатно-хлоридным натриевым и имеют достаточно высокую минерализацию – до 4,87 г/л. Воды щелочные (уровень pH – до 9,6), что связано со значительным содержанием в них гидрокарбонат-иона (3172 мг/л). Следует также отметить повышенное (167 мг/л) по сравнению с кальцием (11 мг/л) содержание магния в водах озера. Керн донных отложений длиной 96 см был получен бурением со льда в точке с координатами N 52°32,325', E 111°19,357', глубина воды в точке бурения – 4,4 м. Вскрытый разрез представляет собой в разной степени насыщенный водой пелитовый ил с примесью алевритового материала, диатомей, спикул губок и растительного детрита. Частота опробования керна – 1 см (рис. 1).

Исследования вещественного состава осадков проводились при помощи комплекса методов, включающего рентгеновскую (XRD) дифрактометрию (дифрактометр ARL X'TRA, излучение CuK_α), ИК-спектроскопию (Фурье-спектрометр VERTEX 70 FT I), сканирующую электронную микроскопию, анализ стабильных изотопов кислорода и углерода ^{18}O и ^{13}C и атомную абсорбцию. В осадках на протяжении всего разреза преобладает разупорядочный диоктаэдрический смектит. Терригенная компонента – кварц, калиевый полевой шпат, плагиоклаз, отмечается в количестве не более 10–15 %, присутствует органическое вещество. Содержание карбонатов в образцах не превышает 20 % от минерального состава осадков. Проведенные исследования показали, что карбонатные минералы в донных отложениях озера Долгое принадлежат к кальцит-доломитовому ряду. Лишь в верхней части разреза в интервале 0–7 см наряду с ними присутствует гидромагнезит $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2). Диагностика карбонатов проводилась методом XRD-анализа по наиболее интенсивным отражениям в области углов 28–33° 2 θ CuK_α . Значения межплоскостных расстояний d_{104} в интервале от 3,036 Å (кальцит) до 2,887 Å (стехиометрический доломит) служат мерой их магнезиальности. На рентгеновских дифрактограммах пики карбонатных минералов ряда кальцит-доломит образуют два широких максимума переменной интенсивности. Первый слагают низкомагнезиальные (содержание MgCO_3 в структуре < 4–5 мол. %) и промежуточные (5–18 мол. % MgCO_3) кальциты, второй – высоко-Mg кальциты (30–43 мол. % MgCO_3) и Ca-избыточные доломиты, в которых избыток CaCO_3 может достигать 7 мол. % [Солотчина, 2014]. Разложение расширенных дифракционных максимумов на индивидуальные пики с помощью функции Пирсона VII позволило установить положение и интегральную интенсивность каждого пика и получить количественные соотношения карбонатов (рис. 2). Характер ИК-спектров проб в области полос поглощения ν_2 и ν_3 карбонат-ионов подтверждает данные XRD-анализа (рис. 3).

Осаждение тех или иных карбонатов определяется следующими факторами: $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ отношением в воде, карбонатной щелочностью, соленостью, величиной pH, органической продуктивностью озера, температурой воды. Все эти параметры контролируются водным балансом, зависящим в свою очередь от климатических условий. Аридизация, сопровождаю-

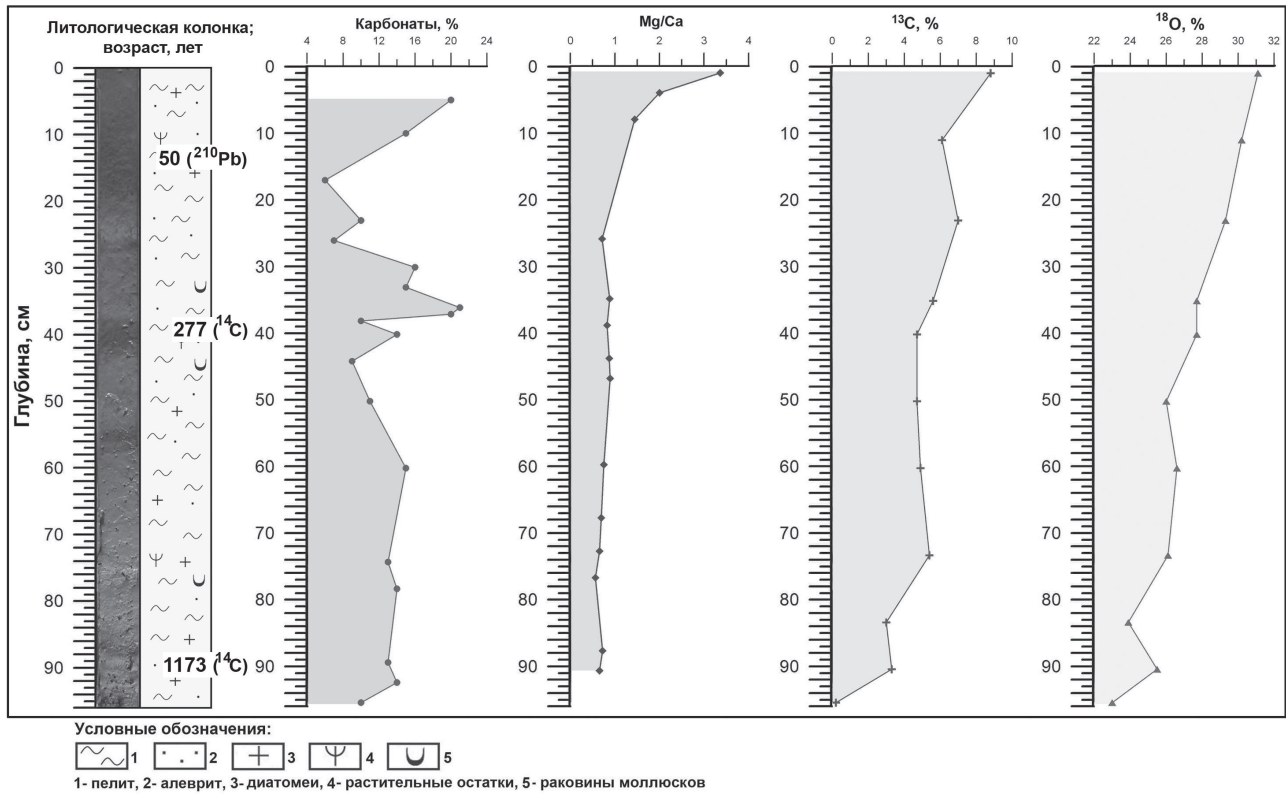


Рис. 1. Литологическая колонка, распределение карбонатов, Mg/Ca-отношение и стабильные изотопы ¹⁸O и ¹³C

щаяся падением уровня вод и ростом величины Mg/Ca-отношения, приводит к осаждению серии высокомагнезиальных кальцитов и Са-доломитов и, наоборот, теплый и влажный климат способствует формированию низкомагнезиальных и промежуточных Mg-кальцитов. На основе анализа состава низкотемпературных хемогенных карбонатов в отложениях озера Долгое, кристаллохимических и структурных особенностей индивидуальных карбонатных фаз, последовательности их формирования нами выделены четыре стадии эволюции озера.

Отложения нижней половины разреза 40–96 см – стадия IV – сформировались в неустойчивых, периодически меняющихся природных обстановках, о

чем свидетельствует переменное содержание низко- и высокомагнезиальных карбонатных фаз даже в соседних образцах. Однако в целом этот интервал характеризуется большим содержанием низко-Mg и промежуточных кальцитов и, следовательно, большей гумидностью климата, чем перекрывающий слой 22–40 см – стадия III, обогащенный высоко-Mg кальцитами и Са-избыточными доломитами, что указывает на усиление аридности. В интервале 12–22 см – стадия II – наблюдается увеличение содержания низко-Mg кальцитов и уменьшение доли высоко-Mg кальцитов и Са-доломитов, происходит постепенное увлажнение климата. В кровле разреза 0–7 см – стадия I – карбонаты представлены преимущественно

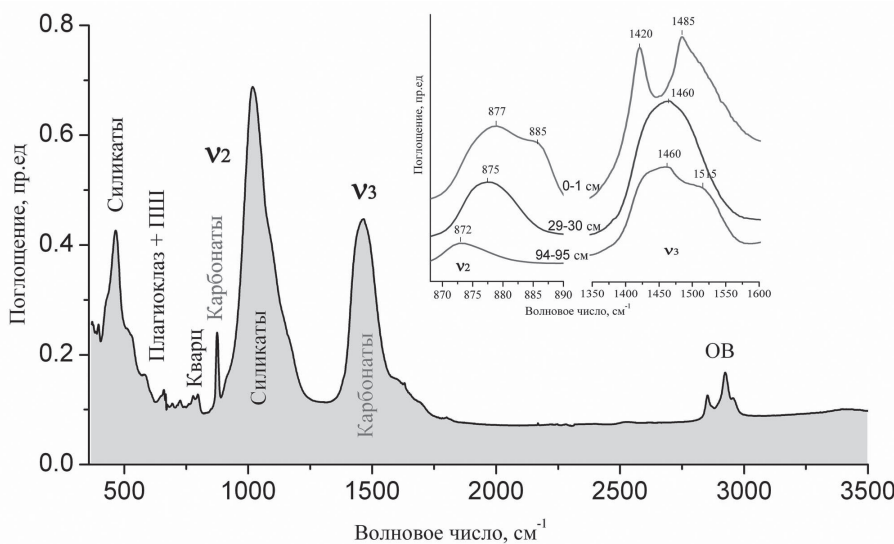


Рис. 2. Результаты моделирования экспериментальных XRD-профилей карбонатов осадков оз. Долгое в области проявления d_{104} пиков. Очевидно хорошее соответствие суммарных модельных профилей (сплошная линия) экспериментальным (пунктирная линия). Общее содержание карбонатов в образце принимается за 100 %

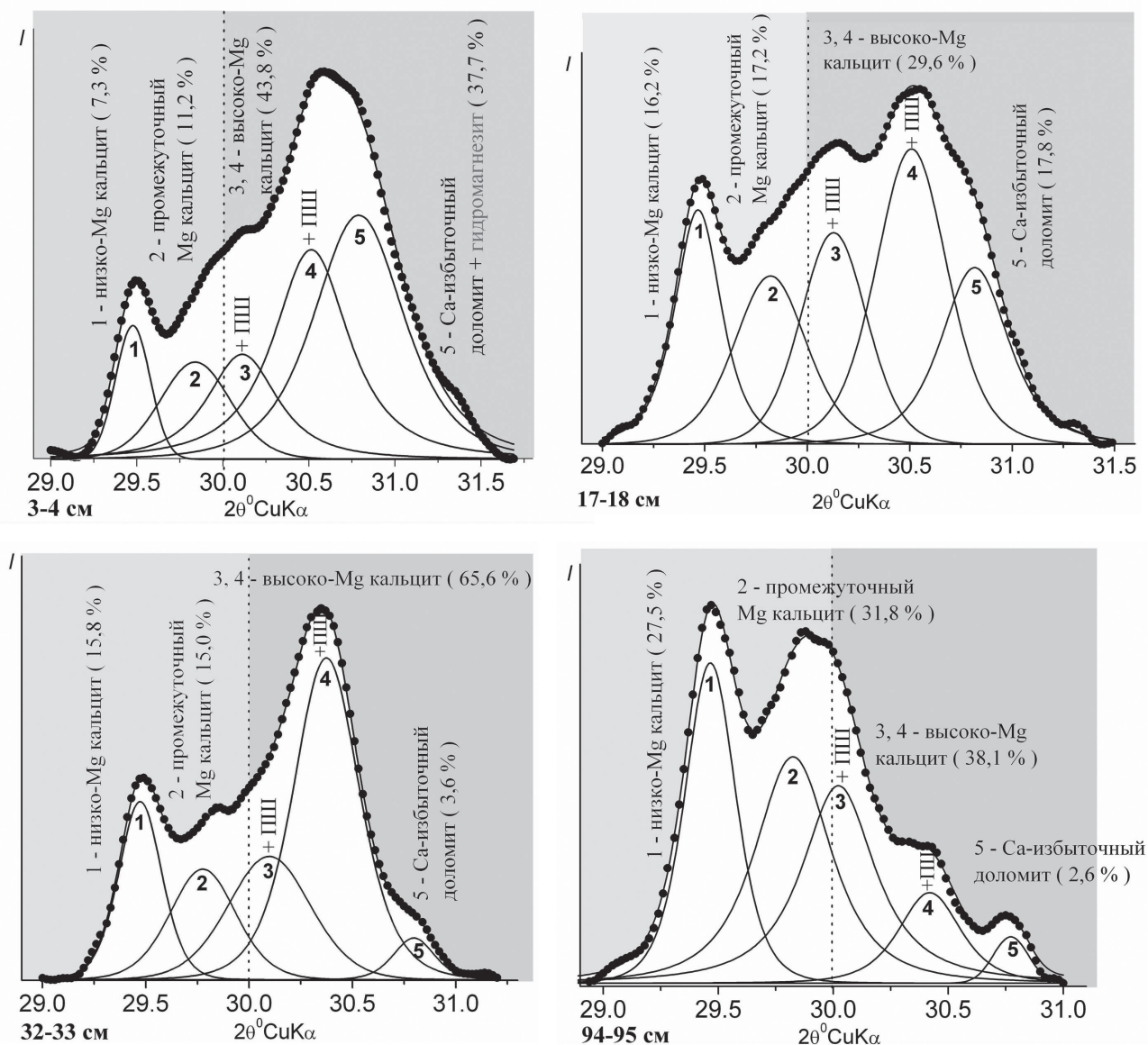


Рис. 3. Обзорный ИК-спектр одного из образцов донных осадков оз. Долгое (интервал 29–30 см). На врезке представлены фрагменты трех наиболее характерных ИК-спектров осадков в области полос поглощения ν_2 и ν_3 карбонат-ионов. Конфигурации полос и различные частотные положения их компонентов свидетельствуют о присутствии в пробах карбонатов различного состава

гидромагнезитом, в подчиненном количестве присутствуют карбонаты кальцит-доломитового ряда, что, вероятно, связано с процессами аридизации климата (рис. 2).

Сопоставление карбонатной записи с данными литологического анализа, результатами определения стабильных изотопов ^{18}O и ^{13}C и распределением некоторых геохимических индикаторов климатических изменений позволяет воссоздать сложную историю эволюции водного бассейна.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 14-05-00296 и 16-05-00244).

ЛИТЕРАТУРА

1. Last W. M., Ginn F. M. Saline systems. 2005.
2. Плюснин А. М. Перязева Е. Г. Гидрологические и геохимические особенности озер Еравнинской котловины // География и природные ресурсы. 2012. № 20. С. 67–73.
3. Ридер Р. Дж. Карбонаты: минералогия и химия. М.: Мир, 1987. 494 с.
4. Солотчина Э. П., Солотчин П. А. Состав и структура низкотемпературных природных карбонатов кальцит-доломитового ряда // Журнал структурной химии. 2014. Т. 55. № 4. С. 814–820.

НОВЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ В СЕМЕЙСТВЕ МИНЕРАЛА ВИТЛОКИТА

Д. В. Дейнеко, И. В. Никифоров, А. Е. Савон, Д. А. Петрова

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, г. Москва,
deynekomsu@gmail.com, savon1986@mail.ru

Соединения со структурой материала витлокита ($\text{Ca}_{18,19}\text{Mg}_{1,17}\text{Fe}_{0,83}\text{H}_{1,62}(\text{PO}_4)_{14}$) с разнообразным строением и свойствами [Calvo, 1975] имеют широкий диапазон областей применения; например, в медицине для лечения различного рода дефектов костей и создания новой «живой» кости при переломах и частичного удаления фрагментов костей [LeGeros, 1988]. Материалы, содержащие в себе катионы редкоземельных элементов (РЗЭ), в последнее время рассматриваются в качестве перспективных материалов для создания светодиодов, которые могут быть использованы в широких областях, например, для выращивания растений [Nakajima, 2015]. Кроме того, соединения с РЗЭ интересны благодаря их люминесцентным свойствам, поскольку структура типа витлокита является универсальной матрицей для реализации люминесцентных свойств РЗЭ. Фосфаты термически стабильны, не гигроскопичны, а также позволяют проводить различные гетеро- и гомовалентные замещения. Для установления связи между строением и свойствами соединений, содержащих РЗЭ, необходимо изучение полного ряда витлокитоподобных составов с РЗЭ в катионной части.

Исследование связано с поиском эффективных люминесцирующих веществ, перспективных для использования в комбинации со светодиодными источниками света.

С целью дизайна новых люминофоров необходимо уточнить их кристаллическое строение. Кроме того, активно изучается процесс переноса энергии с атомов в различных подрешетках на атомы РЗЭ, в частности европия Eu^{3+} с эффектом накопления энергии возбуждения и ее передачи на центры свечения, а также эффективность этого процесса. С этой целью планируется изучить взаимное влияние катионов в ряду РЗЭ и так называемое примесное влияние катионов-заместителей.

Образцы сложных фосфатов со структурой типа витлокита, содержащие РЗЭ и атомы-заместители в катионной части, готовили методом твердофазного синтеза из простых оксидов, фосфатов, карбонатов, а также из предварительно полученных прекурсоров. Синтез проводили на воздухе в алуновом тиглях при последовательных температурах в течение 100 ч с промежуточным перетиранием. В качестве исходных веществ брались: CaCO_3 (ч. д. а.), $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а.), Gd_2O_3 (ч. д. а.), Eu_2O_3 (ч. д. а.), MgO (ч. д. а.). Все реактивы проверены методом РФА и не содержат примесных фаз.

Рентгенофазовый анализ проведен по рентгенограммам, полученным на порошковом дифрактометре Thermo ARL ($\text{CuK}_{\alpha 1+\alpha 2}$, геометрия съемки на отражение). Рентгенограммы обрабатывались методом полнопрофильного анализа с помощью программы STOE WinXPow. Фазовый анализ проводили с использованием базы данных JCPDS PDF-2.

Спектрально-люминесцентные свойства синтезированных фосфатов изучали с помощью установки на основе спектрографа LOT-Oriel MS-257 (рис. 1) при возбуждении УФ-излучением. Установка позволяет регистрировать спектры люминесценции и возбуждения люминесценции образцов в диапазоне температур 80–350 К. Источником возбуждающего излучения является люминатор, который состоит из ксеноновой лампы мощностью 150 Вт, дифракционной решетки, монохроматизирующей излучение в диапазоне 200–900 нм, встроенного блока фильтров и выходной щели. Управление люминатором осуществляется с помощью компьютерной программы MyRegOfEx.

Измерены спектры возбуждения люминесценции фотолюминесценции на длине свечения 600–620 нм для системы $\text{Ca}_8\text{MgGd}_x\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ ($x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1$), которая представлена на рис. 1. Из рис. 1 видно, что при длине волны 275 нм, т. е. в области зоны с переносом заряда (Charge Transfer Band – СТВ), возбуждение фотолюминесценции наиболее интенсивно происходит для образца состава $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{0,25}\text{Eu}_{0,75}(\text{PO}_4)_7$. При длине волны 395 нм, которое соответствует возбуждению $4f-4f$ переходов катиона европия, возбуждение фотолюминесценции не превосходит интенсивности для $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$. Такое поведение спектров связано, по-видимому, с большим накоплением энергии и переносом по связям Gd–O, что и ведет к заметному росту в области СТВ.

Также были измерены спектры фотолюминесценции для системы $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ ($x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1$), которые приведены на рис. 2. Состав с $x = 0$ (т. е. отсутствием Eu^{3+}) демонстрирует отсутствие каких-либо переходов на спектрах фотолюминесценции, что связано с малой интенсивностью свечения матрицы по сравнению с европий-содержащими веществами. При введении допирующего катиона европия наблюдается рост интегральной интенсивности спектра (рис. 3). Также видно, что с увеличением содержания европия (увеличение x) увеличивается интенсивность перехода при длине

волны 615 нм, это соответствует внутрицентровому переходу катиона европия ${}^5D_0-{}^7F_2$, что связано с искажением координационных полиэдров вокруг центров свечения [Deyneko, 2015].

Из рис. 3 видно, что при содержании допирующего катиона европия 0.75 моль. % наблюдается интенсивная люминесценция, сравнимая с чистым $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$, что свидетельствует об оптимальном соотношении катионной части для осуществления процессов переноса энергии с катиона Gd^{3+} на катион Eu^{3+} . Следует также отметить, что при повышении концентрации Eu^{3+} начинается концентрационное тушение люминесцирующих центров, и рост интегральной интенсивности не наблюдается. Совместное заселение кристаллографических позиций М1–М3 катиона кальция, гадолиния и европия, таким образом, влияет на поведение спектров как возбуждение фотолюминесценции, заметно повышая интенсивность в области переноса заряда, а также спектров фотолюминесценции, которое проявляется в установленном оптимальном составе и наличии тушения при повышении количества центров свечения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-33-00197) и гранта Президента Российской Федерации (проект МК-7926.2016.5).

ЛИТЕРАТУРА

1. Calvo C., Gopal R. The crystal structure of whitlockite from the Palermo Quarry // Amer. Miner. 1975. Vol. 60. P. 120–133.
2. Deyneko D. V., Morozov V. A., Hadermann J., Savon A. E., Spassky D. A., Stefanovich S. Yu., Belik A. A., Lazoryak B. I. A novel red $\text{Ca}_{8.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ phosphor for light emitting diodes application // J. Alloys and Compd. 2015. Vol. 64. P. 965–972.
3. LeGeros R. Z. Calcium phosphate materials in restorative dentistry: a review // Adv. Dent. Res. 1988. Vol. 2. P. 164–180.
4. Nakajima T., Tsuchiya T. Plant Habitat-Conscious White Light Emission of Dy^{3+} in Whitlockite-like Phosphates: Reduced Photosynthesis and Inhibition of Bloom Impediment // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. Vol. 7. P. 21398–21407.

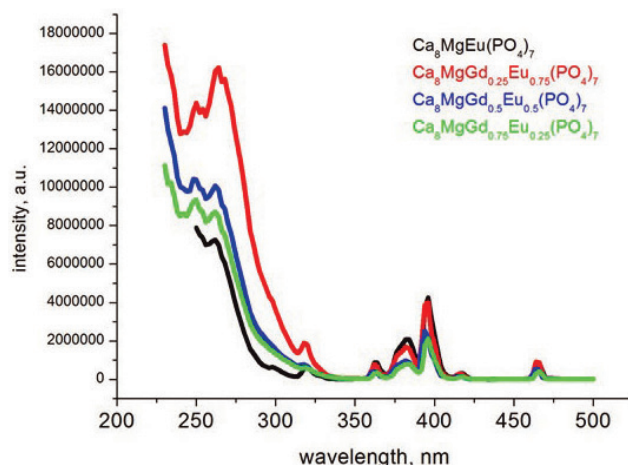


Рис. 1. Спектры возбуждения для системы $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$

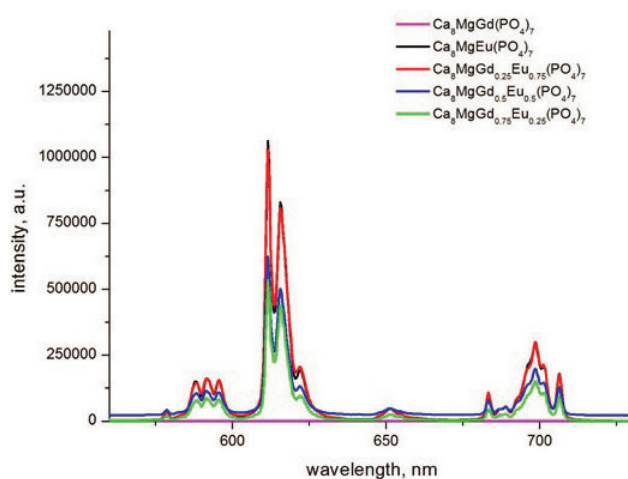


Рис. 2. Спектр фотолюминесценции для системы $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$

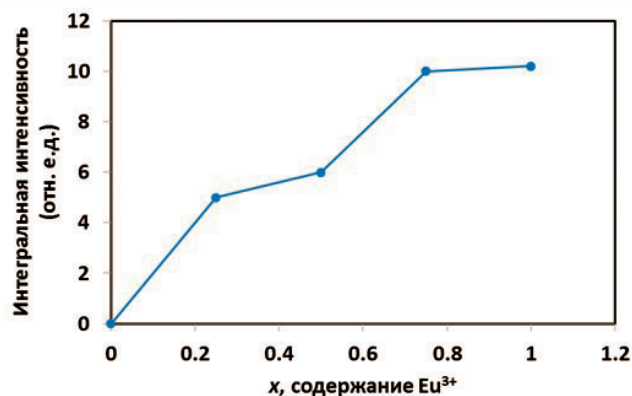


Рис. 3. Зависимость интегральной интенсивности от содержания европия

ВКЛЮЧЕНИЯ В ЦИРКОНАХ НИКОЛАЙШОРСКОГО МАССИВА (ПРИПОЛЯРНЫЙ УРАЛ)

Ю. В. Денисова, А. Н. Вихоть

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

Николайшорский массив образует вытянутое в северо-северо-западном направлении узкое согласное пластовое тело длиной 4 км при средней ширине 1,5 км (рис. 1.). К изученному массиву можно также отнести гранитоидное тело, расположенное южнее. Более мелкие гранитные тела локализируются в основном на периферии няртинского комплекса. Согласно А. М. Пыстину [Пыстин, 1994], строение Николайшорского массива неоднородно. Среди гранитоидов выделяются две основные разновидности: плагиограниты и нормальные кали-шпатовые граниты. Эти граниты в основном имеют гнейсовидный облик и взаимные переходы к гнейсам и кристаллическим сланцам, поэтому более подходящее название для этих пород плагиогранитогайсы и гранитогайсы. Гранитогайсы развиваются преимущественно за счет плагиогранитогайсов и пространственно тесно связаны с ними. Кроме пород гранитного ряда, составляющих основной объем Николайшорского гранитного массива, в его составе встречаются в различной степени гранитизированные метаморфиты няртинского комплекса.

Наиболее распространенным аксессуарным минералом гранитов Николайшорского массива является циркон, характеризующийся исключительной стойкостью к различным химическим и физическим воздействиям. Изучение типоморфических и типохимических особенностей этого минерала позволяет получить различную дополнительную информацию о фазовом составе, химизме, температуре минералообразующей среды. Кристаллы аксессуарного циркона Николайшорского массивов часто переполнены газо-жидкими и твердыми минеральными включениями. Синпетрогенные включения представлены преимущественно включениями кварца, апатита, эпидота (рис. 2). В отдельных зернах аксессуарного циркона присутствуют включения монацита [Денисова, 2014].

Гранитоиды Николайшорского массива характеризуются морфологическим разнообразием аксессуарного циркона.

В **первый** морфологический тип выделен бесцветный прозрачный короткопризматический циркон. Облик кристаллов обусловлен развитием призмы (110) и дипирамиды (111). У отдельных кристаллов определяется (331). Размер кристаллов – 0,20–0,35 мм. Коэффициент удлинения 1,0 – 2,0. При изучении внутреннего строения минералов отмечается нескольких зон, повторяющих контур кристалла, и наличие четко выраженного ядра. Поверхность граней гладкая, блестящая.

Встречаются включения кварца, апатита, монацита, расположенные хаотично. Содержание цирконов оставляет 60 – 70 % от общего объема этого минерала в породе. **Второй** морфологический тип представлен прозрачным темно-коричневым короткопризматическим цирконом. Развита грани (100), (110), (111). Размер таких кристаллов – 0,1–0,3 мм. Коэффициент удлинения – 1,0–1,8. Катодолюминесцентные снимки показывают зональное внутреннее строение. Определенные зоны преимущественно повторяют контуры кристалла. Кроме того, в большинстве зерен отмечается наличие ядра. Поверхность гладкая, блестящая. Среди включений распространены образования кварца, расположенные хаотично. Содержание таких цирконов в монофракциях в среднем – 15–20 %. **Третий** морфологический тип включает прозрачные светло-желтые длиннопризматические кристаллы. Облик циркона обусловлен развитием граней (100), (110), (331). Размер зерен – 0,5–0,9 мм, коэффициент удлинения – 3,0–7,0. Внутреннее строение минерала

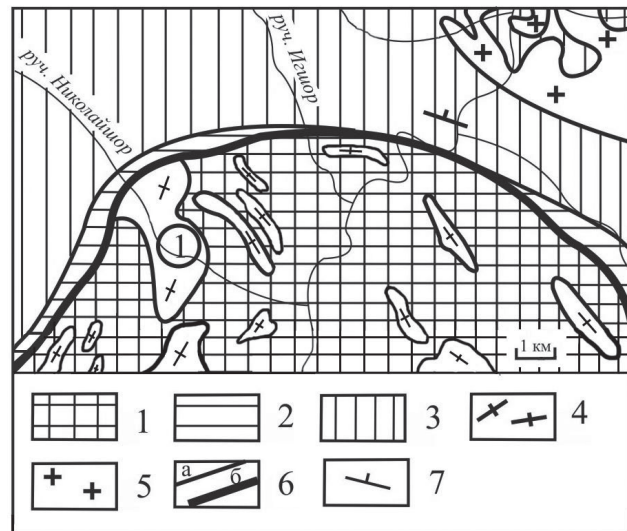


Рис. 1. Николайшорский гранитный массив (по А. М. Пыстину [Пыстин, Пыстина, 2011]):
 1 – биотитовые и двуслюдяные гнейсы с простоями амфиболитов; 2 – известковистые кристаллические сланцы, мраморы, кварциты, амфиболовые сланцы; 3 – слюдяно-кварцевые сланцы, зеленые ортосланцы, метапорфиры, кварциты; 4 – гранитогайсы; 5 – граниты; 6 – геологические границы: а – стратиграфические и магматические, б – тектонические; 7 – элементы залегания плоскостных структур. Массивы (цифры в кружочках): 1 – Николайшорский

характеризуется наличием нескольких зон, повторяющих контур кристалла. Кроме того, присутствует ядро реликтового циркона. Поверхность кристаллов у большинства зерен шероховатая, ребра частично сглажены. Характерными включениями для этого типа циркона являются кварц и апатит. Содержание циркона третьего морфотипа составляет 15–20 % от общего содержания минерала в породе.

Включения кварца, который в гранитах образуется из магмы кислого состава при температуре 700 °С, отмечаются во всех выделенных морфологических типах акцессорного циркона. При этом эпигенетические включения кварца, являющиеся признаками наложенных процессов, наблюдаются только у первого типа циркона. Это позволяет утверждать, что этот морфологический тип является наиболее ранним минеральным образованием. Включения апатита, отмечаемые в цирконах II и III типов, показывают, что в этот период минералообразующая среда характеризовалась повышенным содержанием кальция и температурным режимом 780–850 °С [Nagarht, 1988]. Циркон второго типа также содержит монацит, образование которого, согласно исследованиям М. В. Фишмана и его коллег [Фишман и др., 1968], происходило на заключительном этапе формирования Николайшорского массива при повышенном содержании редких элементов иттриевого ряда в расплаве.

Таким образом, обнаруженные включения позволяют сделать вывод о кристаллизации изученного акцессорного циркона при температуре свыше 700 °С. Кроме того, учитывая последовательность выделе-

ния минералов при формировании гранитов Николайшорского массива, можем предположить, что на ранней стадии гранитогенеза образовался темно-коричневый короткопризматический циркон. Позднее одновременно с началом кристаллизации апатита происходило выделение светло-желтого длиннопризматического циркона. На завершающем этапе из расплава, насыщенного легкими лантаноидами, кристаллизовался бесцветный короткопризматический циркон.

ЛИТЕРАТУРА

1. Денисова Ю. В. Типоморфические и типохимические особенности акцессорных цирконов гранитоидов Приполярного Урала // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. \ 2014. № 5. С. 9–16.
2. Пыстин А. М. Полиморфические комплексы западного склона Урала. СПб. : Наука, 1994. 208 с.
3. Пыстин А. М., Пыстина Ю. И. Новые данные о возрасте гранитоидов Приполярного Урала в связи с проблемой выделения кожимской среднерифейской гранит-риолитовой формации // Известия КНЦ УрО РАН. 2011. Вып. 4. С. 14–19.
4. 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.
5. Hogarth D. D. Chemical composition of fluorapatite and associated minerals // Mineral Magazine. 1984. Vol. 48. № 4. P. 347–358.

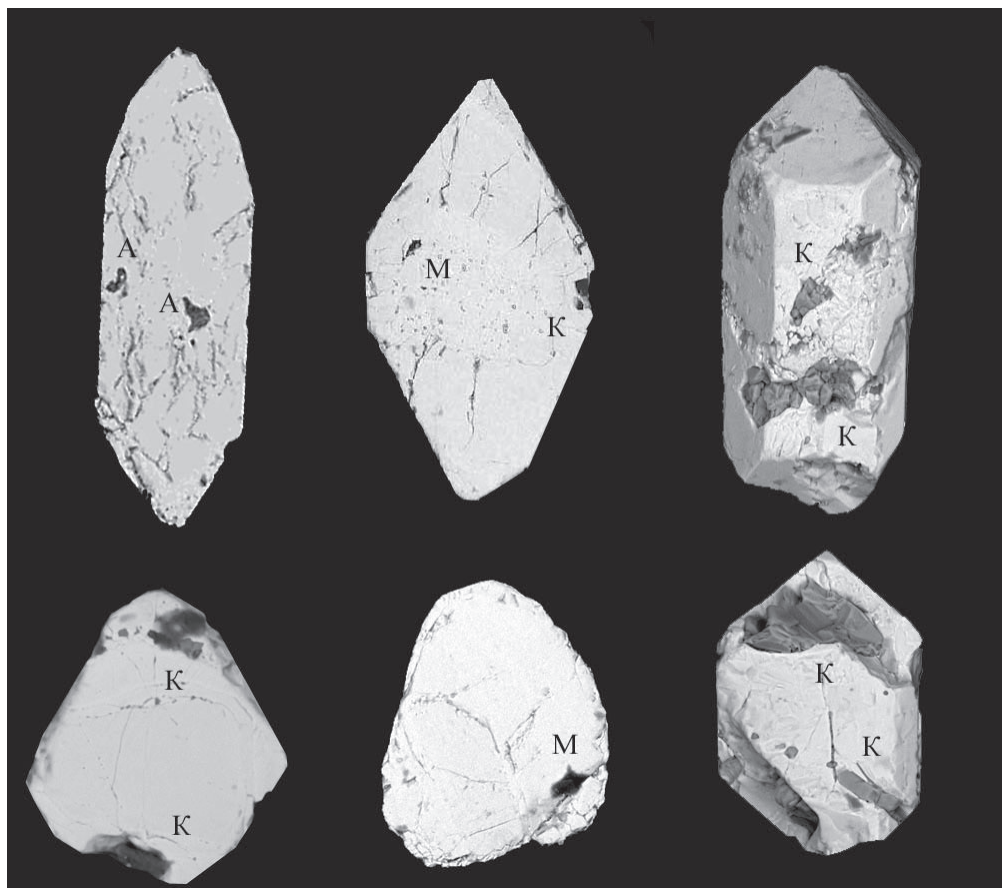


Рис. 2. Включения в цирконах Николайшорского массива: А – апатит; К – кварц; М – монацит

ТЕОРИЯ ПЛОТНЕЙШИХ ШАРОВЫХ УПАКОВОК: УСТАРЕВШИЙ ГЕОМЕТРИЧЕСКИЙ ПОДХОД ИЛИ ИНСТРУМЕНТ СОВРЕМЕННОЙ КРИСТАЛЛОХИМИИ?

Н. Н. Ерёмин

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, г. Москва, neremin@geol.msu.ru

Если представить атомы одного сорта в виде несжимаемых шаров одинакового размера (что является разумным первым приближением), очевидно, что в кристалле они стремятся быть упакованными наиболее плотно, так как это приводит к наиболее коротким межатомным и межмолекулярным контактам. Такое стремление особенно характерно для ионных, молекулярных и металлических кристаллов. В связи с этим известная и давняя геометрическая концепция плотнейшей упаковки шаров одного размера оказалась очень эффективным кристаллохимическим инструментом для кристаллохимического описания, анализа и систематики кристаллических структур.

Одним из первых в научных кругах про плотнейшие упаковки заговорил Кеплер в своем известном трактате о шестиугольных снежинках, хотя ответ на этот вопрос в его времена был известен любому пирату или лавочнику. Именно таким образом укладывались фрукты на прилавок или пушечные ядра на палубе. Кеплер, со свойственной ученому доскональностью проверив все возможные на тот момент способы укладки, подтвердил (но не доказал!), что «пиратский» способ действительно самый плотный. Коэффициент заполнения пространства достигает в этом случае максимально возможной величины: $\gamma = \pi/3\sqrt{2} \approx 0,74048$. На первый взгляд несложная задача, названная впоследствии гипотезой Кеплера, стала еще одним краеугольным камнем математики и ждала своего компьютерного доказательства более 380 лет (даже больше, чем знаменитая теорема Ферма).

Полезным следствием теории плотнейших упаковок является «правило 12 соседей» – эмпирическое обобщение, согласно которому молекулы в органическом кристалле [Китайгородский, 1971] или ведущие атомы (ионы) структуры неорганического кристалла [Белов, 1947], безразлично – анионы или катионы, стремятся окружить себя 12 ближайшими одноименными соседями. Это правило также можно рассматривать как стремление частиц в кристалле к предельно равномерному распределению в пространстве, при котором каждая из них имеет максимально допустимое число равноудаленных одинаковых соседей [Борисов, Подберезская, 1984]. Подробный математический анализ [Конвей, Слоэн, 1990] показывает, что не являющаяся плотнейшей (доля занятого пространства $\gamma = \pi/3\sqrt{8} \approx 0,68017$) объемноцентрированная упаковка ОЦК, тем не менее, наилучшим образом отвечает условию равномерности. В такой структуре первое КЧ = 8 (КП – куб), но следующие шесть соседей отстоят от центрального атома всего на 15 % дальше. Поэтому первую координационную сферу удобно рассматривать как состав-

ную из двух соседних, и тогда «первое» КЧ = 8 + 6 = 14 (координационный полиэдр – ромбододекаэдр). Часто ОЦК-упаковку называют плотной. В радиусе $R/d=2$ вокруг центрального атома находится 56 соседей (столько же, сколько и в ГПУ, и даже несколько больше, чем в КПУ). Вероятно, по этой причине в большинстве изученных в настоящее время структур молекулярных органических и неорганических кристаллов число ближайших одноименных соседей чаще всего равно не 12, а 14 и подчиняется правилу «14 соседей» [Блатов и др., 1994]. Его можно сформулировать следующим образом: в кристаллах, состоящих из легко деформируемых группировок, каждая из них стремится образовывать контакты с 14 аналогичными группировками. По последним данным, для органических молекулярных кристаллов КЧ = 14 найдено по крайней мере в 70 % случаев, для металлоорганических и неорганических – в 55 % случаев. Говоря о координационном числе 12, нельзя не упомянуть про икосаэдр, который является единственным платоновым телом с таким количеством вершин и выступает наиболее симметричным из всех возможных 12-членных окружений. Несмотря на непериодический характер структур, построенных на основе оси пятого порядка, плотность заполнения пространства приближена к максимальной среди различных плотных упаковок (табл. 1).

Таблица 1. Характеристики различных упаковок одинаковых шаров

КЧ	Характеристика упаковки	γ	Примеры структур
6	Примитивная кубическая	0,5236	α -Po
8	Примитивная гексагональная	0,6046	
8	Объемноцентрированная кубическая	0,6802	Стр. тип α -Fe
10	Объемноцентрированная тетрагональная	0,6981	Pa, MoSi ₂
11	Примитивная тетрагональная	0,7187	TiO ₂ , Li ₄ GeO ₄
12	Кубическая гранецентрированная	0,7405	Стр. тип Cu
12	Гексагональная плотнейшая	0,7405	Стр. тип Mg
12	Икосаэдрическая непериодическая	0,7341	Гипотетические квазикристаллы

Если бы теорию плотнейших упаковок можно было применить только для описания структур нескольких десятков простых кристаллических веществ, она не имела бы для кристаллохимии такого большого значения. Расширение сферы применения теории плотнейших упаковок как наглядного геоме-

трического способа описания структур возможно в нескольких направлениях.

1. Плотнейшая упаковка может быть сложена атомами разных сортов, близких по размерным характеристикам, причем атомы могут отличаться и по химическим свойствам, и даже по знаку заряда. Так, в структуре тетрадимита $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ 9-слойная плотнейшая упаковка складывается двумя сортами анионов, теллуrom и серой, располагающимися послойно. В структуре арсениопирита FeAsS двухслойная рутилоподобная плотнейшая упаковка сложена совместно ионами мышьяка и серы. В мире минералов существует множество примеров подобного совместного упаковывания анионов, близких по свойствам.

2. Помимо преимущественно ионных или металлических структур, сферичность составляющих их ПУ атомов оправдана, в рамках этой теории прекрасно описываются структуры с ковалентными связями, атомы в которых далеки от сферичности. Например, прекрасным примером кристаллохимического описания преимущественно ковалентного соединения в терминах ПУ является карбид кремния SiC , отличающийся большим политипным разнообразием. Химическая связь в карбиде кремния – существенно ковалентная (степень ионности составляет только около 10 %), и вследствие близости размеров атомов кремния и углерода в структуре атомы одного сорта в структуре не касаются друг друга. Однако с геометрической точки зрения центры атомов кремния и углерода представляют две самостоятельные плотнейшие упаковки, вложенные друг в друга.

3. В некоторых структурах по закону плотнейшей упаковки располагаются катионы, в то время как позиции анионов совпадают с центрами пустот такой упаковки. Известным примером является кристаллическая структура куприта Cu_2O , которая в анионоцентрированном полиэдрическом аспекте является «антикритобалитом».

4. Возникающие в процессе упаковки пустоты могут занимать атомами меньшего размера, тем самым еще больше повышая плотность упаковки. В случае кристаллов с типично ионной связью приходится иметь дело с ионами совершенно различных размеров. Если предположить, что более крупные «шары», которые обычно отождествляются с отрицательно заряженными анионами, образуют плотнейшую упаковку, то более мелкие катионы окажутся в пустотах этой упаковки. Таким образом, концепция плотнейшей анионной упаковки оказалась очень плодотворной при словесном описании известных кристаллических структур и при определении новых мотивов: при достаточной ограниченности выбора упаковок разнообразие кристаллических структур минералов определяется характером заполнения пустот различными катионами. По образному выражению Белова, «вся минералогическая игра сводится к распределению катионов по пустотам». В табл. 2 приведены некоторые примеры структур, которые были рассмотрены Уэллсом [Уэллс, 1988] как типичные примеры анионных плотнейших упаковок с тем или иным способом заполнения катионами тетраэдрических и октаэдрических пустот.

Таблица 2. Примеры кристаллических структур с плотнейшей упаковкой анионов и тетраэдрической или октаэдрической координацией катионов

Формула	Степень заполнения Т	Степень заполнения О	Тип упаковки	Примеры структурных типов
T_2X	1	0	КПУ	Li_2O
T_3X_2	3/4	0	КПУ	O_3Mn_2
TX	1	0	КПУ, ГПУ	ZnS
OX	0	1	КПУ	NaCl
OX	0	1	ГПУ	NiAs
T_3X_4	3/8	0	ГПУ	Al_3ZnSn_4
T_2X_3	1/3	0	КПУ, ГПУ	Ga_2S_3
O_2X_3	0	2/3	ГПУ	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
TX_2	1/4	0	КПУ	SiS_2
TX_2	1/4	0	КПУ	ZnI_2
OX_2	0	1/2	ГПУ	CdI_2
OX_2	0	1/2	КПУ	CdCl_2
TX_3	1/6	0	ГПУ	AlBr_3
OX_3	0	1/3	ГПУ	BiI_3
TX_4	1/8	0	ГПУ	SnBr_4
TX_4	1/8	0	КПУ	SnI_4
OX_5	0	1/5	ГПУ	NbCl_5
OX_6	0	1/6	ГПУ	$\alpha\text{-WCl}_6$

В 2012 г. Лима-де-Фариа сделал подробный обзор базы данных кристаллических структур минералов (его выборка составила 3248 структур) и показал, что (по крайней мере) к 457 структурам (14 % от общего количества) абсолютно закономерно применимо описание с позиций плотнейших либо плотных (ОЦК, ПКУ) упаковок и их производных [Lima-de-Faria J., 2012].

Из сказанного становится очевидным, что теория плотнейших упаковок в большинстве случаев представляет собой основу для геометрического описания сложной кристаллической структуры, а в ряде случаев отражает и реальную картину строения кристалла. В связи с этим она и в наше время представляет собой полезный описательный инструмент кристаллохимического анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белов Н. В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М., 1947. 237 с.
2. Блатов В. А., Шевченко А. П., Сережкин В. Н. Правило четырнадцати соседей и структура координационных соединений // Доклады АН. 1994. Т. 335. № 6. С. 742–744.
3. Борисов С. В., Подберезская Н. В. Стабильные катионные каркасы в структурах фторидов и оксидов. Новосибирск : Наука, 1984. 65 с.
4. Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы. М. : Наука, 1971. 424 с.
5. Конвей Дж., Слоэн Н. Упаковки шаров, решетки и группы. М. : Мир, 1990. Т. 1, 2.
6. Уэллс А. Структурная неорганическая химия : в 3 т. М. : Мир, 1987.
7. Lima-de-Faria J. The close packing in the classification of minerals // Eur. J. Mineral. 2012. Vol. 24. P. 163–169.

ОСОБЕННОСТИ ДЕФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ ДЕНТИНА ЧЕЛОВЕКА

А. А. Забродина, Д. В. Зайцев

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
г. Екатеринбург, alexandrarez@yandex.ru, dmitry.zaytsev@urfu.ru

Дентин человека является костной основой зуба и составляет основной его объем. Он состоит из неорганических (50 %) и органических (до 30 %) веществ и воды (20 %). Основу неорганического вещества составляют фосфат кальция, карбонат кальция и в небольшом количестве фторид кальция, образующие гидроксиапатит. Неорганические компоненты обеспечивают прочность и жесткость дентина. Органическое вещество представлено коллагеновыми волокнами. Дентин человека является природным иерархическим композитом. Микроструктуру дентина принято разделять на три уровня. Первый – одиночные коллагеновые волокна диаметром ~100 нм и кристаллы гидроксиапатита кальция размером 20–50 нм, заполняющие пространство между волокнами. Второй уровень – сеть коллагеновых волокон в межтрубочковом дентине, которые ориентированы случайным образом в плоскости, перпендикулярной к направлению дентинных каналов. Третий – дентинные трубочки диаметром 3–5 мкм, окруженные высокоминерализованным околотрубочковым дентином. По сравнению с околотрубочковым дентином межтрубочковый дентин содержит больше органической фазы [1, 2].

Изучение прочностных свойств дентина открывает возможность создания нового класса материалов, обладающих высокими служебными характеристиками. Для этого исследования прочностных свойств дентина проводились на разрывной машине Shimadzu AG-X 50kN на таких схемах нагружения, как сжатие, растяжение, изгиб, сдвиг. Образцы до и после испытаний подвергались металлографическому анализу с помощью оптических и электронных микроскопов. Также проводились низкотемпературные испытания с применением жидкого азота с целью исключения вклада органики в пластичность дентина.

Аттестация поверхностей образца после 100 циклов деформирования показала, что трещины в образце не появлялись. Следовательно, дентин способен к многократному нагружению при относительно больших нагрузках. Кроме того, исследовалась способность дентина выдерживать постоянные механические нагрузки. При этом поведение образцов дентина было подобно поведению вязкоупругих материалов: деформация возрастает, в то время как напряжения остаются постоянными.

Механические испытания на сжатие показали, что дентин является высокоупругой и одновременно пластичной прочной твердой тканью, способной к значительной необратимой деформации. Известно, что

свойства образцов могут меняться в зависимости от их линейных размеров. Анализ результатов испытаний, проведенных для групп образцов с различным d/h отношением и линейными размерами, позволяет сделать вывод, что деформационное поведение дентина не зависит от размеров образца с постоянным d/h отношением в данном размерном диапазоне. Механические свойства образцов зависят от их формы. Показано, что в дентине наблюдается эффект формы при сжатии. Образцы с d/h отношением меньше единицы при испытании разрушались, тогда как остальные группы образцов сохраняли свою форму, несмотря на большое количество трещин. Образцы с большим отношением или плоские образцы были способны к значительной деформации при высокой прочности. При этом деформационное поведение высоких образцов было близко к хрупким материалам. Оптимальные геометрические параметры образцов дентина для испытания на сжатие $d/h = 4,0$, так как на их поверхности сжатия наблюдается малое количество трещин, которые зарождаются на углах образцов и проникают на небольшое расстояние вглубь образца, тогда как в центральной части образца трещины отсутствуют. После проведения серии испытаний на сжатие дентина получены следующие результаты: предел прочности – 432 ± 16 МПа, модуль Юнга – $4,04 \pm 0,12$ ГПа, упругая деформация – $13,5 \pm 1,7$ % и пластическая деформация – $13,5 \pm 2,4$ % [3, 4].

Необратимая деформация в дентине обеспечивается за счет органической фазы и пористости межтрубочкового дентина. Органическая фаза является основной при растяжении, а пористость при сжатии. Деформационное поведение дентина в упругом режиме может быть представлено как мягкая полимерная матрица, наполненная твердыми частицами ~60 % по массе, одинакового размера ~1 мкм.

Дентин является анизотропным материалом, но, несмотря на это, его можно рассматривать как изотропное твердое тело до 17 % сдвиговой деформации. При этом плоскость, перпендикулярная дентинным каналам, является легкой для разрушения [5]. Релаксация напряжения в дентине также происходит за счет роста трещин. При этом дентин способен эффективно подавлять их рост благодаря способности к высокой деформации межтрубочкового дентина. Дентинные каналы включаются в процесс разрушения, когда к образцу прикладываются растягивающие нагрузки, в противном случае, когда сжимающие нагрузки максимальны, разрушение реализуется

в межтубочковом дентине [6, 7]. Принципиальной разницы между механизмами развития трещин в дентине как при статических, так и при циклических нагрузках получено не было [8]. Полученные результаты показывают, что трещиностойкость зависит от ориентировки дентинных каналов в образце. Она минимальна, когда трещина растет перпендикулярно дентинным каналам, и максимальна, когда она распространяется вдоль каналов.

Разработанные методики приготовления малогабаритных образцов для механических испытаний дентина на сжатие, изгиб, сдвиг и диаметральное сжатие позволяют проводить исследования его прочностных свойств с высокой степенью достоверности и могут быть применены к изучению прочностных свойств других твердых тканей живых организмов, например костей.

*Работа выполнена при поддержке РФФ
(№ 15-19-10007).*

ЛИТЕРАТУРА

1. Waters N. E. Some mechanical and physical properties of teeth // Symp. Soc. Exp. Biol. 1980. Vol. 34. P. 99–135.
2. Kinney J. H., Marshall S. J., Marshall G. W. The mechanical properties of human dentin: a critical review and re-evaluation of the dental literature // Crit. Rev. Oral. Biol. Med. 2003. Vol. 14. P. 13–29.
3. Zaytsev D., Ivashov A. S., Mandra J. V., Panfilov P. On the deformation behavior of human dentin under compression and bending // Materials Science and Engineering: C. 2014. Vol. 41. P. 83–90.
4. Zaytsev D. Correction of some mechanical characteristics of human dentin under compression considering the shape effect // Materials Science and Engineering: C. 2015. Vol. 49. P. 101–105.
5. Zaytsev D., Ivashov A. S., Panfilov P. Anisotropy of the mechanical properties of human dentin under shear testing // Materials Letters. 2015. Vol. 13. P. 219–221.
6. Zaytsev D., Panfilov P. Influences of the sample shape and compression temperature on the deformation behavior and mechanical properties of human dentin // Materials Science and Engineering: C. 2014. Vol. 43. P. 607–613.
7. Zaytsev D., Panfilov P. Deformation behavior of human dentin in liquid nitrogen: a diametral compression test // Materials Science and Engineering: C. 2014. Vol. 42. P. 48–51.
8. Yahyazadehfar M., Ivanchik J., Majd H. et al. On the mechanics of fatigue and fracture in teeth // Applied Mechanics Reviews. 2014. Vol. 66. P. 1–19.

ПРОЦЕДУРА ОПРЕДЕЛЕНИЯ U-Pb ВОЗРАСТА НА КВАДРУПОЛЬНОМ ИСП-МС NexION 300S С ПРИСТАВКОЙ ДЛЯ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ NWR 213

М. В. Зайцева¹, В. Е. Дорофеева², А. А. Пупышев², Ю. В. Щапова¹, С. Л. Вотяков¹

¹ Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург,
zaitseva.mv1991@gmail.com

² Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург

Отработка методики определения изотопных отношений и процедуры обработки экспериментальных данных для определенной конфигурации оборудования – необходимый этап работы лаборатории при освоении U-Pb-датирования цирконов с использованием масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой и лазерной абляцией проб. Ранее [Зайцева и др., 2016] нами была освоена и разработана процедура измерения и расчета изотопных отношений с последующим определением возраста цирконов на многоколлекторном ИСП-МС (масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой) Neptune Plus (Thermo Scientific) с приставкой для ЛА (лазерной абляции) NWR 213 (ESI). При разработке методики измерения мы столкнулись с рядом трудностей, главная из которых – одновременное измерение сигналов изотопов Pb, U и Th в силу ограниченного диапазона масс, расставляемых на коллекторах Фарадея (необходимый диапазон масс – от 202 до 238). С появлением в лаборатории ФХМИ ИГГ УрО РАН квадрупольного ИСП-МС NexION 300s (Perkin-Elmer) было принято решение разработки методики U-Pb-датирования цирконов с использованием данного МС в сочетании с приставкой для ЛА NWR 213.

Для измерения сигналов от изотопов ²⁰²Hg, ²⁰⁴Pb, ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb, ²⁰⁸Pb, ²³⁸U и ²³²Th была применена стандартная схема сканирования по массам в режиме «прыжки по пикам» (peak hopping). Сигналы, полученные в одном измерении, составляют цикл реплик (replicate). В одной реплике можно задавать несколько циклов сканирования (sweeps) всего диапазона. Нами были оптимизированы следующие параметры МС: время пребывания на массе (dwell time), количество циклов сканирования (sweeps). Для определения оптимальных параметров работы приставки для ЛА на примере циркона Mud Tank [Black, 1978] и Plesovice [Slama, 2008] изучено влияние диаметра кратера абляции (25, 40 и 50 мкм), частоты повторения импульсов (5–20 Гц), энергии лазерного излучения (5–40 Дж/см²) на уровень аналитического сигнала и величину эффекта элементного фракционирования. По полученным данным предложен набор операционных параметров лазерной приставки для дальнейших исследований: плотность энергии лазерного излучения – 9–11 Дж/см² (или 60 % от максимальной мощности), частота повторений импульсов – 10 Гц, диаметр кратера – 50 мкм. Оптимизированные опе-

рационные параметры масс-спектрометра представлены в табл. 1.

Ранее [Зайцева и др., 2016] нами была разработана схема расчета изотопных отношений Pb/U в цирконах с последующим определением возраста, основным недостатком которой было длительное время обработки данных. В настоящей работе для обработки полученных данных нами была использована программа GLITTER (демо-версия 4.4.4, в дальнейшем планируется покупка программы). Таким образом, схема расчета изотопных отношений выглядит следующим образом:

- 1) расчет изотопных отношений Pb/Pb, Pb/U и Pb/Th с помощью программы GLITTER (демо-версия 4.4.4), включая корректировку на эффект фракционирования и дискриминацию ионов по массе;
- 2) корректировка на присутствие нерадиогенного свинца в программе ComPbCorr#3_18 [Andersen, 2008];
- 3) построение конкордии в программе Excel с встроенным пакетом Isoplot (версия 4.15).

С использованием оптимизированных операционных параметров МС и приставки для ЛА и описанной схемы расчета изотопных отношений с последующим определением возраста цирконов проанализированы стандартные образцы циркона: Mud Tank (из карбонатитов, Австралия [Black, 1978]), GJ-1 ([Jackson, 2004], образец предоставлен Национальным центром геохимической эволюции и металлогении континентов GEMOC Университета Маккуори, Сидней, Австралия), 91500 (музейный образец из Kuehl Lake, Renfrew County, Ontario, Canada [Wiedenbeck, 1995]) и Plesovice ([Slama, 2008], из калиевого гранулита южной части массива Bohemian, Чехия, предоставлен Jiri Slama, University of Bergen, Norway). Полученные значения возраста цирконов (рис. 1) согласуются с литературными данными. Отметим, что эта процедура измерения и обработки результатов была апробирована на микрокристаллах циркона пробы K2074 (находится в 150 м к СВ 14° от вершины г. Артлыш с отметкой 605 м), выделенных из гранитоидов Новоусмановского массива, из коллекции А. А. Краснобаева. Описание циркона K2074, минералого-геохимические особенности микрокристаллов, U-Pb возраст и состав РЗЭ представлены в работе [Краснобаев и др., 2013]. Полученные результаты (значение U-Pb возраста по конкордии составило

543 ± 18 млн лет, СКВО = 2.7, $2\sigma = 3.3\%$) согласуются с данными, полученными ранее на масс-спектрометре SHRIMP [Краснобаев и др., 2013].

Авторы признательны А. А. Краснобаеву за предоставленные пробы цирконов и полезное обсуждение.

Работа выполнена в Центре коллективного пользования «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН при финансовой поддержке РФФИ (соглашение № 16-17-10283 от 24 мая 2016 г.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Зайцева М. В., Пупышев А. А., Щапова Ю. В., Вотяков С. Л. Методические аспекты U/Pb датирования цирконов на многоколлекторном масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Neptune Plus с приставкой для лазерной абляции NWR 213 // Аналитика и контроль. 2016. Т. 10. № 2. С. 121–137.
2. Краснобаев А. А., Пучков В. Н., Сергеева Н. Д., Бушарина С. В. Цирконы и цирконовая геохронология гранитов Новоусмановского (Артлышского) массива (Южный Урал) // ИГ УНЦ РАН. Информационные материалы. Геологический сборник. 2013. № 10. С. 24–35.
3. Andersen T. Appendix A3: COMPCORR – Software for common lead correction of U-Th-Pb analyses that do not report ^{204}Pb // Mineralogical Association of Canada. 2008. Vol. 40. P. 1–18.
4. Black L. P., Gulson B. L. The age of the Mud Tank carbonatite, Strangways Range, Northern Territory // J. Aust. Geol. Geophys. 1978. Vol. 3. P. 227–232.
5. Jackson S. E. et. al. The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to in situ U-Pb zircon geochronology // Chemical Geology. 2004. Vol. 211. P. 47–69.
6. Slama J. et. al. Plešovice zircon – a new natural reference material for U-Pb and Hf isotopic microanalysis // Chemical Geology. 2008. Vol. 249. P. 1–35.
7. Wiedenbeck M. et. al. Three Natural Zircon Standards for U-Th-Pb, Lu-Hf, Trace-Element and REE Analyses // Geostandards Newsletter. 1995. Vol. 19. № 1. P. 1–23.

Таблица 1. Оптимизированные значения операционных параметров масс-спектрометра NexION 300S и приставки для лазерной абляции NWR 213

Оборудование	Параметр	Значение		
Масс-спектрометр NexION 300S	Мощность радиочастотного генератора	~1450 Вт		
	Последовательность измерения изотопов	Изотоп	Время измерения, мс	
		^{202}Hg	15	
		^{204}Pb	15	
		^{206}Pb	10	
		^{207}Pb	15	
		^{208}Pb	15	
		^{238}U	10	
	^{232}Th	10		
	Sweep	2		
	Replicate	700		
Приставка для лазерной абляции NWR 213	Расход плазмообразующего потока Ar (Ar жидкий, соответствует ГОСТ 10157-79)	18.00 дм ³ /мин		
	Расход вспомогательного потока Ar	1.2 дм ³ /мин		
	Расход пробоподающего потока Ar	1.04 дм ³ /мин		
	Длина соединительной трубки МС и ЛА	1.5 м		
	Плотность энергии лазерного излучения	9–11 Дж/см ²		
	Частота повторения импульсов	10 Гц		
	Диаметр кратера	50 мкм		
	Расход транспортирующего потока He (марка А, ТУ 0271-135-31323949-2005)	400 см ³ /мин		
	Время работы лазера	50 с		
	Преабляция	5 с		
	Время промывки системы после преабляции	30 с		
Время разогрева лазера	20 с			
Образец и траектория движения лазерного луча	NIST SRM 612: растр, скорость движения луча 70 мкм/с			
	Цирконы: абляция в точке			

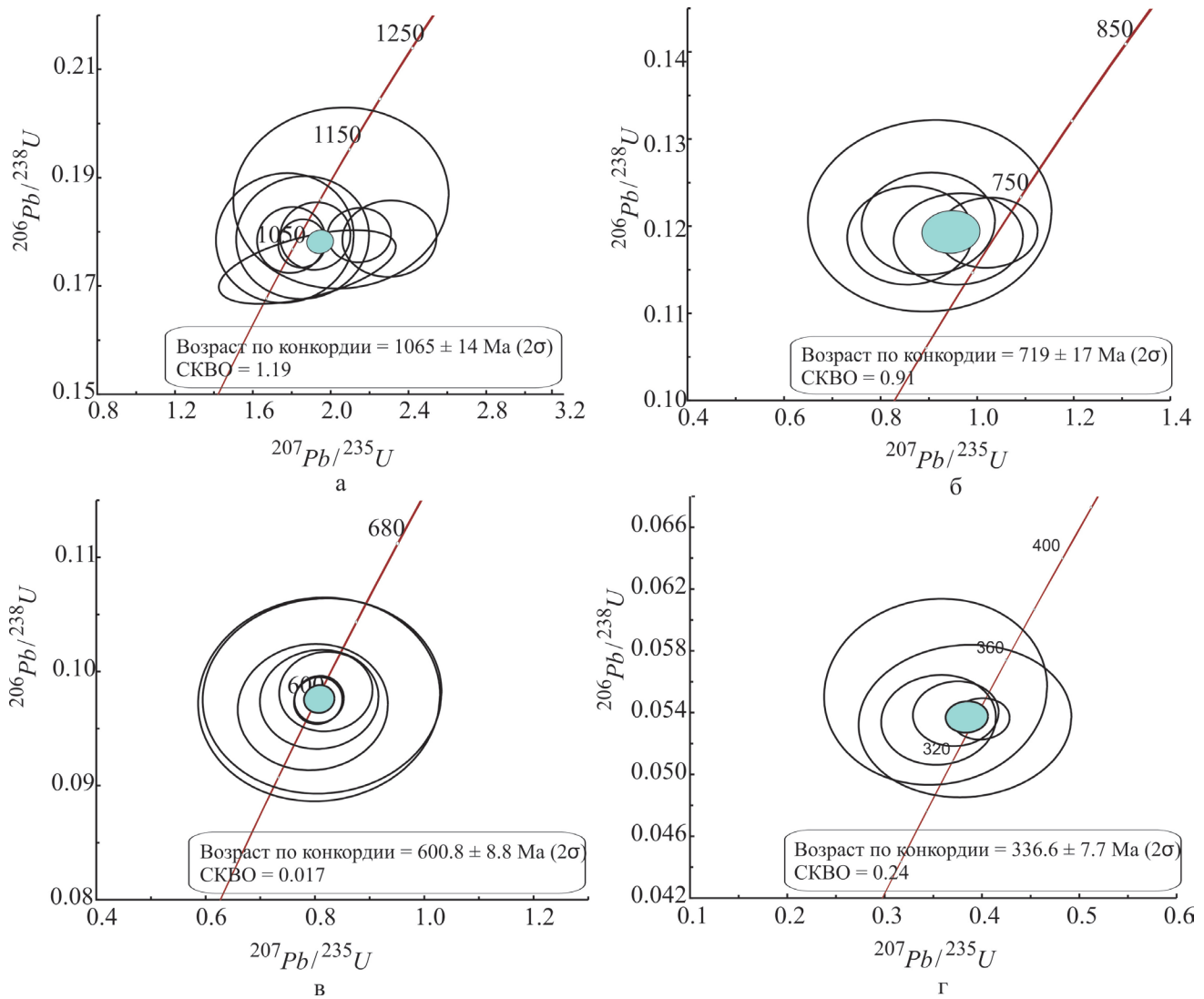


Рис. 1. Диаграмма $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ для стандартных образцов циркона: а – 91500; б – Mud Tank; в – GJ-1; г – Plesovice. Стандартный образец – GJ-1. Незалитый эллипс – значения изотопных отношений, соответствующие единичному измерению кратера; синий эллипс – средневзвешенные значения; красная линия – конкордия; погрешность – 2σ . СКВО – среднеквадратичное взвешенное отклонение

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МНОГОКОЛЛЕКТОРНОГО ИСП-МС NEPTUNE PLUS И КВАДРУПОЛЬНОГО ИСП-МС NexION 300S ДЛЯ U-Pb ДАТИРОВАНИЯ ЦИРКОНОВ С ПОМОЩЬЮ ПРИСТАВКИ ДЛЯ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ ПРОБ

М. В. Зайцева¹, В. Е. Дорофеева², А. А. Пупышев², Ю. В. Шапова¹, С. Л. Вотяков¹

¹ Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург,
zaitseva.mv1991@gmail.com

² Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург

Авторами работы ранее была проведена оценка возможности применения данных масс-спектрометров в сочетании с методом лазерной абляции для U-Pb датирования цирконов: рассмотрено влияние параметров приставки для лазерной абляции проб на значение параметра эффекта фракционирования, выбраны оптимальные параметры измерения масс-спектрометра, разработана методика измерения изотопных отношений Pb/Pb, Pb/U и Pb/Th с последующим определением возраста цирконов [Зайцева и др., 2016]. В данной работе приведена оценка погрешности измерения изотопных отношений, возраста цирконов с помощью метода ЛА-ИСП-МС на многоколлекторном MC Neptune Plus (Thermo Scientific) + приставка для ЛА NWR 213 (ESI) и квадрупольном MC NexION 300s (PerkinElmer) + приставка для ЛА NWR 213 (ESI). Результаты получены при оптимальных параметрах измерения, установленных для каждого МС в сочетании с приставкой для ЛА. Обработку результатов измерения с целью определения возраста цирконов для сочетания Neptune Plus + NWR 213 про-

водили ручным способом по разработанному алгоритму расчета данных, для сочетания NexION 300s + NWR 213 – в программе GLITTER (демо-версия 4.4.4).

На рис. 1 приведены типичные сигналы от изотопов Pb, U и Th на стандартном стекле NIST 612, полученные на NexION 300s + NWR 213 (а) и Neptune Plus + NWR 213 (б). В табл. 1 приведены значения изотопных отношений свинца в стандартном стекле NIST SRM 612, стандартного отклонения результатов измерения (s , %) и показателя правильности измерения ($\pm \Delta_c$, %), полученные на Neptune Plus + NWR 213 и NexION 300s + NWR 213.

Из рис. 1 и табл. 1 можно сделать вывод, что, как и прогнозировали, погрешность измерения для изотопных отношений Pb/Pb при использовании сочетания NexION 300s + NWR 213 выше, чем для Neptune Plus + NWR 213, так как в MC Neptune Plus измерение изотопов свинца происходит одновременно с нескольких коллекторов Фарадея, процедура измерения подробно описана в [Зайцева и др., 2016]. Стоит отметить, что одним из ограничений использова-

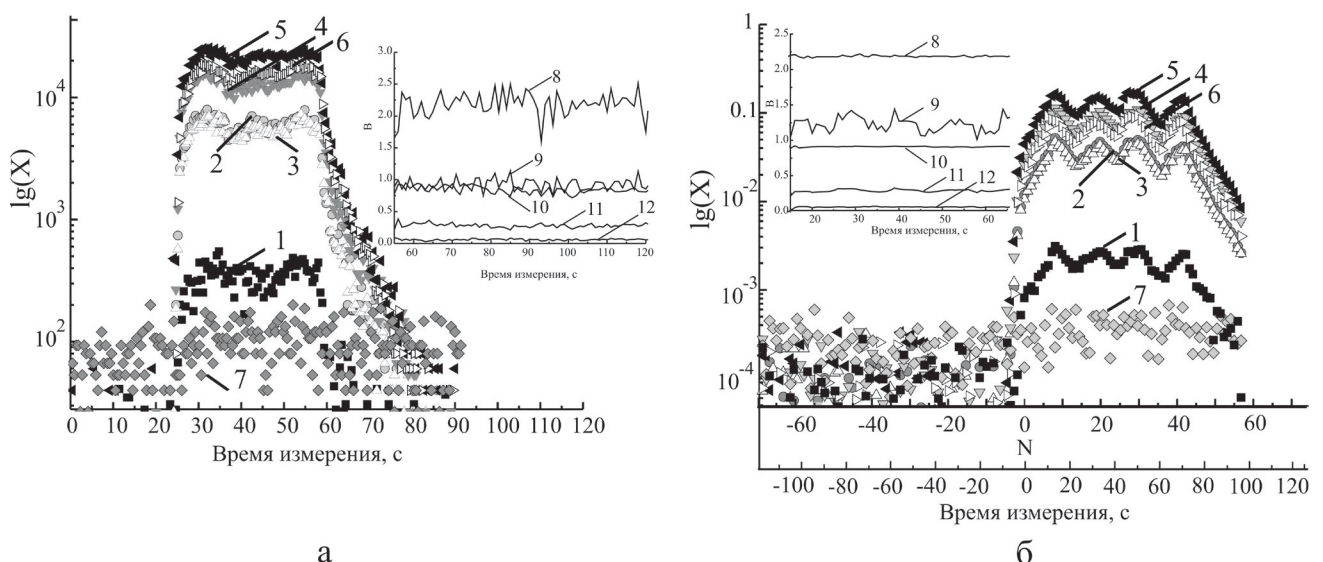


Рис 1. Типичные сигналы изотопов (1) $^{204}\text{Pb}+\text{Hg}$, (2) ^{206}Pb , (3) ^{207}Pb , (4) ^{208}Pb , (5) ^{238}U , (6) ^{232}Th , (7) ^{202}Hg и распространение изотопных отношений (8) $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, (9) $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, (10) $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$, (11) $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, (12) $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ на стандартном стекле NIST 612, полученные при сочетании (а) NexION 300s + NWR 213 и (б) Neptune Plus + NWR 213, в зависимости от (а) времени измерения, (б) цикла измерения N ($-60 \div 0$ в контрольном опыте; $0 \div 60$ в стандарте) и времени измерения ($-100 \div 0$ в контрольном опыте; $0 \div 100$ в стандарте).

X – интенсивность сигнала изотопа в размерности (а) имп./с, (б) В.

B – значение изотопного отношения

Таблица 1. Значения изотопных отношений свинца в стандартном стекле NIST SRM 612, стандартного отклонения результатов измерения (s , %) и показателя правильности измерения ($\pm\Delta_c$, %), рассчитанные по 12 отдельным измерениям для сочетания Neptune Plus + NWR 213 и по 10 отдельным измерениям для сочетания NexION 300s + NWR 213

Изотопное отношение	Опорное значение [Jochum, 2008]	Neptune Plus + NWR 213			NexION 300s + NWR 213		
		Измеренное значение ($\pm 2\sigma$)	s , %	$\pm\Delta_c$, %	Измеренное значение ($\pm 1\sigma$)	s , %	$\pm\Delta_c$, %
$^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	0.059	0.0574 ± 0.0009	5	3	0.0610 ± 0.0009	6.2	3.3
$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	0.9073	0.890 ± 0.002	0.4	2	0.912 ± 0.042	1.4	0.5
$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2.1647	2.141 ± 0.009	0.5	0.6	2.158 ± 0.009	1.7	0.3
$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	15.511	15.2 ± 0.2	4	2	15.0 ± 0.2	4.7	3.3
$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	37.005	36.6 ± 0.6	4	1	35.5 ± 0.5	6.3	4.3

Таблица 2. Значение возраста стандартных цирконов при оптимизированных значениях операционных параметров по изотопным отношениям $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ и $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ и по конкордии (N – количество измерений, СКВО – среднее квадратичное взвешенное отклонение)

МС + приставка ЛА	Образец	Стандарт	N	Значение возраста, млн лет ($\pm 2\sigma$, %)		
				$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	Конкордия
Neptune Plus + NWR 213	Mud Tank	91500	7	737 ± 14 (2 %)	737 ± 42 (6 %)	735 ± 12 (СКВО = 1.2, 2 %)
	91500	Mud Tank	7	1052 ± 20 (2 %)	1053 ± 60 (6 %)	1054 ± 17 (СКВО = 1.05, 2 %)
	GJ-1	91500	7	599 ± 23 (4 %)	543 ± 47 (9 %)	606 ± 31 (СКВО = 0.38, 5 %)
NexION 300s + NWR 213	Mud Tank	GJ-1	5	727 ± 20 (3 %)	677 ± 56 (8 %)	719 ± 9 (СКВО = 0.91, 1.2 %)
	91500	GJ-1	9	1058 ± 17 (2 %)	1100 ± 5 (5 %)	1065 ± 7 (СКВО = 1.19, 0.7 %)
	GJ-1	–	7	601 ± 10 (2 %)	602 ± 27 (5 %)	600.8 ± 4.4 (СКВО = 0.88, 0.7 %)

Таблица 3. Значение стандартного отклонения результатов измерения (s , %) и показателя правильности измерения ($\pm\Delta_c$, %) для изотопных отношений Pb/U и Pb/Pb в стандартных цирконах.

N – количество кратеров

МС + приставка ЛА	Образец	Стандарт	N	Изотопное отношение					
				$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$		$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$		$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	
				s , %	$\pm\Delta_c$, %	s , %	$\pm\Delta_c$, %	s , %	$\pm\Delta_c$, %
Neptune Plus + NWR 213	Mud Tank	91500	3	4.9	1.3	8.9	1.2	10.6	6.2
	91500	GJ	3	3.5	0.4	20.1	19.3	9.5	19.2
	GJ-1	91500	3	3.5	0.3	19.3	20.7	18.2	7.8
NexION 300s + NWR 213	Mud Tank	GJ-1	3	1.1	0.07	3.8	15.0	4.9	14.1
	91500	GJ-1	3	0.2	0.1	5	1	4	1
	GJ-1	–	3	0.07	0.04	0.14	0.08	0.08	0.04

ния МС Neptune Plus для ЛА-ИСП-МС датирования цирконов было отсутствие дополнительной системы ионных счетчиков МИС и, как следствие, получение слабого сигнала изотопов на коллекторах Фарадея. Данную проблему удалось решить при переходе на МС NexION 300s, тем самым появилась возможность измерения цирконов с низкими содержаниями Pb, U и Th с получением стабильного сигнала изотопов. В работе [Зайцева и др., 2016] при сочетании Neptune Plus + NWR 213 для циркона Mud Tank с низким содержанием Pb, U и Th для получения стабильного сигнала и уменьшения погрешности измерения изотопных отношений предложено использование параметров лазерной приставки 20–22 Дж/см², 20 Гц,

50 мкм, для цирконов 91500 и GJ-1 – 11–13 Дж/см², 10 Гц, 50 мкм. Использование сочетания NexION 300s + NWR 213 позволило проводить измерение циркона Mud Tank при параметрах лазерной приставки 11–13 Дж/см², 10 Гц, 50 мкм [Зайцева и др., 2016].

В табл. 2 приведено значение возраста стандартных цирконов при оптимизированных значениях МС и приставки для ЛА при сочетании Neptune Plus + NWR 213 и NexION 300s + NWR 213. В табл. 3 приведены значения стандартного отклонения результатов измерения (s , %) и показателя правильности измерения ($\pm\Delta_c$, %) для изотопных отношений Pb/U и Pb/Pb в стандартных цирконах Mud Tank [Black, 1978], 91500 [Jackson, 2004] и GJ-1 [Wiedenbeck, 1995].

Анализ данных, представленных в табл. 2 и 3, приводит к выводу, что для U-Pb датирования цирконов использование сочетания NexION 300s + NWR 213 позволяет улучшить погрешность измерения изотопных отношений и показатели правильности измерения изотопных отношений по сравнению с сочетанием Neptune Plus + NWR 213. Таким образом, для дальнейших исследований цирконов методом ЛА-ИСП-МС нами выбраны масс-спектрометр NexION 300s (PerkinElmer) и приставка для лазерной абляции NWR 213 (ESI).

Работа выполнена в Центре коллективного пользования «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН при финансовой поддержке РФФИ (соглашение № 16-17-10283 от 24 мая 2016 г.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Зайцева М. В., Пупышев А. А., Шапова Ю. В., Вотяков С. Л. Методические аспекты U/Pb датирования цирконов на многоколлекторном масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Neptune Plus с приставкой для лазерной абляции NWR 213 // Аналитика и контроль. 2016. Т. 10. № 2. С. 121–137.
2. Зайцева М. В., Дорофеева В. Е., Пупышев А. А., Шапова Ю. В., Вотяков С. Л. U-Pb-датирование цирконов на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой NexION 300s и лазерной абляцией проб: методические аспекты // Ежегодник. Труды ИГГ УрО РАН. Екатеринбург, 2016.
3. Black L. P., Gulson B. L. The age of the Mud Tank carbonatite, Strangways Range, Northern Territory // J. Aust. Geol. Geophys. 1978. Vol. 3. P. 227–232.
4. Jackson S. E. et. al. The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to in situ U-Pb zircon geochronology // Chemical Geology. 2004. Vol. 211. P. 47–69.
5. Jochum K. P., Stoll B. Reference materials for elemental and isotopic analysis // LA-ICP-MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues / ed. P. Sylvester. Mineralogical Association of Canada. 2008. Vol. 40. P. 147–168.
6. Wiedenbeck M. et. al. Three Natural Zircon Standards for U-Th-Pb, Lu-Hf, Trace-Element and REE Analyses // Geostandards Newsletter. 1995. Vol. 19. № 1. P. 1–23.

ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВЫЙ МИКРОАНАЛИЗ, РАМАНОВСКАЯ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ МИКРОГЕТЕРОГЕННЫХ ЦИРКОНОВ

Д. А. Замятин^{1,2}, Ю. В. Шапова^{1,2}, С. Л. Вотяков¹

¹ Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург

² Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург

Природный циркон является важнейшим минералом-геохронометром, концентратором изоморфных примесных элементов, в том числе радиоактивного урана и тория. В результате распада возникают дефектные нарушения структуры, а накопление радиационной дозы с течением времени может привести к полной аморфизации минерала. Измерение концентраций дочерних и материнских изотопов позволяет выполнять датирование геологических событий, происшедших за историю формирования зерна циркона. Посткристаллизационные процессы могут существенно преобразовать первичный кристалл – изменить химический и изотопный состав, структурное состояние, растворить существующие и образовать новые участки. В результате таких трансформаций меняется облик зерна циркона и его спектроскопические характеристики. Надежность интерпретации изотопных и химических датировок становится выше при сочетании с анализом структурно-химических, текстурных и морфологических особенностей, представляющих собой основу для выводов о замкнутости изотопных систем и понимания сложной истории преобразования гетерогенных зерен цирконов. Изотопное датирование методом масс-спектрометрии с лазерной абляцией (обычный диаметр кратера 30–50 мкм) сталкивается с рядом проблем при анализе гетерогенных зерен с зональностью микронной и субмикронной размерности. Актуально развитие и совместное применение локальных методов исследования структурно-химической и генетической неоднородности цирконов.

В настоящей работе освещается применение методов электронно-зондового микроанализа, рамановской и фотолюминесцентной спектроскопии к исследованию микрогетерогенных зерен цирконов с локальностью 1–3 мкм на примере уральских образцов. Обсуждаются вопросы использования электронно-зондового микроанализа для исследования зональности минерала, определения катионного и анионного состава, степени гидратации, оценки степени радиационного разупорядочения структуры циркона, химического датирования и диагностики признаков нарушения U-Th-Pb-системы. Рамановская и фотолюминесцентная спектроскопия использованы для определения степени радиационного разупорядочения зерен циркона. Рассматривается вопрос применения фотолюминесценции центров редкоземельных элементов для визуализации распределения РЗЭ в зерне циркона. Метод дифракции отраженных электронов применяется для генетических выводов о формировании внутренней зональности метамиктных зерен. Показано, что совместное использование указанных локальных методов позволяет получить данные об истории формирования и преобразования кристалла, диагностировать сохранность / нарушения изотопной системы.

Работа выполнена в Центре коллективного пользования «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН при финансовой поддержке РФФИ (соглашение № 16-17-10283 от 24 мая 2016 г.).

МОНАЦИТ ИЗ ГРАНИТОИДОВ ЗАПАДНОГО ОБРАМЛЕНИЯ АДУЙСКОГО МАССИВА (СРЕДНИЙ УРАЛ): СОСТАВ, ЗОНАЛЬНОСТЬ И ХИМИЧЕСКОЕ МИКРОЗОНДОВОЕ ДАТИРОВАНИЕ

Д. А. Замятин, С. Л. Вотяков, Г. Б. Ферштатер, М. Д. Замятина

Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург

Адуйский гранитный массив – самый крупный в северо-западной палеоконтинентальной зоне Среднего Урала, известный своими редкометальными, самоцветными и молибденовыми месторождениями. Вместе с примыкающим к нему с юга Каменским мигматит-плутоном и мелкими гранитными массивами, расположенными западнее, он образует Адуйский гранитный ареал, имеющий сложную историю формирования. Новые данные, полученные при изучении гранитоидов западного обрамления Адуйского массива, позволяют вернуться к рассмотрению истории его формирования.

Цель работы – исследование состава, зональности и химическое микронзондовое датирование гетерогенных зерен монацита из мигматизированной дайки кварцевого диорита в мигматит-гранитах западного обрамления Адуйского массива.

Результаты. По картам распределения матричных и примесных элементов, а также BSE-изображениям четырех зерен монацита (1-11, 4-12, 5-13, 6-14) явно выделяются внутренние и внешние зоны с отличным составом и свойствами (рис. 1а–к); внутренние характеризуются пониженной концентрацией примесей и меньшей согласно данным рамановской спектроскопии степенью радиационного и химического разупорядочения (рис. 1 л–м, 2). В 64 точках из исследованных 88 в четырех зернах монацита параметр нестехиометричности структуры минерала $\beta = (Si + Ca)/(Th + U + Pb + S)$ лежит в интервале 0.095–1.05 (рис. 3), что свидетельствует, следуя [Suzuki, Kato, 2008], о замкнутости его U-Th-Pb-системы (сохранении зарядовой компенсации примесей Th и U при реализации чералитового и хаттонитового типа изоморфизма).

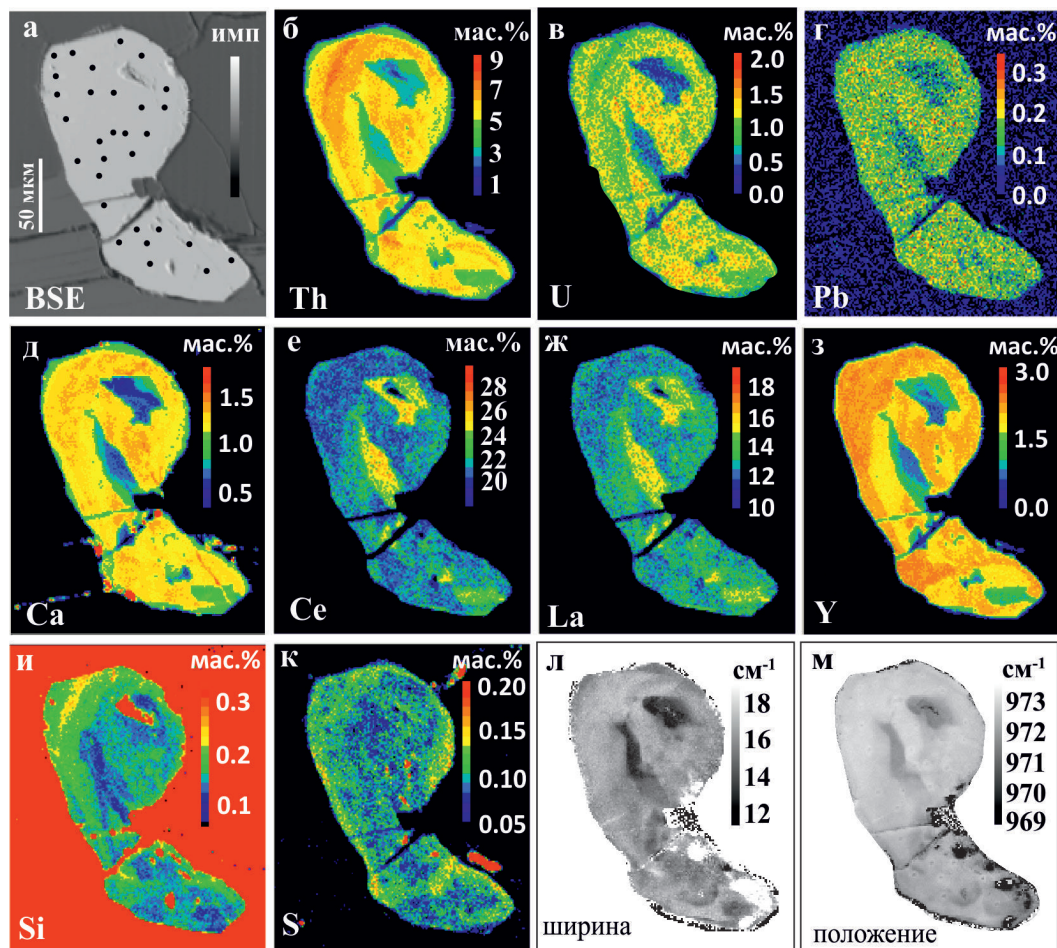


Рис. 1. Картирование зерна монацита 5-13: BSE-интенсивность (а), содержание Th (б), U (в), Pb (г), Ca (д), Ce (е), La (ж), Y (з), Si (и), S (к), положение (л) и ширина (м) рамановской линии симметричных валентных колебаний $\nu_1(\text{PO}_4)$ (cm^{-1}). Микроанализатор Cameca SX100 (а–к), рамановский спектрометр Horiba LabRAM HR800 Evolution (л–м)

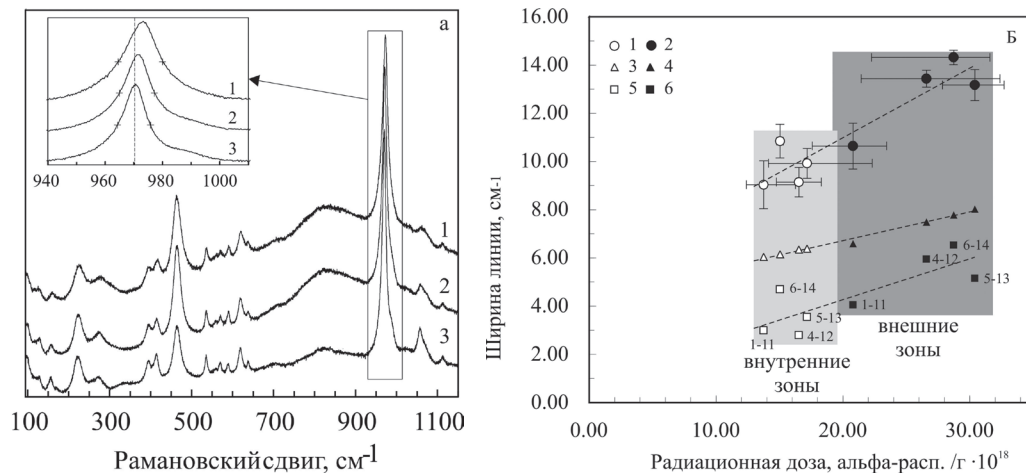


Рис. 2. Рамановские спектры монацитов (а): 1 – внешняя зона зерна 5-13; 2, 3 – внутренние зоны зерен 5-13 и 1-11; кресты на врезке – положение ширины линии на половине высоты; сопоставление ширины рамановской линии $\nu_1(\text{PO}_4)$ с радиационной дозой для зерен 1-11, 4-12, 5-13, 6-14 (б): 1, 2 – ширины линии во внутренней и внешней зонах; 3, 4 и 5, 6 – расчетные значения химического и радиационного вклада в ширину линии; серое и темное поля – внутренние и внешние зоны

Из единичных определений содержания U, Th и Pb в зернах, следуя [Montel et al., 1996], выполнены оценки «возраста»; полученные значения варьируют от 192 до 269 млн лет (!) при достаточно высокой погрешности единичного определения (рис. 4а); после исключения из рассмотрения, следуя [Suzuki, Kato, 2008], точек со значениями $\beta \neq 0.95-1.05$ средне-взвешенные значения «возраста» по зернам 1-11, 4-12, 5-13, 6-14 составляют 235 ± 9 , 241 ± 6 , 253 ± 4 , 250 ± 7 млн лет; на гистограмме распределения выделяется один максимум со значением 246 ± 3 млн лет (СКВО = 1.7, рис. 4б); тем не менее, однозначно нельзя исключить наличие еще нескольких локальных максимумов (возрастных кластеров).

На $\text{ThO}_2^*-\text{PbO}$ -диаграммах [Suzuki, Kato, 2008] экспериментальные точки для каждого из зерен ложатся на линии, которые пересекает ось ординат ниже начала координат; используя искусственный прием введения виртуальной точки с нулевыми зна-

чениями, можно оценить значения «возраста» для зерен как 229, 239, 250 и 245 млн лет при погрешности $3 \div 5$ млн лет, что согласуется с оценками, приведенными выше при точечных оценках.

Локализация всех зерен в одной породе (шлифе) позволяет рассмотреть поведение их U-Th-Pb-систем как единого целого: на общей $\text{ThO}_2^*-\text{PbO}$ -диаграмме точки для четырех зерен с введенной виртуальной нулевой точкой ложатся на линию регрессии со значением возраста 242 ± 3 млн лет (рис. 4в), что согласуется с оценками по гистограмме распределения точечных возрастов.

На «возрастных картах» зерен явно выделяются внешние и внутренние зоны, но при этом они достаточно гомохронные; для внутренних характерны более широкие колебания «возраста» при пониженных концентрациях U, Th и Pb; средние значения «возраста» для внутренних и внешних зон близки. Наличие плоских граней внутренних зон с отрицательными и положительными углами между гранями позволяет предполагать, что процессы растворения не затрагивали внутренних зон в период формирования зерен, но кристаллизация внутренней зоны проходила из раствора существенно иного состава, чем кристаллизация внешней. Очевидно, что внешние зоны сформировались на заключительных этапах мигматизации; внутренние – на более ранних с последующим преобразованием на заключительных.

Химический состав зерен монацитов несколько различается, различны и их возрастные характеристики, что позволяет предполагать разные локальные условия их формирования и эволюции, в частности, их преобразование на гидротермальной стадии. В ряду зерен 5-13->6-14->4-12->1-11 (рис. 3а) наблюдается снижение измеряемого «возраста» с увеличением статистического разброса точек на гистограмме (ростом СКВО), что, по-видимому, можно рассматривать как изменение влияния вторичных преобразований на U-Th-Pb-систему. Значения 252 ± 4 и 250 ± 7

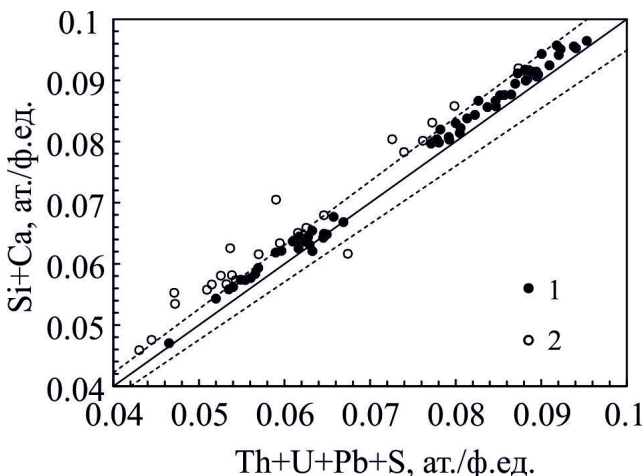


Рис. 3. Соотношение концентраций (Si + Ca) и (Th + U + Pb + S) в четырех зернах монацита: 1 – точки с $\beta = 0.95-1.05$; 2 – точки с $\beta \neq 0.95-1.05$. Сплошная – при $\beta = 1$; пунктир – при $\beta = 0.95$ и 1.05

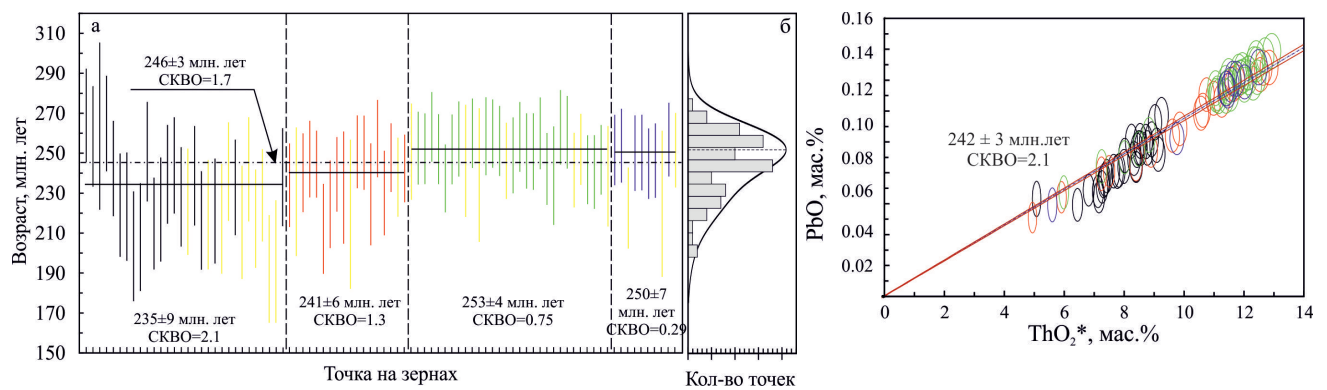


Рис. 4. Вариации значений возраста в четырех зернах монацита: (а) сплошная – средне-взвешенные величины; штрих-пунктир – средневзвешенное значение для точек с $\beta = 0,95-1,05$; гистограмма распределения точек в четырех зернах по возрастам; (б) $PbO-ThO_2^*$ – данные для четырех зерен монацита; (в) эллипсы – значения ошибки 2σ ; штрих-пунктир – линия регрессии. Черные, красные, зеленые, синие – данные для точек с $\beta = 0,95-1,05$ в зернах 1-11, 4-12, 5-13, 6-14, соответственно; желтые – данные для точек с $\beta \neq 0,95-1,05$

млн лет (СКВО = 0.21 и 0.75) для зерен 5-13 и 6-14 можно считать наиболее достоверными датировками.

Выводы. В монацитах сохранилась информация об этапности процессов мигматизации и обособления гранитного расплава. Геохимическая неоднородность монацита отражает преобразования этого минерала в ходе мигматизации и анатексиса, фиксируя время и условия кристаллизации определенных зон. Возраст монацита около 290 млн лет отвечает последнему этапу мигматизации и обособлению гранитного расплава. Более молодые значения «возраста» этого минерала отражают преобразования, связанные с последующей сложной историей Адуйского массива, включающей формирование гранитов с возрастом 255–260 млн лет и гидротермальную активность, с которой ассоциирована разнообразная минерализация.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 15-05-00576а, 14-05-00172, 14-05-31405, полевого гранта РФФИ № 15-05-10018-к, программы 211 Правительства РФ, соглашение № 02.А03.21.0006, в Центре коллективного пользования УрО РАН «Геоаналитик».

ЛИТЕРАТУРА

1. Montel J. M., Foret S., Veschambre M., Nicollet C., Provost A. Electron microprobe dating of monazite // *Chemical Geology*. 1996. Vol. 131. P. 37–53.
2. Suzuki K., Kato T. CHIME dating of monazite, xenotime, zircon and polycrase: protocol, pitfalls and chemical criterion of possibly discordant age data // *Gondwana Research*. 2008. Vol. 14. P. 569–586.

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ И СОСТАВЕ ТИТАНОМАГНЕТИТОВ ГУСЕВОГОРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

В. С. Иванченко¹, Е. А. Баженова¹, И. И. Глухих¹, В. П. Молошаг², О. А. Кусонский¹

¹ Институт геофизики УрО РАН, г. Екатеринбург, Ivanchenko_05@mail.ru

² Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Moloshag@igg.uran.ru

Работы были проведены в Институте геофизики на комплексе аппаратуры, позволяющей проводить измерения ряда магнитных характеристик природных образцов. В комплекс входит установка по исследованию термомагнитных характеристик, аппаратура для исследования эффекта магнитоакустической эмиссии, а также астатический магнитометр, позволяющий определять естественную остаточную намагниченность и магнитную восприимчивость.

Основным методом опробования и соответственно картирования титаномагнетитовых руд на Гусевогорском месторождении является магнитный экспресс-метод (каротаж магнитной восприимчивости) буровзрывных скважин, который основан на использовании статистической зависимости величины магнитной восприимчивости горных пород и руд от количества в них магнитных минералов.

Многолетняя практика работ указывает на необходимость уточнения существующих методов определения данных магнитных минералов, поскольку погрешности их определения на отдельных «проблемных» участках в ряде случаев выходят за допустимые пределы. В рамках выполнения проекта № 15-11-5-9 (программа РАН) были отобраны образцы титаномагнетитовых руд Гусевогорского месторождения, сделано их геологическое описание, и проведены исследования петрофизических характеристик. Предполагалось, что исследуемые магнетитовые (титаномагнетитовые) руды, добываемые из четырех залежей, должны иметь достаточно сложный состав ферромагнитной фракции исследуемых минералов [Яковлев и др., 2014].

Оказалось, что магнетизм руд обусловлен практически одной, но с меняющимся содержанием элементов-примесей, магнитной фазой. Отмечается широкий диапазон изменения индуцированной (0.37–321.8 А/м) и остаточной (0.19–7685 А/м) намагниченностей, что обусловлено как изменением количества рудной минерализации, так и текстурно-структурными особенностями ее выделения, обусловившими образование различных доменных структур, предопределяющих образование остаточной намагниченности. По отношению намагниченностей остаточной (J_r) к индуцированной (J_i) (коэффициент Кенигсбергера, или фактор Q) все образцы подразделяются на две группы: коэффициент Кенигсбергера больше 1 и коэффициент меньше 1. Для первой группы образцов среднее содержание элементов примесей: Ti – 4712, V – 436, Cr – 116, Mn – 657 и Co – 69.6 отн. ед. Средняя температура Кюри основной магнитной фазы: 549 °С. Для второй группы образцов средние

содержания элементов-примесей: Ti – 2818, V – 297, Cr – 108, Mn – 475, Co – 77.5 отн. ед. Средняя температура Кюри основной магнитной фазы: 556 °С. Таким образом, можно считать, что повышение содержания элементов-примесей в основной гомогенной магнитной фазе приводит к увеличению значения температуры Кюри. Присутствие второй магнитной фазы – маггемита – встречается только на участках с развитыми процессами окисления. И только в двух исследуемых образцах встретила третья магнитная фаза с температурой Кюри 550–560 °С. В образце 4828 (Главная залежь, гор. 160) отмечено повышенное содержание хрома (512 отн. ед.) и пониженное содержание титана (3230 отн. ед.). Температура Кюри магнитных фаз равна 560 и 570 °С. В образце 4831 (Главная залежь, гор. 100) с пониженным содержанием хрома (9.08 отн. ед.) и при средних содержаниях остальных компонентов отмечаются три магнитные фазы: магнетитовая (температура Кюри 560 °С), маггемитовая (температура Кюри 440 °С) и хроммагнетитовая, или хромтитаномагнетитовая, с температурой Кюри 550 °С.

Выводы. С учетом того, что эксплуатационная добыча ведется с четырех залежей (Главная, Северная, Западная и Южная), корреляционные зависимости между содержанием магнетита и измеряемой в скважине магнитной восприимчивостью должны быть определены для каждой из залежей, а для исключения систематической погрешности необходима постоянная проверка этих зависимостей. Одним из методов снижения систематической погрешности магнитного экспресс-метода может служить регулярный контроль за изменением магнитных свойств добываемых руд по образцам и непосредственно в массиве. В связи с этим изучение магнетизма титаномагнетитовых руд месторождения необходимо как при изучении месторождения для решения геолого-геофизических проблем, так и при оценке технологических характеристик руд.

Исследования выполнены по программам РАН по теме (проекту) № 15-11-5-9 (0394-2015-0018).

ЛИТЕРАТУРА

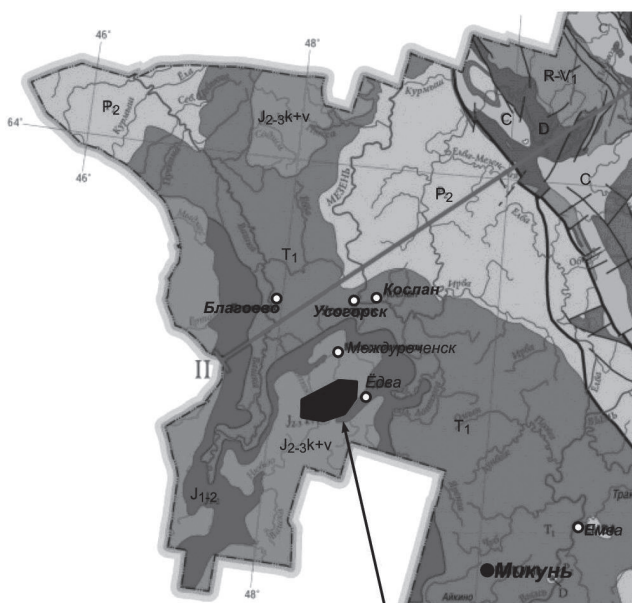
1. Яковлев В. Л., Лаптев Ю. В., Яковлев А. М. Геоинформационная оценка изменчивости качества титаномагнетитовых руд Гусевогорского месторождения // Литосфера. 2014. № 5. С. 122–128.

ГЕОХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ В СЛАНЦЕНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ЧИМ-ЛОПТЮГСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Г. В. Игнатьев

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, ignatiev.grigoriy@gmail.com

Горючие сланцы являются альтернативным видом сырья для энергетики и химической промышленности. Наряду с углеводородной составляющей горючие сланцы представляют интерес также как коллекторы некоторых редких металлов (урана, церия, молибдена, ванадия, рения и др.). В будущем не исключается возможность их извлечения. Весьма значительными ресурсами горючих сланцев располагает Республика Коми. Чим-Лоптюгское месторождение с запасами около 900 млн т. расположено в горно-геологических условиях, позволяет обрабатывать его открытым способом и, по заключению специалистов, сырье пригодено практически для всех современных областей их применения (рис. 1). Верхнеюрский разрез Чим-Лоптюгского месторождения сложен горючими и глинистыми горючими сланцами, глинами известковыми темно-серого и зеленовато-серого цветов, мергелями и редкими слоями песчаников. Наиболее широко распространены глинистые породы. Глинистые минералы представлены гидрослюдами, смектитом, смешанослойными, с малой примесью каолинита и хлорита [1]. Промышленная сланценосность связана с отложениями средневожского яруса верхней юры с мощностью пластов 0.4–3.2 м. Сланценосные участки характеризуются повышенным (выше кларка как в глинистых, так и в черных сланцах) содержанием некоторых элементов-примесей (табл. 1).



Чим-Лоптюгское месторождение

Рис. 1. Расположение Чим-Лоптюгского месторождения

Нами было изучено 29 проб из 9 скважин месторождения с помощью масс-спектрального с индуктивно-связанной плазмой (ICP MS) и рентгенофлуоресцентного анализов. Для исследования были выбраны элементы, наиболее характерные для черных (в том числе горючих) сланцев: органофильные (V, Mo, Ni), сульфобильные (Zn, Cd) и некоторые из литофильных (U, Th, Ce) [2].

Для того чтобы понять причины вышекларкового накопления элементов-примесей, мы попытались сопоставить их содержание с литохимической характеристикой изученных пород. Обработка химических данных проводилась по методике, разработанной Я. Э. Юдовичем и М. П. Кетрис [3]. На основании модульной диаграммы ГМ – $K_2O + Na_2O$ выделили шесть кластеров и одну пробу вне кластера (рис. 2). Оказалось, что литохимические группы (кластеры) характеризуются резко различным содержанием элементов-примесей (табл. 2).

В сланценосных отложениях самые высокие содержания ванадия, никеля, молибдена и кадмия сосредоточены в I и III кластерах, а в IV кластере их количество минимально. II кластер характеризуется повышенным содержанием цинка и урана. Высокие содержания церия и тория обнаружены в IV кластере. V кластер обладает средними значениями содержания элементов-примесей. Внутри этого кластера была выделена группа карбонатолитов (три пробы), характеризующаяся низкими значениями ванадия, молибдена и урана, а также отсутствием кадмия. Проба 355-28 оказалась вне кластера, она выделяется большим содержанием железа.

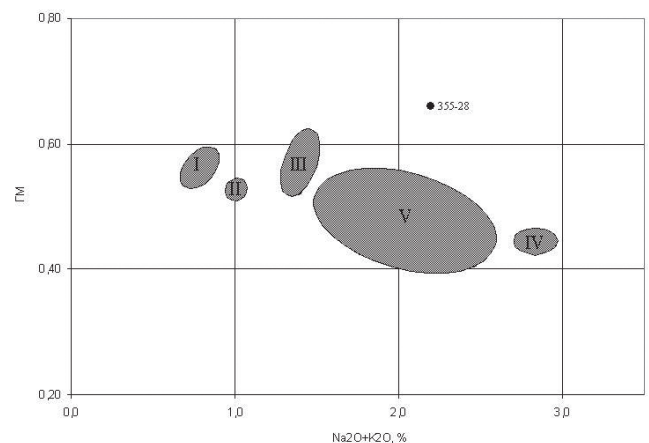


Рис. 2. Модульная диаграмма ГМ – $K_2O + Na_2O$

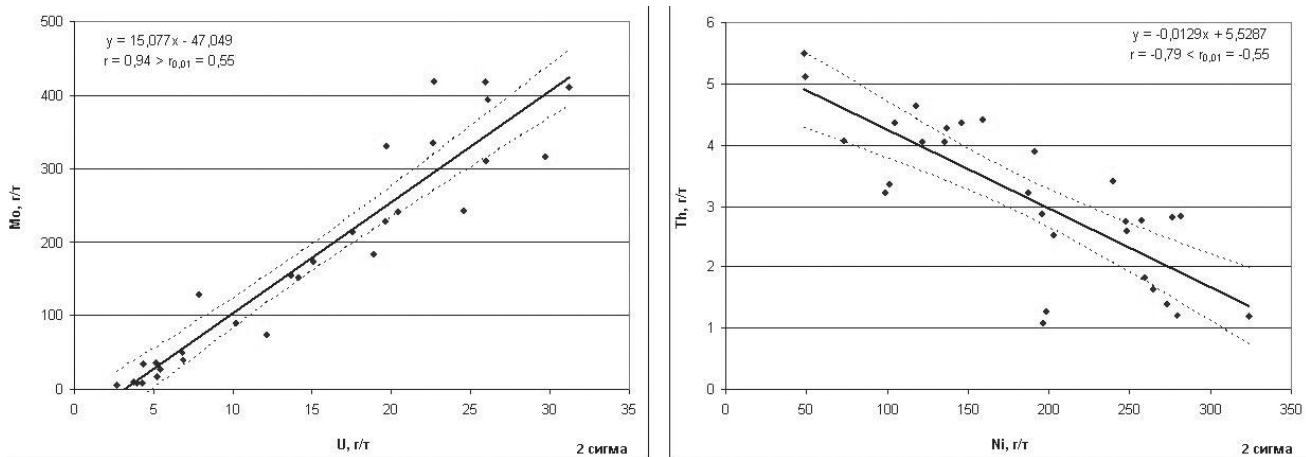


Рис. 3. Положительная корреляция Mo с U и отрицательная корреляция Ni с Th по данным количественного анализа. Подпись «2 сигма» означает две средних квадратичных ошибки уравнения регрессии [6]

Таблица 1. Содержания некоторых элементов-примесей в сланценосных отложениях Чим-Лоптюгского месторождения, г/т

№ обр.	Литотип	Sc	V	Cr	Co	Ni	Zn	Sr	Mo	Cd	Sb	Ce	Th	U
304-23	Горючий сланец	8,1	469,7	124,0	8,0	135,4	219,4	574,2	36,4	2,4	4,3	37,6	4,1	5,2
304-27	Горючий сланец	5,9	856,0	93,7	11,0	247,2	392,9	342,3	240,7	6,8	4,3	28,9	2,8	20,4
304-29	Горючий сланец	5,7	890,4	90,9	11,7	257,1	459,8	302,6	242,9	7,6	4,7	30,0	2,8	24,5
304-43	Глинистый горючий сланец	5,9	789,9	94,0	11,2	281,6	420,9	404,7	229,2	6,5	4,8	28,1	2,8	19,6
304-51	Глина	4,0	839,5	72,8	11,6	272,8	469,6	186,2	394,4	7,2	5,3	19,9	1,4	26,1
304-53	Горючий сланец	3,6	605,8	101,7	12,8	258,8	463,5	176,5	418,8	7,3	5,4	21,3	1,8	25,9
Литогеохимический кларк черных сланцев		11	180	81	14	67	140	290	20	6,9	5,6	58	7,2	13
Кларк глинистых сланцев		1,3	130	90	19	68	95	300	2,6	0,3	1,5	59	12	3,7

Таблица 2. Средний состав некоторых элементов-примесей в выделенных кластерах и пробы 355-28 вне кластера, г/т

Кластер	V	Ni	Zn	Mo	Cd	Ce	Th	U
I (4 пробы)	729,3	268,0	424,5	388,5	7,1	17,4	1,2	24,9
II (3 пробы)	639,3	240,4	556,8	356,6	8,9	21,3	1,6	26,1
III (4 пробы)	861,8	257,0	454,3	252,2	10,0	29,4	2,7	22,1
IV (3 пробы)	297,1	85,6	157,8	19,5	4,3	50,2	5,0	4,9
V (14 проб)	545,3	156,9	413,1	95,4	8,8	35,9	3,6	10,1
355-28	397,5	137,0	222,7	34,7	2,8	43,2	4,3	4,3

Выявлены положительные и отрицательные корреляции между некоторыми элементами (рис. 3, табл. 3), позволяющие судить о возможных формах нахождения этих элементов в изученных породах.

Ранее нами указывалось [4], что для цинка (и тесно с ним коррелирующего кадмия) важную роль может играть сульфидная форма. Ванадий и молибден, тесно связанные между собой и полукоксом, преимущественно представлены органической формой, в частности органоминеральными комплексами. Содержание Ni в глинах выше, чем в горючих сланцах. Это, а также обогащение никелем и кобальтом глауконитсодержащих пород указывает на глинистое вещество (в особенности железисто-гидролю-

дистое) как на главный носитель никеля и кобальта в сланценосной толще [4]. Однако в подсланценосной оксфорд-кимериджской толще недавно установлена и сульфидная форма никеля [5]. Накопление тория и цезия может быть связано с алюмосиликатными породами (каолинит, смектит) [7], а повышенное содержание урана с фосфатами [2].

Основная часть экспериментов и аналитических исследований выполнена в Центре коллективного пользования «Геонаука» (Институт геологии Коми НЦ УрО РАН).

Таблица 3. Корреляционная таблица элементов-примесей

	V	Ni	Zn	Mo	Cd	Ce	Th	U
V	1	0,80	<i>0,49</i>	0,64	<i>0,48</i>	-0,61	-0,57	0,70
Ni	0,80	1	0,40	0,86	0,22	-0,71	-0,79	0,90
Zn	<i>0,49</i>	0,40	1	0,34	0,77	-0,32	-0,40	0,37
Mo	0,64	0,86	0,34	1	0,14	-0,83	-0,90	0,95
Cd	<i>0,48</i>	0,22	0,77	0,14	1	-0,22	-0,28	0,15
Ce	-0,61	-0,71	-0,32	-0,83	-0,22	1	0,94	-0,75
Th	-0,57	-0,79	-0,40	-0,90	-0,28	0,94	1	-0,83
U	0,70	0,90	0,37	0,95	0,15	-0,75	-0,83	1

Примечание: жирным – значимая на уровне $r = 0,05$ ($-0,05$), курсивом – значимая на уровне $r = 0,01$ ($-0,01$)

ЛИТЕРАТУРА

1. Салдин В. А., Симакова Ю. С., Бурцев И. Н. Глинистые минералы верхнеюрских пород Чим–Лоптюгского месторождения горючих сланцев (Вычегодский сланценосный район) // Минеральные индикаторы литогенеза. Сыктывкар : Геопринт, 2011. С. 196–199.
2. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Элементы-примеси в черных сланцах. Екатеринбург : УИФ Наука, 1994. 304 с.
3. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Основы литохимии. СПб. : Наука, 2000. 479 с.
4. Игнатъев Г. В., Иванова Т. И. Элементы примеси в горючих сланцах мезенского бассейна // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2013. № 11. С. 30–33.
5. Бурцев И. Н., Салдин В. А., Анищенко Л. А. и др. Горючие сланцы Тимано-Североуральского региона: новые результаты исследований, новые перспективы освоения // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2010. № 2. С. 2–3.
6. Ситников Т. А. Несколько утилит для упрощения работы с геолого-геохимическими графиками в Microsoft Excel // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2013. № 8. С. 22–25.
7. Шушков Д. А., Шуктомова И. И. Сорбция радиоактивных элементов цеолитсодержащими породами // Известия Коми научного центра УрО РАН. 2013. № 1. С. 69–73.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЦИРКОНОВ ИЗ ВЕРХНЕПАЛЕЗОЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ МИНУСИНСКОГО БАССЕЙНА И ИХ УЧЕТ ПРИ РАДИОМЕТРИЧЕСКОМ ДАТИРОВАНИИ

А. Х. Измайлова, О. Н. Лопатин, А. Г. Николаев, О. П. Шиловский

Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Alsu-izmaylova@mail.ru

Циркон представляет собой ортосиликат циркония состава $Zr[SiO_4]$. Кристаллизуется минерал в тетрагональной сингонии [Гераничева, 1968]. В кристаллической структуре циркона цирконий нередко изоморфно замещается ураном, торием, церием, гафнием и рядом других радиоактивных химических элементов. На основе данного изоморфного вхождения в структуру циркона ионов урана основаны методы абсолютной геохронологии. Циркон – минерал эндогенный, в частности, он формируется в магматических, метаморфических, пегматитовых и реже – в высокотемпературных гидротермальных обстановках. В экзогенных условиях циркон не образуется, поэтому его нахождение в осадочных породах всегда объясняется аллотигенной природой. Циркон – один из минералов, наиболее широко используемых для реконструкции условий образования вмещающих его магматических и метаморфических пород. Он обладает широким спектром типоморфных особенностей и часто используется как минерал-индикатор петрогенеза [Краснобаев, 1988]. При этом состав циркона чутко реагирует на изменения параметров кристаллизации и даже в пределах одного магматического очага может испытывать значительные вариации. Благодаря своей физико-химической устойчивости он сохраняется даже при достаточно высоких температурах и давлениях, при этом происходящие события оставляют следы на существующих кристаллах циркона. Именно поэтому минерал часто имеет большое разнообразие в морфологическом плане и сложное внутреннее строение.

В процессе работы были отобраны цирконы из тяжелой фракции Кузбасской Мезенской впадины, проведено комплексное изучение данных цирконов. В результате первоначальных исследований было выявлено, что цирконы могут обладать различной габитусной формой и сложным внутренним строением. Большинство отобранных цирконов характеризуется округлой или эллипсоидной формой и имеет шероховатую поверхность. Минерал может быть бесцветным, но чаще окрашен в розовые тона, вплоть до темно-розового. По литературным данным известно, что среди цирконов, кристаллизация которых связана с метаморфическим изменением пород, наибольшим распространением пользуются три морфологические разновидности минерала (три морфотипа) [Пыстина, 2002].

Одна из распространенных разновидностей метаморфогенных цирконов в изученных породах пред-

ставлена округлыми зернами. При этом кристаллы циркона могут быть лишь слегка округлыми, сохраняя при этом дипирамидально-призматический габитус, обусловленный развитием граней тетрагональной призмы и тетрагональной дипирамиды.

В других случаях циркон приобретает полностью округлую, часто изометричную (шаровидную) форму. В этом случае зерна циркона имеют многочисленные мелкие грани, хорошо видимые при увеличении в 200–300 раз, в отдельных случаях они заметны и под биноклем. Это так называемые цирконы типа «футбольного мяча». Поверхность граней данных цирконов гладкая и блестящая. Внутреннее строение таких цирконов сравнительно однородное, однако встречаются кристаллы с ядрами более древнего возраста. Новообразованная оболочка вокруг них характеризуется небольшим содержанием включений. Мощность ее может быть значительной, особенно вблизи вершин кристаллов. Очевидно, что формирование цирконов данного типа подразумевает двухгенерационный механизм.

Третья разновидность цирконов имеет вид прозрачных и светлоокрашенных зерен призматического габитуса (рис. 1). Нередко на данных кристаллах присутствуют грани тетрагональных заостренных дипирамид. Комбинация небольшой по площади заостренной дипирамиды и хорошо выраженной тупой пирамиды обуславливает округлый облик кристалла. В площадном отношении на данных кристаллах преобладают грани призм. Внутреннее строение отличается сложной зональностью. Расположение зон относительно друг друга может быть как симметричным, так и асимметричным. При этом центральная часть кристаллов зачастую затемнена и имеет вид «псевдоядер». Среди включений в данных кристаллах распространены твердые и газово-жидкие, многие кристаллы содержат полости, выходящие на поверхность. Форма включений различна: игловидные и изометричные образования, тонкие трубчатые и канальные фазы с хаотичным расположением их внутри кристаллов.

Помимо традиционного микроскопического изучения цирконов под биноклем, в лаборатории адсорбционной оптической спектроскопии Института геологии и нефтегазовых технологий Казанского (Приволжского) федерального университета были изучены кристаллохимические особенности вышеперечисленных цирконов. В частности, на специализированной установке на базе монохроматора

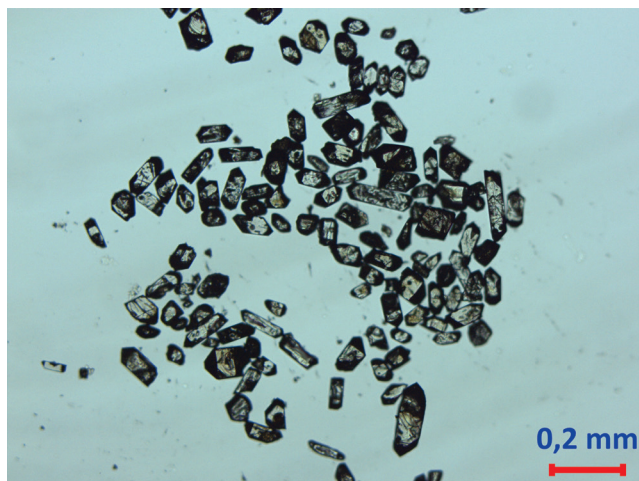


Рис. 1. Монофракция цирконов Минусинского бассейна

МДР-2, микроскопа МИН-8 и управляющего компьютера были записаны оптические спектры поглощения 10 отдельных кристаллов циркона. По нашему мнению, изученные цирконы относятся к третьему морфологическому типу (прозрачные и светлоокрашенные зерна призматического габитуса). Оптические спектры записывались в высокоточном режиме «счета фотонов» в видимом диапазоне длин волн 400–800 нм.

В оптическом спектре поглощения циркона наблюдается полоса поглощения в ультрафиолетовом диапазоне длин волн, край которой протягивается примерно до 500 нм. Формирование данной полосы поглощения объясняется наличием в структуре изученных цирконов ионов трехвалентного железа. В красном диапазоне длин волн в оптических спектрах изученных цирконов также наблюдается увеличение поглощения. Максимум данного поглощения, очевидно, находится в инфракрасном диапазоне.

Данное поглощение однозначно интерпретируется наличием в структуре изученных цирконов ионов двухвалентного железа (рис. 2). Коротковолновая волна поглощения осложнена рядом узких и незначительных по интенсивности полос при 410, 430, 440 нм. Не исключено, что формирование данных узких полос поглощения в спектре цирконов объясняется наличием изоморфных примесей радиоактивных химических элементов (уран, торий, гафний, церий). Оптические спектры поглощения изученных цирконов и интерпретация их позволяют говорить об окислительно-восстановительном потенциале среды минералообразования (Fe^{3+}/Fe^{2+}), а также идентифицировать наличие изоморфных радиоактивных химических элементов.

Анализ оптических спектров поглощения цирконов верхнепалеозойских отложений Минусинского бассейна (Кузбасской Мезенской впадины) на данном этапе исследования носит гипотетический характер и требует изучения состава и строения цирконов на более тонком геохимическом уровне. Дальнейшие исследования позволят не только воспользоваться более надежными геотермометрами, но и с помощью спектров распределения редкоземельных элементов и набора микропримесей детализировать уже полученные результаты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гераничева Г. К. Особенности внутреннего строения кристаллов циркона // Записки Всесоюзного минералогического общества. 1968. Вып. 97. № 2.
2. Краснобаев А. А., Вотяков С. Л., Крохалев В. Я. Спектроскопия цирконов. М.: Наука, 1988. 150 с.
3. Пыстина Ю. И., Пыстин А. М. Цирконовая летопись уральского докембрия. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2002. 168 с.

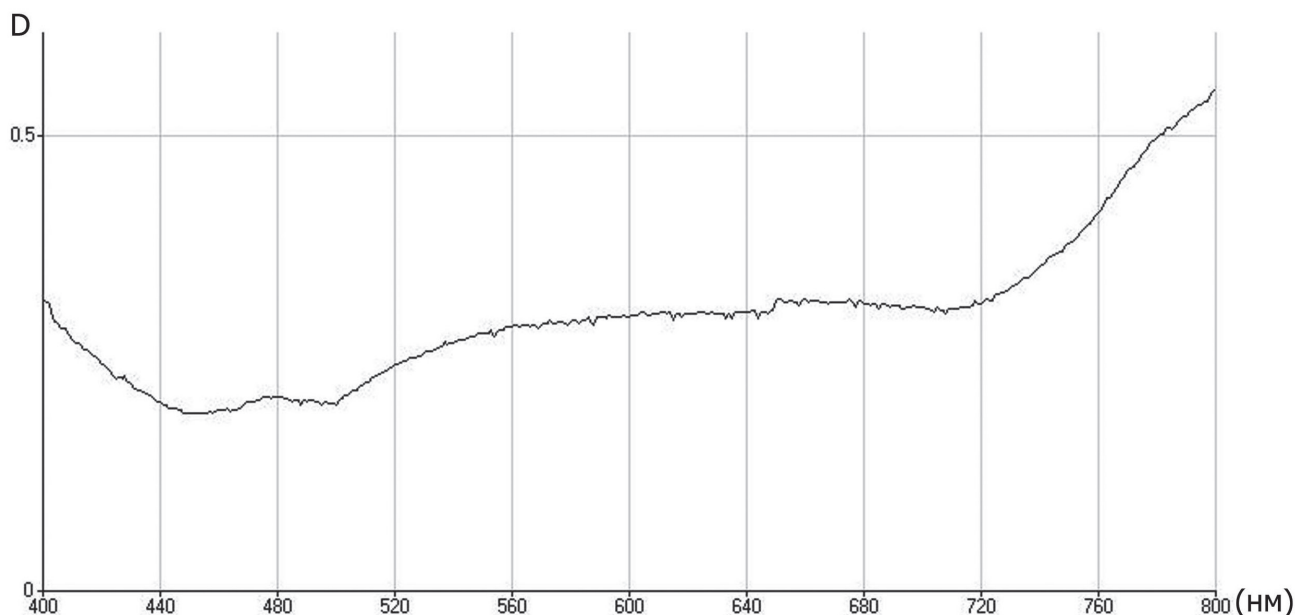


Рис. 2. Типичный спектр поглощения циркона

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОТОДЕГРАДАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УФ-ИЗЛУЧЕНИЯ НА ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛАХ

З. Ч. Кадирова¹, Д. С. Рахмонова²

¹Ташкентский химико-технологический институт, г. Ташкент, zuhra_kadirova@yahoo.com

²Национальный университет Узбекистана, г. Ташкент

Многообразие органических соединений в водной среде обусловлено широким спектром действующих источников природного и антропогенного происхождения. Многие вредные органические вещества поступают в водные объекты с хозяйственно-бытовыми сточными водами, со сточными водами промышленных предприятий, ферм и т. д., а также продуцируются в самом водоеме. Деструкция органических веществ под действием солнечного света в природе занимает ведущее место среди факторов, регулирующих самоочищение водной среды и влияющих через качество вод на благополучие водных экосистем, биоразнообразие и доступность для человека. Она также может быть использована в процессе водоочистки от загрязняющих веществ. Выделяются по меньшей мере два основных механизма фотоиницирования каталитических процессов фотодегградации в природе. Истинный фотокатализ осуществляется путем фотогенерации либо первичной химически реакционноспособной пары реагентов «сильный химический окислитель – сильный восстановитель», либо также химически реакционноспособной электронно-дырочной пары в полупроводниковых частицах. Напротив, так называемый фотоиндуцированный катализ осуществляется путем фотогенерации короткоживущих, но высокоактивных каталитических реакционных центров [1–2].

Цель данной работы – моделирование условий фотодегградации, происходящей в природе на железосодержащих минералах под действием УФ-излучения в присутствии простейшей двухосновной щавелевой кислоты, которая довольно часто встречается в природе, особенно в растениях. Нами были исследованы железосодержащие минеральные образцы, которые использовали в качестве гетерогенных фотокатализаторов процесса фоторазложения органического красителя «Активный голубой» (АГ) в водных растворах в присутствии ионов оксалата (ОК). Поскольку АГ краситель содержит в химической структуре триазиновый фрагмент, то данный краситель может служить моделью для разложения в природных условиях триазиновых пестицидов.

Фотодегградация АГ с помощью образцов железосодержащих минералов изучалась в ходе экспериментов по адсорбции в темноте с последующей фотодегградацией под УФ-излучением. Фотодегградация оценивалась с помощью кажущейся константы скорости фотодегградации (k), вычисленной из кинетической модели Лэнгмюра-Хиншельвуда и количества

фотодегградированного и адсорбированного в темноте АГ:

$$\ln(C/C_0) = -kt,$$

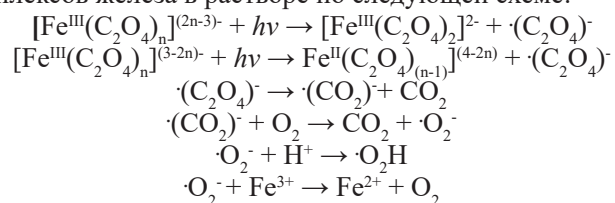
где C_0 и C_e – начальная и равновесная концентрации МС до и после адсорбции в темноте, так как хорошая линейная взаимосвязь наблюдается между $\ln(C/C_0)$ и временем (t) в течение первых 15 мин ультрафиолетового облучения, где C_0 равна начальной концентрации.

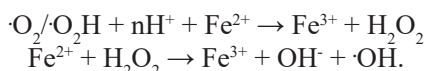
Рентгенофазовый анализ исходных материалов для моделирования фотодегградации проводили на дифрактометре Shimadzu XRD 6100 с монохроматическим излучением, CuK α , диапазон сканирования 2θ равен 3–80°, скорость сканирования – 4°С/мин. Элементный анализ проводили с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа на приборе Shimadzu EDX-700. Дифрактограммы анализировали с помощью PDF базы данных и пакета программ JADE. Данные элементного анализа приведены в табл. 1, дифрактограмма характеризуется рядом железосодержащих кристаллических фаз, соседствующих с аморфной составляющей, а также алюмосиликатными фазами (рис. 1).

Таблица 1. Химический состав и свойства

Содержание		Основные кристаллические фазы
SiO ₂	23.40	Fe ²⁺ (Fe ³⁺) ₂ O ₄ (PDF# 19-0629)
Al ₂ O ₃	8.46	браунмиллерит (Ca ₂ FeAlO ₅ , PDF# 98-000-0129)
Fe ₂ O ₃	31.66	вюстит (FeO, PDF# 98-000-0464)
TiO ₂	0.95	гибсит (Al ₂ Ca ₃ (SiO ₄) ₂ ·16(OH) _{3,36} , PDF# 98-000-0245)
CaO	22.14	ларнит (Ca ₂ SiO ₄ , PDF# 98-000-0275)
MgO	6.47	
Na ₂ O	3.26	
MnO	3.66	

Ряд экспериментов адсорбционного фоторазложения был выполнен с начальной концентрацией АГ 0.005–0.18 мМ и концентрацией ОК 1–4 мМ. В целом процесс можно описать как первичную сорбцию оксалата на поверхности железосодержащего минерала с последующим частичным растворением ионов железа с образованием фотоактивных оксалатных комплексов железа в растворе по следующей схеме:



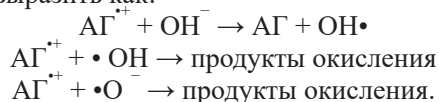


Самая высокая скорость фотодегradации АГ наблюдалась в 1–2 мМ растворах ОК ($k = 0.028 \text{ мин}^{-1}$) (рис. 2), о чем свидетельствует практически полное обесцвечивание раствора красителя. В растворе Fe^{3+} ионы были представлены главным образом как высокореакционные фоточувствительные ионы $[\text{Fe}(\text{III})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ и $[\text{Fe}(\text{III})(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, которые значительно увеличивают фотодегradацию АГ в присутствии ОК из-за гомогенного катализа. Однако избыток ОК показал отрицательный эффект. Занятие адсорбционных участков на поверхностях минерала ионами ОК приводит к конкурированию с АГ в реакциях с OH^- радикалами. Таким образом, меньшее количество гидроксильных радикалов становится доступно для фотодегradации АГ при этих условиях.

Очевидно, рН-фактор оказывает весьма сильный эффект на фотодегradацию красителей [3]. рН системы регулировался с помощью добавления растворов соляной кислоты и КОН. Скорость фотодегradации АГ была больше в кислотной среде при рН~3, чем в щелочных средах, как было описано в литературе. Изменения в рН вызваны растворением и изменением концентрации Fe^{3+} во время фотодегradации АГ. Фотодегradация увеличивается при растворении оксида железа и формировании высокого светочувствительного комплекса $\text{Fe}(\text{III})$ -ОК в начале ультрафиолетового освещения. Избыток OH^- радикалов приводит

к завершению фотодегradации из-за увеличения рН и уменьшения ионов Fe до 1–2 ppm после 120 мин УФ-освещения. Изменение рН является результатом деградации ОК и приводит к уменьшению концентрации иона Fe в растворе под ультрафиолетовым освещением.

Облучение УФ-светом приводит к образованию свободных радикалов в системе, в частности, очень активного гидроксид-радикала, способного к эффективному окислению различных органических соединений, в том числе метиленового синего и щавелевой кислоты до CO_2 и H_2O . При этом ионы железа выпадают в виде гидроксидов. Повторное добавление щавелевой кислоты способствует растворению гидроксидов и оксидов железа и повторному образованию железосодержащих фотоактивных комплексов. Таким образом, периодическое добавление щавелевой кислоты в систему способствует циклическому использованию катализатора в процессах окисления [3]. Аналогично процесс окисления АГ в общем виде можно выразить как:



Таким образом, железосодержащие минералы обладают способностью к частичному растворению ионов железа в присутствии органических дикарбоновых кислот в результате комплексообразования. Образующиеся металлокомплексы могут участвовать в процессе гомогенного катализа и окисления

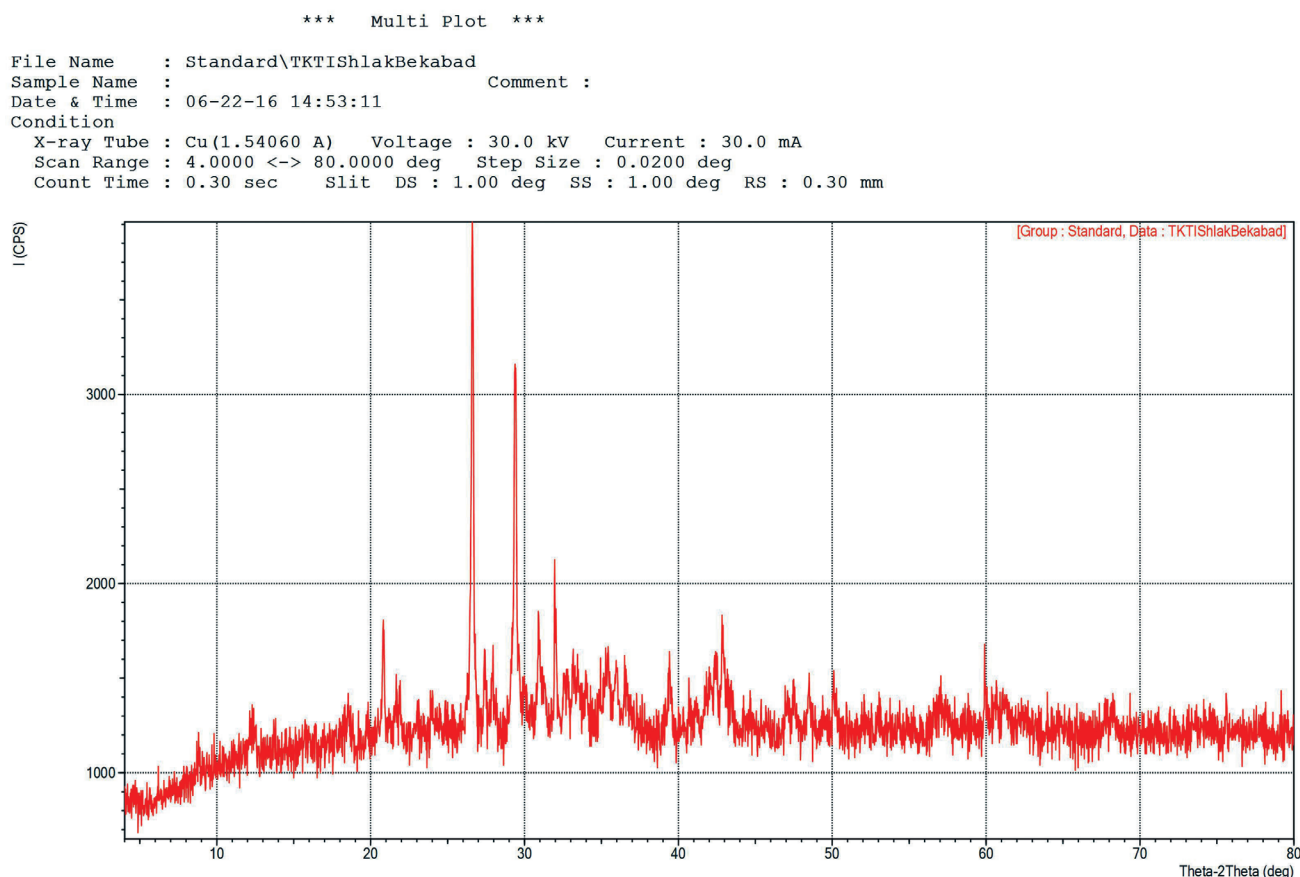


Рис. 1. Дифрактограмма минерального образца

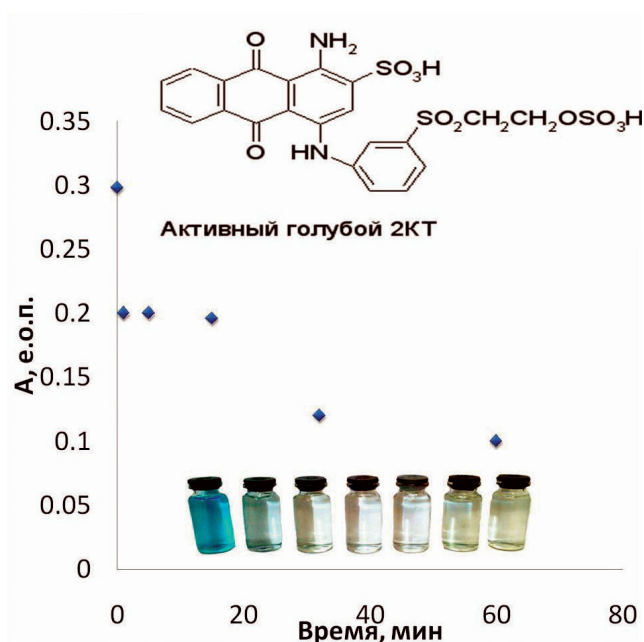


Рис. 2. Изменение концентрации АГ при облучении УФ-светом в присутствии железосодержащих минералов

органических загрязнителей в воде. Данная система может быть применима к водоочистке поскольку при использовании минеральных материалов происходит комбинирование сорбции и фоторазложения, а эффективность разработки технологии очистки воды данным способом объясняется использованием солнечной энергии в процессе очистки воды и отсутствием дорогостоящих реагентов и сорбентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пармон В. Н., Захаренко В. С. Фотокатализ и фотосорбция в земной атмосфере // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2001. № 9. С. 461–483.
2. Lei J., Liu C., Li F., Li X., Zhou S., Liu T., Gu M., Wu Q. Photodegradation of orange I in the heterogeneous iron oxide-oxalate complex system under UVA irradiation // *Journal of hazardous materials*. 2006. № 137. P. 1016–1024.
3. Kadirova Z. C., Katsumata K. I., Isobe T., Matsushita N., Nakajima A., Okada K. Adsorption and photodegradation of methylene blue with Fe_2O_3 -activated carbons under UV illumination in oxalate solution // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2014. № 2. P. 2026–2036.

НОВЫЕ СИНТЕТИЧЕСКИЕ ФОСФАТЫ И ВАНАДАТЫ С ТОПОЛОГИЕЙ МИНЕРАЛОВ

Г. В. Кирюхина, О. В. Якубович

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, г. Москва, g-biralo@yandex.ru

Новые соединения получены методом гидротермального синтеза ($T = 280\text{ }^\circ\text{C}$ и $P = 70\text{ атм}$) в многокомпонентных ванадат-фосфатных системах в присутствии минерализаторов – в условиях, наиболее приближенных к природным гидротермалитам и пегматитам. По данным полуколичественного рентгеноспектрального (JeolJSM-6480LV, энергодисперсионный дифракционный спектрометр INCA Energy-350) и рентгеноструктурного (дифрактометр Xcalibur-S-CCD, излучение MoK α : $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$, графитовый монохроматор) анализов, были установлены их кристаллические структуры (табл. 1), выделены новые полисоматические серии и топологические корреляции со структурами природных минеральных видов.

Фосфатный аналог манерита $\text{K}_{2.5}\text{Cu}_5\text{Cl}[\text{PO}_4]_4(\text{OH})_{0.5}(\text{VO}_2)\text{H}_2\text{O}$ [Yakubovich, 2015] является новым синтетическим членом в группе вторичных арсенатов и фосфатов меди с топологией минерала лавендулана. Его кристаллическая структура содержит кластеры из Cu и Cu/V полиэдров. Первый тип кластеров сформирован из четырех делящих O-Cl ребра пирамид меди, которые объединены в слой состава $[\text{Cu}_4\text{Cl}(\text{PO}_4)_4]^{5-}$ фосфатными тетраэдрами (рис. 1а). Блоки близкой топологии составляют основу кристаллических структур всех соединений выделенной нами полисоматической серии, члены которой различаются по симметрии. Кластеры второ-

го типа образованы двумя Cu-пирамидами, связанными апикальными вершинами в «бантик», к которому крепится V-пятивершинник, делящий с каждой CuO_5 пирамидой общее ребро. Основное различие между членами группы лавендулана состоит в составе и структуре блоков второго типа, переслаивающихся с первым вдоль одной из осей элементарной ячейки.

Кристаллическая структура $\text{Na}_2\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_2$ [Yakubovich, 2013] образована слоями из $\text{NiO}_4(\text{OH})_2$ октаэдров, построенными по принципу гексагональной плотнейшей упаковки из атомов кислорода, в которой Ni^{2+} катионы заполняют $\frac{3}{4}$ октаэдрических пустот (рис. 1б). PO_4 тетраэдры делят три кислородные вершины с Ni-октаэдрами одного слоя, в то время как четвертая вершина остается неподделенной и выполняет функцию акцептора водородной связи. Топологически схожие гетерополиэдрические блоки, состоящие из центрального слоя октаэдров, заселенных d -элементами (Mn, Ni, Cu) и примыкающих к нему V/P/As-тетраэдров, формируют кристаллические структуры ряда природных и синтетических слоистых ванадатов, арсенатов и фосфатов. Мы выделили их в новую полисоматическую серию [Yakubovich, 2013], включающую такие редкие гидротермальные минералы, как везиньейт $\text{BaCu}_3(\text{OH})_2[\text{VO}_4]_2$, байлдонит $\text{Pb}(\text{Cu,Zn})_3[\text{AsO}_4]_2(\text{OH})_2$, реппиаит $\text{Mn}_5[\text{VO}_4]_2(\text{OH})_4$ и корнубит $\text{Cu}_5[\text{AsO}_4]_2(\text{OH})_4$. Слои в их структурах отличаются количеством и способом распределения

Таблица 1. Основные кристаллографические характеристики новых фаз и результаты уточнения структуры

Соединение	Параметры эл. ячейки, \AA и $^\circ$	Пр. гр.	V , \AA^3 и Z	R-фактор
$\text{K}_{2.5}\text{Cu}_5\text{Cl}[\text{PO}_4]_4(\text{OH})_{0.5}(\text{VO}_2)\text{H}_2\text{O}$	$a = 9.8120(8)$ $c = 19.954(1)$	$I4/mmm$	1921.1(2), 4	0.035
$\text{Na}_2\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_2$	$a = 14.259(5)$ $b = 5.695(2)$ $c = 4.933(1)\text{ \AA}$ $\beta = 104.28(3)^\circ$	$C2/m$	88.2(2), 2	0.026
$\text{Na}_{0.912}\text{Co}_6(\text{OH})_3[\text{HPO}_4][\text{H}_{0.363}\text{PO}_4]_3$	$a = 12.630(3)$ $c = 5.017(1)$	$P6_3mc$	693.1(3), 2	0.052
$\text{KCuMn}_3(\text{VO}_4)_3$	$a = 12.396(1)$ $b = 12.944(1)$ $c = 6.9786(5)$ $\beta = 112.723(1)^\circ$	$C2/c$	1032.82(15), 4	0.0355
$\text{Rb}_2\text{Mn}_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{P}_2\text{O}_7]_2$	$a = 9.374(2)$ $b = 8.367(2)$ $c = 9.437(2)\text{ \AA}$ $\beta = 99.12(2)^\circ$	$P2_1/c$	730.79(3), 2	0.0270

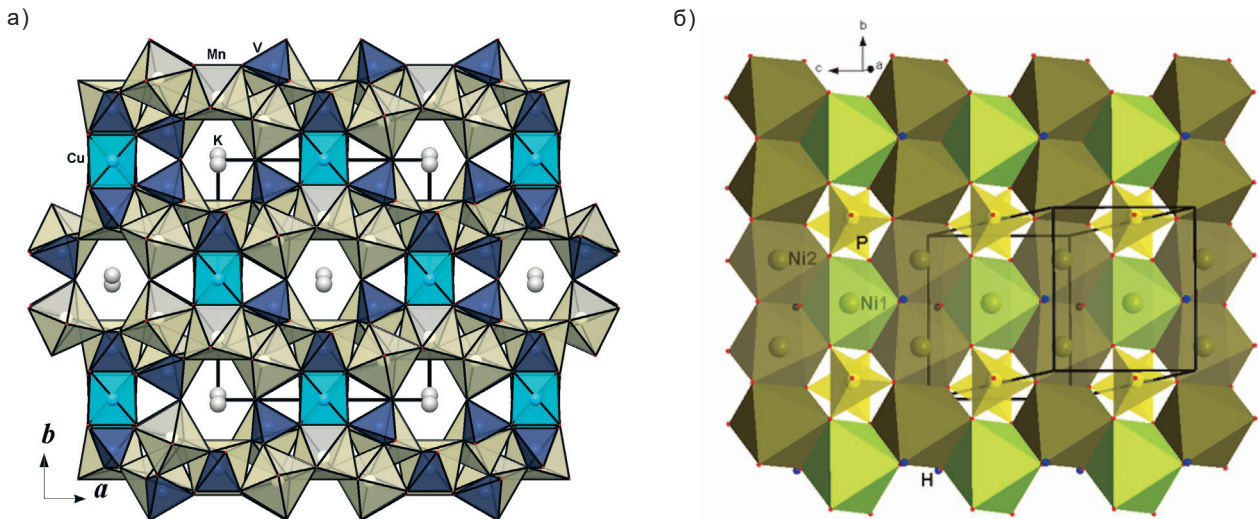


Рис. 1. Гетерополиэдрические блоки – повторяющиеся фрагменты новых полисоматических серий – в структуре $K_{2.5}Cu_5Cl[PO_4]_4(OH)_{0.5}(VO_2)H_2O$ (а) и $Na_2Ni_3(OH)_2(PO_4)_2$ (б)

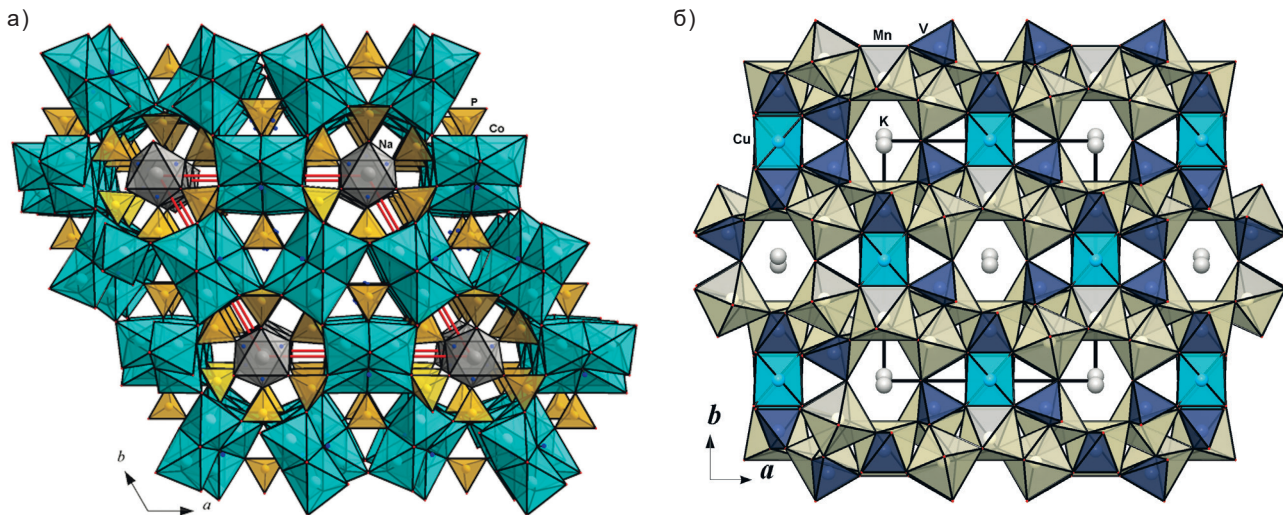


Рис. 2. Кристаллические структуры «фосфатного элленбергита» (а) и «ванадатного аллюодита» (б) в проекции вдоль направления [001]

октаэдрических пустот при сохранении одинаковой анионной подрешетки. Выделенные блоки повторяются вдоль одного направления в структурах реппаита и корнубита; в байлдоните и везиньейте они перемежаются другими структурными фрагментами.

Фаза $Na_{0.912}Co_6(OH)_3[HPO_4][H_{0.363}PO_4]_3$ [Yakubovich, 2015] оказалась новым синтетическим фосфатным представителем в группе алюмосиликатов глубинных метаморфических пород, обладающих топологией минерала элленбергита. Основа ее структуры – каркас из CoO_6 октаэдров и PO_4 тетраэдров, в каналах вдоль [001] которого располагаются колонки из связанных гранями октаэдров натрия (рис. 2а). Идентичная топология катионной подрешетки установлена для другого гексагонального фосфата со структурным типом минерала канкринита $Na_6Cs_2(OH)_2[Co_6P_6O_{24}] \cdot 1.4H_2O$ близкого состава и размеров элементарной ячейки. Однако в этих структурах одни и те же катионы занимают разные кристаллографические позиции, что приводит к различному расположению координирующих их ато-

мов кислорода. Как следствие, катионный каркас из Co -октаэдров в синтетическом элленбергитe оказывается намного плотнее смешанной тетраэдрической анионной постройки Cs, Co, P -канкринита при одинаковом объеме обеих элементарных ячеек.

Новый ванадат $KCuMn_3(VO_4)_3$ [Якубович, 2016] кристаллизуется в структурном типе аллюодита. Синтетический аналог аллюодита $Na_2Fe^{2+}(Fe^{3+}_{0.5}Fe^{2+}_{0.5})_2[PO_4]_3$ впервые был получен нами также в гидротермальных условиях [Якубович, 1977]. Катионную основу кристаллической структуры $KCuMn_3(VO_4)_3$ образуют колонки из MnO_6 октаэдров, связанных общими ребрами. VO_4 тетраэдры делят все вершины с октаэдрами, связывая колонки из MnO_6 октаэдров в трехмерный каркас, пустоты которого заполнены атомами Cu и K (рис. 2б). Проведен кристаллохимический анализ природных и синтетических аллюодитов различного состава, по результатам которого в семействе с общей формулой $A(1)A(1)'A(1)_x''A(2)A(2)'M(1)M(2)_2(TO_4)_3$ ($T = P, As, V; M = Fe, Mn$ и др.; $A = K, Na, Ca$ и H_2O) выделены три главные под-

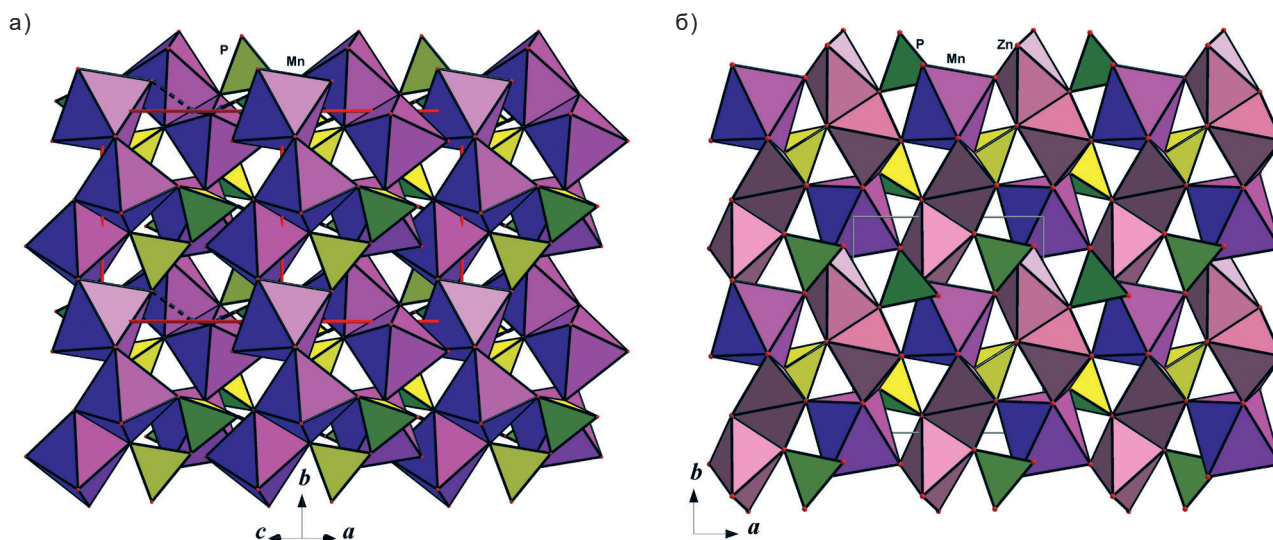


Рис. 3. Близкие по топологии колонки из делящих ребра полиэдров вокруг атомов металла в кристаллических структурах $\text{Rb}_2\text{Mn}_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{P}_2\text{O}_7]_2$ (а) и $(\text{Zn}_{0.75}\text{Mn}_{0.25})_3(\text{PO}_4)_2$ (стр. тип фаррингтонита) (б)

группы: йохиллерита $\text{NaCuMg}_3(\text{AsO}_4)_3$, аллюодита $(\text{Na,Ca})\text{Mn}^{2+}(\text{Fe}^{3+},\text{Mg})_2(\text{PO}_4)_3$ и яцганита $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})(\text{Mg,Mn}^{2+})\text{Fe}^{3+}(\text{AsO}_4)_3$. Первая включает ванадаты и арсенаты с атомами Cu в позиции $A(1)'$. Подгруппа аллюодита объединяет фосфаты и арсенаты переходных и щелочных металлов и обычно содержит атомы Na в A позициях. Гидратированные фосфаты и арсенаты образуют подгруппу яцганита.

Основу кристаллической структуры $\text{Rb}_2\text{Mn}_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{P}_2\text{O}_7]_2$ [Кирюхина, 2016] составляет анионная постройка смешанного типа из делящих ребра Mn-октаэдров, объединенных в двумерные блоки PO_4 -тетраэдрами (рис. 3а). Топологически сходные колонки делящих ребра полиэдров формируют кристаллическую структуру минерала метеоритов фаррингтонита $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ (рис. 3б). Отличие от структуры дифосфата заключается в том, что в фаррингтоните $2/3$ атомов металла имеют пятерную координацию, и их колонки связаны ортофосфатными тетраэдрами в трехмерный гетерополиэдрический каркас. На основании топологического сходства структур нами предложена гипотеза получения фазы $\text{Rb}_2\text{Mn}_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{P}_2\text{O}_7]_2$ трансформацией Mn-аналога фаррингтонита в гидротермальных щелочных условиях по схеме: $2\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 + 2\text{RbOH} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Rb}_2\text{Mn}_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{P}_2\text{O}_7]_2 + 3\text{Mn}(\text{OH})_2$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кирюхина Г. В., Якубович О. В., Димитрова О. В. и др. Кристаллическая структура $\text{Rb}_2\text{Mn}_3(\text{H}_2\text{O})_2$

$[\text{P}_2\text{O}_7]_2$ – нового представителя в семействе гидратированных дифосфатов // Кристаллография. 2016. Т. 61. С. 773–780.

2. Якубович О. В., Симонов М. А., Егоров-Тисменко Ю. К. и др. // Доклады АН СССР. 1977. Т. 236.
3. Якубович О. В., Кирюхина Г. В., Димитрова О. В. Особенности кристаллохимии $\text{KCuMn}_3(\text{VO}_4)_3$ в контексте детализации систематики семейства аллюодита // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 4. С. 536–545.
4. Yakubovich O. V., Steele J. M., Kiriukhina G. V. et al. A microporous potassium vanadyl phosphate analogue of mahnertite: hydrothermal synthesis and crystal structure // Zeitschr. für Kristall. – Cryst. Mat. 2015. Vol. 230. № 5. P. 337–344.
5. Yakubovich O. V., Kiriukhina G. V., Dimitrova O. V. et al. Crystal structure and magnetic properties of a new layered sodium nickel hydroxide phosphate $\text{Na}_2\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_2$ // Dalt. Trans. 2013. Vol. 42. № 41. P. 14718–14725.
6. Yakubovich O. V., Yakovleva E. V., Kiriukhina G. V. A polysomatic series of two-dimensional vanadates, arsenates and phosphates // Acta Cryst. 2013. A69. P. 125.
7. Yakubovich O. V., Kiriukhina G. V., Dimitrova O. V. et al. A novel cobalt sodium phosphate hydroxide with the ellenbergerite topology: crystal structure and physical properties // Dalt. Trans. 2015. Vol. 44. P. 11827–11834.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СООТВЕТСТВУЮЩИХ ПО МАТРИЦЕ ГРАДУИРОВОЧНЫХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ЛА-ИСП-МС-АНАЛИЗА СИЛИКАТОВ, ФОСФАТОВ И КАРБОНАТОВ: ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ОБРАЗЦОВ ПРОГРАММЫ G-PROBE

Д. В. Киселёва

Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Kiseleva@igg.uran.ru

Использование лазерного пробоотбора в методе масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ЛА-ИСП-МС) позволяет проводить экспрессный анализ микропримесного элементного состава различных веществ в твердом состоянии без перевода в раствор. При этом минимизируются загрязнения, которые могут попасть в пробу из используемых реагентов, а также практически полностью отсутствуют полиатомные изобарные наложения, обусловленные наличием растворов кислот [Jackson, 2001]. Однако в отличие от анализа жидких проб, где при использовании мультиэлементных градуировочных образцов на основе водных растворов влияние матрицы пробы практически нивелируется, при ЛА-ИСП-МС критическим становится вопрос соответствия матрицы исследуемых проб и твердых образцов для градуирования.

К настоящему моменту существует несколько широко практикуемых подходов к построению градуировочных зависимостей при анализе твердых проб различного состава методом лазерной абляции: одни включают использование альтернативных способов с синхронной подачей в распылительную камеру масс-спектрометра стандартных водных растворов при абляции твердых проб [O'Connor et al., 2006; Вотьяков, Адамович, 2011]; другие применяют синтетические стекла серии NIST 61x (производства National Institute of Standards and Technology, США), а также стекла, изготовленные при плавлении природных горных пород и минералов (базальта, нефелинита и др.) и прессованные синтетические несиликатные образцы (карбонаты и фосфаты кальция, сульфиды, U.S. Geological Survey, США).

Твердые стандартные образцы природного состава. U. S. Geological Survey выпускает четыре природных базальтовых стекла и одно нефелинитовое, которые представляют собой расплавы порошкообразных стандартных образцов BCR-2, BHVO-2, VIR-1, TB-1 и NKT-1 соответственно, а также синтетические прессованные карбонат (MACS-3) и фосфат кальция (MAPS-4) и полиметаллический сульфид (MASS-1).

Упомянутые образцы являются микроаналитическими стандартными образцами (microanalytical reference materials, MRM), т. е. прошедшими процедуру аттестации и имеющими сертификаты с метрологически аттестованными концентрациями макро- и микроэлементов. Расширенный набор природных стекол для микроанализа представлен в рамках программы межлабораторных испытаний G-Probe [Адамович, Киселева, 2012], которая объединяет усилия U. S. Geological Survey и Международной ассоциации геоаналити-

ков (IAG). Программа G-Probe действует с 2008 г. и специализируется на твердых образцах для микроанализа (ЛА-ИСП-МС, ЭЗМА, СЭМ-ЭДС); количество участвующих лабораторий составляло от 12 до 30 в различных раундах, а предоставляющих результаты ЛА-ИСП-МС – от 6 до 18, что отражает всю сложность и специфику локального масс-спектрометрического анализа природных геологических материалов.

С момента запуска программы было проанализировано около 13 образцов различного состава и происхождения: природные базальтовые стекла на основе образцов, отобранных экспедициями USGS (BBM-1G, BSIR-1G), габбро (GSM-1); базальтовое стекло на основе геологического стандартного образца NIST SRM 688; стекло на основе стандартного образца диабазы USGS W-2; фабричное стекло SL-1G; синтетические прессованные карбонат GP-MACS и фосфат кальция GP-MAPS и др.

Внутренняя стандартизация в методе ЛА-ИСП-МС. Чаще всего для проведения количественного ЛА-ИСП-МС анализа используют комбинацию градуировки по СО и внутренней стандартизации [Longerich et al., 1996], когда за аналитический сигнал принимается отношение интенсивностей аналита и элемента внутреннего стандарта с учетом фона. При этом необходимо заранее определить концентрацию элемента сравнения в пробе независимым методом (например, ЭЗМА, ЭДС-СЭМ).

В этом случае нахождение содержания аналита в пробе производится по формуле:

$$C_{\text{пр}}^a = \frac{(I_{\text{пр}}^a)'}{(I_{\text{со}}^a)'} \times C_{\text{со}}^a \times K,$$

где $(I_{\text{пр}}^a)'$ = $\frac{I_{\text{пр}}^a}{I_{\text{пр}}^{\text{вн ст}}}$ – относительная интенсивность аналита в пробе за вычетом фона, $(I_{\text{со}}^a)'$ = $\frac{I_{\text{со}}^a}{I_{\text{со}}^{\text{вн ст}}}$ – относительная интенсивность аналита в стандартном образце за вычетом фона, $C_{\text{со}}^a$ – концентрация аналита в стандартном образце, $K = \frac{C_{\text{пр}}^{\text{вн ст}}}{C_{\text{со}}^{\text{вн ст}}}$ – коэффициент, учитывающий соотношение концентраций элемента внутреннего стандарта в пробе ($C_{\text{пр}}^{\text{вн ст}}$) и стандартном образце ($C_{\text{со}}^{\text{вн ст}}$).

Оценка качества микроанализа по Z-критерию. Напомним, что согласно Протоколу GeoPT [Thompson, 2002] результаты анализа участников оценивают с помощью Z-критерия в виде:

$$Z = (X - X_a) / N_a,$$

где X – результат анализа конкретной лаборатории, X_a – приписанное (аттестованное) значение со-

держания в исследуемом образце, H_a – целевая прецизионность (target precision).

В протоколе программы G-Probe в качестве оценки целевой прецизионности H_a принята модель зависимости стандартного отклонения от концентрации в виде функции Хорвитца [Horwitz et al., 1980]:

$$H_a = 0,02 \cdot X_a^{0,8495},$$

причем значения концентраций и прецизионности должны быть выражены в массовых долях (например, 1 ppm = 10^{-6} , 1 % = 0,01); коэффициент $k = 0,02$ отвечает результатам второй категории результатов – для прикладной геохимии.

При оценке качества принимают, что при $Z \leq \pm 2$ результаты удовлетворительны; $\pm 2 < Z < \pm 3$ – качество измерений вызывает сомнение и требует обсуждения; $Z \geq \pm 3$ – результаты неудовлетворительны.

Элементный ЛА-ИСП-МС-анализ образцов G-Probe в ИГГ УрО РАН. С 2008 г. лаборатория ФХМИ принимает участие в программе G-Probe и проводит микроэлементный анализ на квадрупольном масс-спектрометре ELAN 9000 (PerkinElmer) с приставкой для лазерной абляции LSX-500 (Cetac, Nd:YAG лазер с длиной волны 266 нм). Лаборатория располагает всеми перечисленными твердыми геологическими образцами и стеклом NIST 612.

Операционные условия ELAN 9000 и потоки газа настраивались в соответствии с максимально высокой интенсивностью сигнала при минимальном уровне оксидов ($\text{ThO}/\text{Th} \leq 0.8\%$) с использованием NIST 612. При анализе образцов различного состава при настройке параметров лазера (частоты, мощности и т. д.) руководствовались ранее полученными данными с учетом особенностей лазерного испарения породы/минерала [Адамович, 2012; Адамович и др., 2013].

В качестве примера на рис. 1 приведены распределения микроэлементов в зависимости от Z-критерия для ряда силикатных пород при градуировке по стандартному образцу базальта ТВ-1G с внутренней стандартизацией по кремнию.

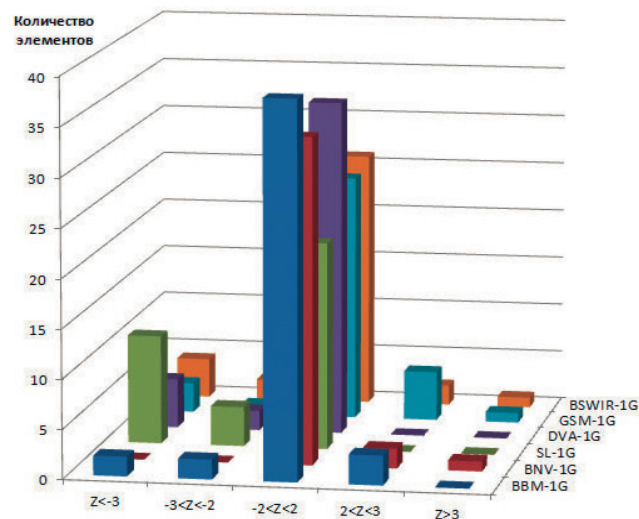


Рис. 1. Результаты оценки качества ЛА-ИСП-МС-анализа для ряда силикатных горных пород: BVM-1G (базальт), BNV-1G (базальт), SL-1G (известково-натровое стекло), DVA-1G (диабаз), GSM-1G (габбро), BSWIR-1G (базальт СОХ)

Видно, что результаты анализа большинства микроэлементов удовлетворительны; только незначительное количество попадает за пределы $Z \leq \pm 2$. Самое большое количество неудовлетворительных результатов отмечено для образца стекла SL-1G, что может быть обусловлено отличающимся матричным составом (более 70 % SiO_2). Возможно, для его анализа требуется провести градуировку с использованием стекла NIST 612.

Работа выполнена в Центре коллективного пользования «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН при финансовой поддержке РФФ (соглашение от 24 мая 2016 г. № 16-17-10283).

ЛИТЕРАТУРА

1. Адамович Н. Н. Возможности метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией для локального определения микроэлементного состава апатитов // Ежегодник-2012. Тр. ИГГ УрО РАН. 2013. Вып. 160. С. 309–313.
2. Адамович Н. Н., Главатских С. П., Вотяков С. Л. Исследования особенностей испарения силикатов, фосфатов и сульфидов как основа для создания методик локального определения микроэлементного состава в методе масс-спектрометрии с лазерной абляцией // Ежегодник-2012. Тр. ИГГ УрО РАН. 2013. Вып. 160. С. 314–318.
3. Адамович Н. Н., Киселева Д. В. Межлабораторный контроль качества ЛА-ИСП-МС микроанализа в рамках программы тестирования геоаналитических лабораторий G-Probe // Ежегодник-2011. Тр. ИГГ УрО РАН. 2012. Вып. 159. С. 222–223.
4. Вотяков С. Л., Адамович Н. Н. О процессах лазерного испарения и использовании водных стандартов при ЛА-ИСП-МС-анализе ряда минералов // Литосфера. 2011. № 4. С. 56–69.
5. Jackson S. E. The application of Nd:YAG lasers in LAICP-MS. In Laser ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Principles and applications (P. Sylvester, ed.) // Mineral. Assoc. Can. Short Course Series. 2001. Vol. 29. P. 29–45.
6. Horwitz W., Kamps L. R., Boyer K. W. Quality assurance in the analysis of foods for trace constituents // Journal of Association of Official Analytical Chemists. 1980. Vol. 63. P. 1344–1354.
7. Longerich H. P., Jackson S. E., Günther D. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric transient signal data acquisition and analyte concentration calculation // J. Anal. At. Spectrom. 1996. Vol. 11. P. 899–904.
8. O'Connor C., Sharp B., Evans P. On-line additions of aqueous standards for calibration of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: theory and comparison of wet and dry plasma conditions // J. Analyt. Atom. Spectrom. 2006. Vol. 21. P. 556–565.
9. Thompson M. GeoPT™. Protocol for the operation of proficiency testing scheme // International Association of Geoanalysts. 2002.

ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ (ИСП-АЭС) ПРИ АНАЛИЗЕ ГОРНЫХ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ

Д. В. Киселёва¹, М. А. Пинигина², Н. В. Чердниченко¹, Л. К. Дерюгина¹

¹ Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Kiseleva@igg.uran.ru

² Уральский государственный колледж им. И. И. Ползунова, г. Екатеринбург

Атомно-эмиссионный спектральный анализ (АЭС) с момента начала использования индуктивно-связанной плазмы в качестве источника излучения [Greenfield et al., 1964; Wendt and Fassel, 1965] прочно удерживает лидирующие позиции в аналитических исследованиях элементного состава широкого круга объектов. Его важными достоинствами являются высокая чувствительность, экспрессность, возможность одновременного количественного определения большого числа элементов в широком интервале концентраций с высокой точностью при использовании малой массы (сотни мг) анализируемой пробы. Более того, успехи, достигнутые при использовании плазменных источников в ИСП-АЭС, привели к бурному развитию ИСП-масс-спектрометрических методов [Broekaert, 2002]. Тем не менее производство ИСП-АЭС-спектрометров постоянно увеличивается вследствие их относительной дешевизны (по сравнению с масс-спектрометрами) и более простых условий обслуживания (снижение расхода аргона, отсутствие необходимости вакуумирования анализатора и др.).

В 2015 г. лабораторией ФХМИ был приобретен ИСП-АЭС спектрометр Optima 8000 (PerkinElmer), и в связи с этим была поставлена задача – оценить возможности нового прибора при анализе горных пород в сопоставлении с масс-спектрометром.

В 2015 г. ИСП-АЭС-спектрометр Optima 8000 (PerkinElmer) был установлен в блоке чистых помещений ИГГ УрО РАН (рис. 1).

Оптическая схема прибора включает двойной эшелле-монокроматор; система регистрации – двой-

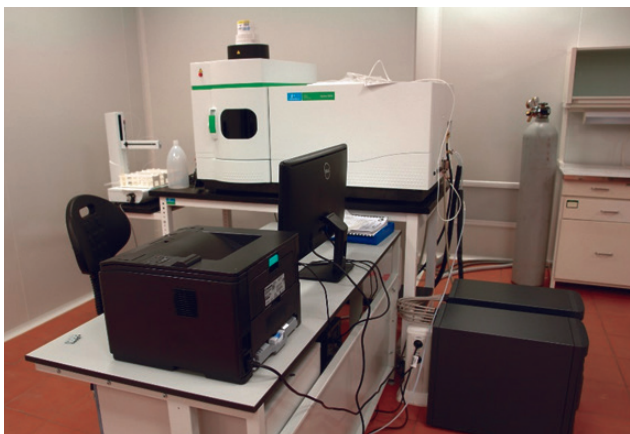


Рис 1. ИСП-АЭС спектрометр Optima 8000 в блоке чистых помещений ИГГ УрО РАН

ной Пельтье-охлаждаемый CCD-детектор. Прибор оборудован системой видеонаблюдения и двойного обзора плазмы: радиального или аксиального.

Пробоподготовка и анализ. Для исследования были использованы два стандартных образца горных пород: базальт НТВ-1 и гранит MGT-1. Образцы для измерения готовились согласно обычной процедуре пробоподготовки для масс-спектрометрического анализа: микроволновое разложение в смеси азотной, соляной и плавиковой кислот с последующим переводом в нитраты и отгонкой кремния в виде SiF₄, поэтому кремний при ИСП-АЭС анализе не учитывался. Масса навесок составляла порядка 90 мг.

Градуировочные графики строились с использованием мультиэлементных растворов PerkinElmer.

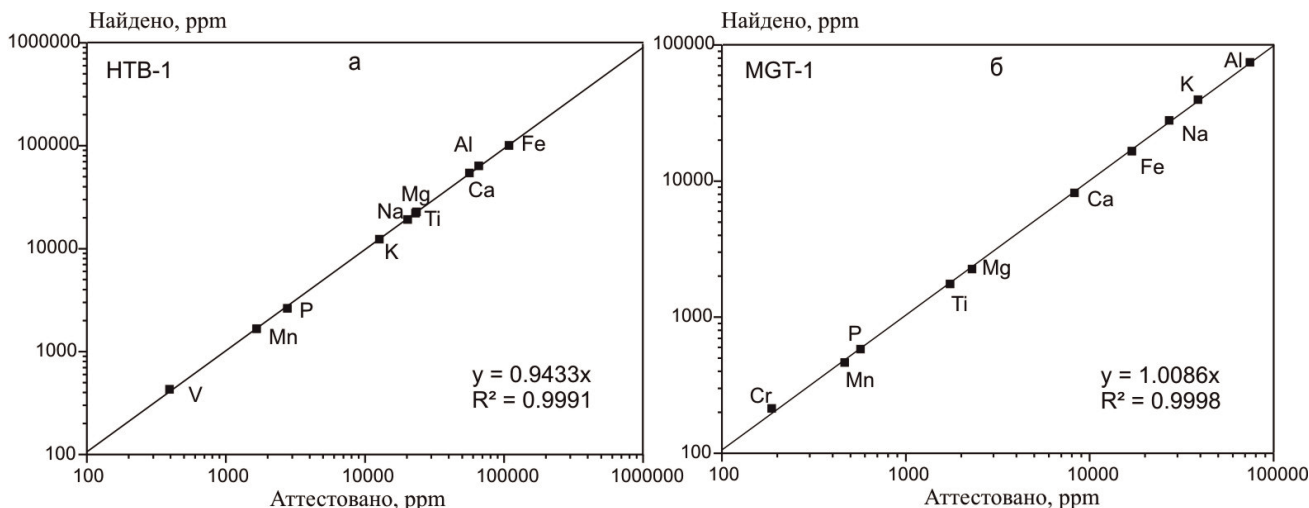


Рис 2. Сопоставление найденных методом ИСП-АЭС содержаний породообразующих элементов с аттестованными величинами в базальте НТВ-1 (а) и граните MGT-1 (б)

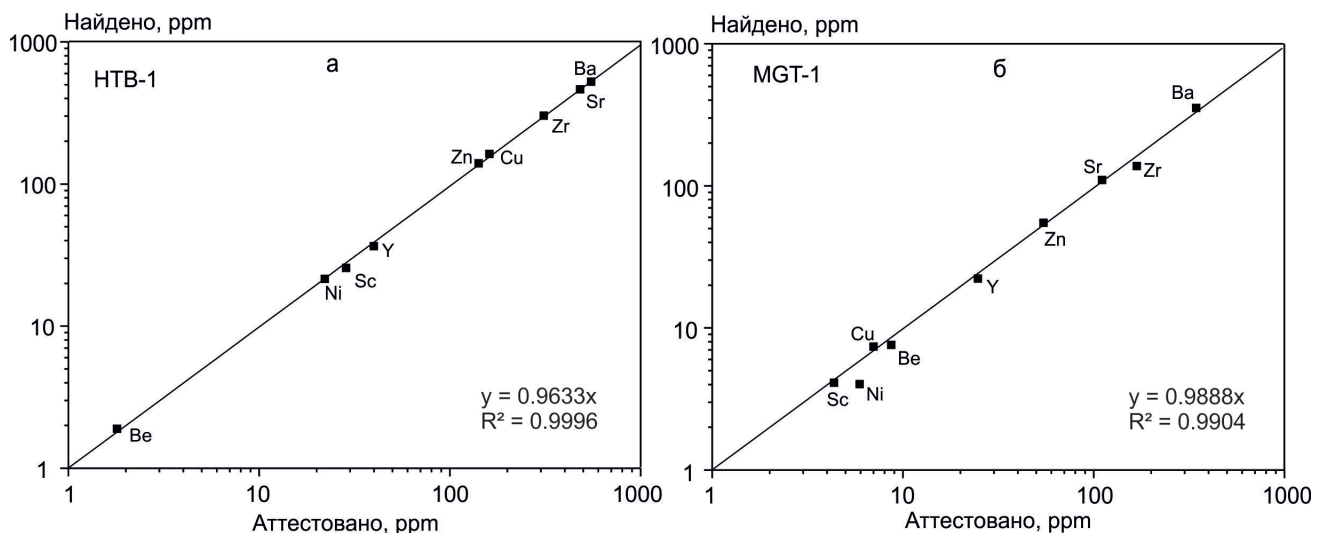


Рис 3. Сопоставление найденных методом ИСП-АЭС содержаний ряда микроэлементов с аттестованными величинами в базальте НТВ-1 (а) и граните МГТ-1 (б)

Результаты и обсуждение. Графическое сопоставление в координатах «аттестовано-найденно» для породообразующих элементов (Na, Mg, Al, P, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe) приведено на рис. 2. Видно, что найденные содержания прекрасно согласуются с аттестованными концентрациями; величины R^2 составляют не менее 0,999.

Довольно хорошее соответствие с аттестованными данными наблюдается и для ряда элементов (Be, Sc, Ni, Cu, Zn, Sr, Y, Zr, Ba), которые содержатся в достаточно больших концентрациях (десятки – сотни ppm) (рис. 3).

Из редкоземельных элементов (РЗЭ) удовлетворительные результаты получены для части группы легких РЗЭ (La-Sm) и части тяжелых РЗЭ (Gd-Dy) (рис. 4), для остальных сигнал был неотличим от фонового. Вариантом повышения чувствительности по РЗЭ (и другим редким и рассеянным элементам) может быть увеличение навески пробы до 200–400 мг.

Выводы.

1. ИСП-АЭС обеспечивает точный и экспрессный анализ породообразующих элементов в горных породах (Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe)

из маленькой навески (до 50–100 мг), а иногда и возможность анализа макро- и микроэлементов из одной пробирки (в дополнение к масс-спектрометру).

2. Он может служить альтернативой РФА при анализе высоких содержаний основных элементов, когда удастся найти только небольшое количество образца (уникальные, редкие образцы, мономинеральная фракция), при этом отпадает необходимость отгонки силикатной матрицы, и процедура растворения ограничивается только микроволновым вскрытием (40–60 мин).

3. Позволяет проводить анализ проблемных для квадрупольного масс-спектрометра (вследствие изобарных наложений) элементов (Ca, Fe, K) в достаточно широком диапазоне содержаний ($n \cdot 0,01 - n \cdot 10\%$).

4. ИСП-АЭС обеспечивает точный анализ средних и высоких содержаний (десятые доли – десятки процентов) редких и рассеянных элементов, когда начинается перенасыщение масс-спектрометрического детектора; на нижней границе диапазона методы сопоставимы по чувствительности вплоть до десятков ppm.

5. Увеличение навески дает возможность анализа большинства редких и рассеянных элементов (включая РЗЭ) с пределами обнаружения, сопоставимыми с масс-спектрометрией.

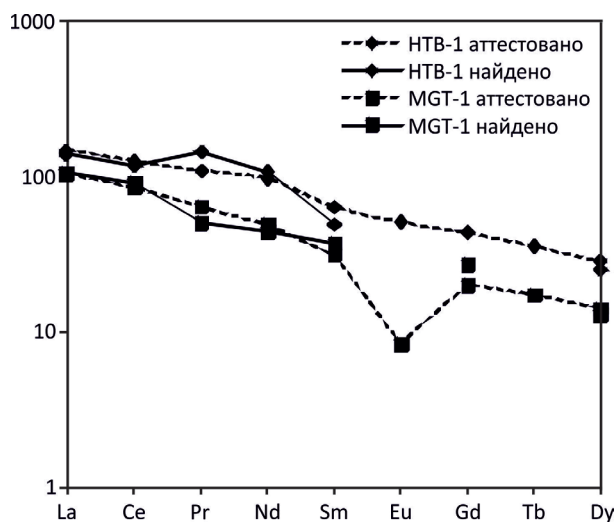


Рис. 4. Хондрит-нормализованные распределения РЗЭ (La-Dy) в НТВ-1 и МГТ-1

Работа выполнена в Центре коллективного пользования «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН при финансовой поддержке РФФ (соглашение от 24 мая 2016 г. № 16-17-10283).

ЛИТЕРАТУРА

1. Broekaert J. A. C. Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002.
2. Greenfield S., Jones I. L., Berry C. T. High-pressure plasmas as spectroscopic emission sources // Analyst. 1964. Vol. 89. P. 713–720.
3. Wendt R. H., Fassel V. A. Induction-coupled plasma spectrometric excitation source // Analytical Chemistry. 1965. Vol. 37. P. 920–922.

МИКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ФРАГМЕНТОВ КОСТИ ПАРЕЙАЗАВРА И ОКРУЖАЮЩИХ ТОЛЩ (КОТЕЛЬНИЧСКОЕ МЕСТОНАХОЖДЕНИЕ ПАРЕЙАЗАВРОВ, р. ВЯТКА)

Д. В. Киселёва¹, Е. С. Шагалов¹, А. Д. Рянская¹, Т. Я. Гуляева¹,
О. П. Шиловский^{2,3}, А. Г. Николаев³

¹ Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, kiseleva@igg.uran.ru

² Музей естественной истории Татарстана, музей-заповедник «Казанский Кремль», г. Казань

³ Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань

Костные и зубные ткани живых позвоночных содержат незначительные концентрации редкоземельных (РЗЭ), а также других редких и рассеянных элементов. После смерти и захоронении фосфатные ткани подвергаются сильному влиянию окружающей среды, что обычно приводит к их кристаллохимическим преобразованиям, включающим накопление РЗЭ [Trueman, Tuross, 2002]. Несмотря на то, что достаточно большое количество публикаций посвящено исследованию костных и зубных остатков динозавров мелового и юрского периодов (см. например, [Piga et al., 2011; Elorza et al., 1999; Kowal-Linka et al., 2014] и др.), практически не встречаются работы по ископаемым рептилиям пермского периода, что может быть связано с меньшей распространенностью пермских местонахождений ископаемых позвоночных.

Данная работа посвящена исследованию микроэлементного и минерального состава фрагментов ископаемой костной ткани пермской парарептилии и вмещающих пород из Котельничского местонахождения парейазавров (р. Вятка, Россия, пермский период) с целью получения сведений о процессах фоссилизации и возможности проведения палеоэкологических реконструкций окислительно-восстановительных условий окружающей среды.

Материалы и методы. Исследованные образцы представляли собой фрагменты ископаемой костной ткани парейазавра *Deltavjatia vjatkensis*, извлеченные во время совместных экспедиционных работ сотрудниками Музея естественной истории Татарстана и ИГГ УрО РАН в августе 2014 г. (палеонтологический заказник «Котельничское местонахождение парейазавров»). Также были отобраны образцы вмещающей глины, глины из серых линз, палеопочвы и песчаника вышележащей Соколовогорской пачки.

Пробоподготовка и анализы проводились в Центре коллективного пользования «Геоаналитик» (Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург). Пробоподготовка к рентгеноструктурному (XRD, X-Ray diffraction) и масс-спектрометрическому с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) анализу заключалась в ручном растирании фрагментов кости и пород до пудры в яшмовых ступках.

Рентгеноструктурный анализ проводился на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu) с

Cu K α излучением ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) при напряжении 40кВ и силе тока 30.0 мА, с шагом 0.1°/мин в течение 8 ч в диапазоне 20–70°. Навески составляли порядка 500 мг. Предварительный качественный рентгенофазовый анализ проводили по основным рефлексам с использованием базы данных Powder Diffraction File-2. Для количественного полнопрофильного анализа использовали лицензионную программу SiroQuant (Sietronics, Австралия). Индекс кристалличности апатита (CI, crystallinity index) определялся как ширина пика отражения (002) на полувысоте в градусах 2 θ согласно [Sillen, 1989].

Пробоподготовка к ИСП-МС анализу проводилась микроволновым растворением в смеси соляной, азотной и плавиковой кислот в лабораторной микроволновой печи Гефест ПЛП-1 согласно заданной температурно-временной программе. Навески составляли порядка 50–100 мг. После этого образцы переводились в нитраты многократной обработкой концентрированной азотной кислотой. Подготовленные таким образом азотнокислые растворы анализировались на квадрупольном масс-спектрометре ELAN9000 (PerkinElmer).

Результаты и обсуждение. По данным рентгенофазового анализа в образцах содержится кальцит (до 60 %) и гидроксиапатит (до 36 %) с небольшими примесями кварца (около 10 %) и доломита (до 2 %). Кварц редко образуется как аутигенный минерал, обычно его присутствие обусловлено поступлением из вмещающей породы; кальцит же, напротив, очень распространен среди местонахождений ископаемых апатитов как новообразованный [Hubert et al., 1996; Astibia et al., 2005], заполняющий пустоты кости или отлагающийся на поверхности в виде тонкой белой корочки [Piga et al., 2011]. Также в районе месторождения отмечается поздняя карбонатизация в песчаниках Соколовогорской пачки. Рассчитанные по рефлексу (002) индексы кристалличности составили 0.2654 (кость 1) и 0.2631 (кость 2), что хорошо согласуется с данными, полученными для раннемеловых костей ископаемых рептилий (0.2–0.3 [Elorza et al., 1999]).

Содержания РЗЭ были нормализованы к постархейским австралийским сланцам (PAAS) согласно [Taylor, McLennan, 1985]. Содержание ряда редких и рассеянных элементов в костных фрагментах на

несколько порядков превышает их содержание во вмещающей глине (аргиллите); наблюдается повышенное содержание стронция (до 2–3 тыс. мкг/г) и РЗЭ (4–6 тыс. мкг/г). Также в костях отмечаются пониженные содержания тория и повышенные – урана (по сравнению с вмещающей породой).

Исследованные породы значительно обеднены по сравнению с PAAS (рис. 1а) и имеют вид практически прямой линии с незначительным обогащением средними РЗЭ. Распределение РЗЭ в костях имеет «шляпообразный» («hat-shaped») (рис. 1а) вид с умеренным обогащением средними и легкими РЗЭ, что довольно распространено среди палеозойских фоссиллий [Reynard, Balter, 2014].

В ряде работ отношение $(La/Sm)_N < 0.3$ использовалось для оценки наличия стадии позднего диагенеза, которая приводит к фракционированию легких и тяжелых РЗЭ по сравнению со средними, что выражается в «колоколообразной» форме распределения РЗЭ [Reynard et al., 1999; Reynard, Balter, 2014; McCormack et al., 2015]. В настоящей работе отношение $(La/Sm)_N$ составило 0.4 и 0.5 (рис.1б) в исследованных фрагментах костей, на основании чего можно сделать вывод об отсутствии перекристаллизации на поздних стадиях диагенеза.

Фрагменты исследованных костных тканей попадают в область IIIа диаграммы [Bau, Dulski, 1996] с настоящими положительной цериевой и отрицательной лантановой аномалиями, что дает возможность интерпретировать цериевую аномалию как связанную с окислительными условиями и, возможно, щелочной средой окружающих поверхностных вод [Herwartz et al., 2013].

Рассчитанные по формуле $(Eu/Eu^*)_N = 2Eu_N / (Sm_N + Gd_N)$ согласно [Kowal-Linka et al., 2014] величины европиевой аномалии в костных образцах составили ~1.2; такая слабо выраженная положительная европиевая аномалия указывает на отсутствие восстановительных условий, что не противоречит изложенным выводам о наличии окислительной среды.

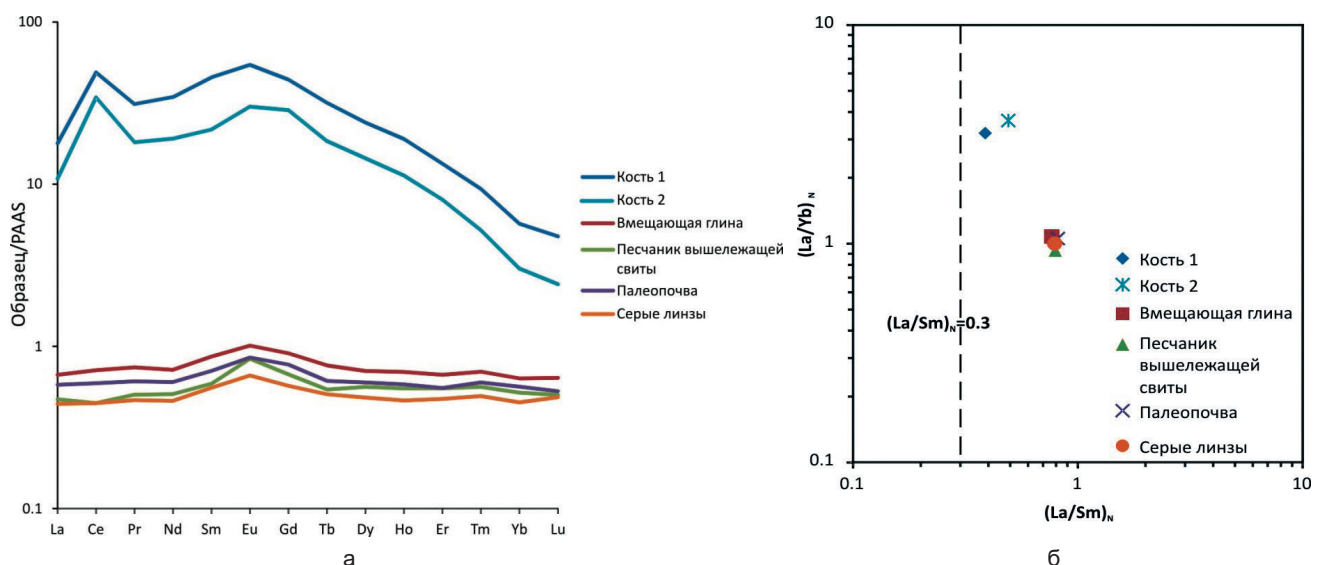


Рис. 1. PAAS-нормализованные распределения РЗЭ в костях парейазавра и окружающих толщах (а), диаграмма $(La/Sm)_N - (La/Yb)_N$ согласно [Bau, Dulski, 1996] (б)

Выводы. В работе были исследованы фрагменты костных остатков парейазавра *Deltavjatia vjatkensis* и вмещающих пород из уникального Котельничского местонахождения парейазавров (р. Вятка, Россия, пермский период). По данным рентгенофазового анализа в образцах содержится кальцит и гидроксипатит с небольшими примесями кварца и доломита. Рассчитанные по рефлексу (002) индексы кристалличности составляют примерно 0.26.

Исследованные породы обеднены по сравнению с PAAS, а кости обогащены средними и легкими РЗЭ. Отношение $(La/Sm)_N$ в костях составило 0.4 и 0.5, что может свидетельствовать об отсутствии перекристаллизации на поздних стадиях диагенеза.

Зафиксированная в костях положительная цериевая аномалия указывает на наличие окислительной щелочной среды на ранних стадиях диагенеза; не противоречат этому выводу данные по европиевой аномалии и рентгенофазовому составу.

Работа выполнена в ЦКП «Геоаналитик» при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации НШ-9723.2016.5.

ЛИТЕРАТУРА

1. Astibia H., Payros A., Suberbiola X., Berreteaga A., Elorza J., Extebarria N., Tosquella J. Sedimentology and taphonomy of sirenian remains from the Middle Eocene of the Pamplona Basin (Navarre, western Pyrenees) // *Facies*. 2005. Vol. 50. P. 463–475.
2. Bau M., Dulski P. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa // *Precambrian Research*. 1996. Vol. 79. P. 37–55.
3. Elorza J., Astibia H., Murelaga X., Pereda-Suberbiola X. Francolite as a diagenetic mineral in dinosaur and other Upper Cretaceous reptile bones (Lano, Iberian

- Peninsula): microstructural, petrological and geochemical features // *Cretaceous Research*. 1999. Vol. 20. P. 169–187.
4. Herwartz D., Tütken T., Jochum K.P., Sander P. M. Rare earth element systematics of fossil bone revealed by LA-ICPMS analysis // *Geochimica and Cosmochimica Acta*. 2013. Vol. 103. P. 161–183.
 5. Hubert J. F., Panish P. T., Chure D. J., Probst K. S. Chemistry, microstructure, petrology, and diagenetic model of Jurassic dinosaur bones, Dinosaur National Monument, Utah // *Journal of Sedimentary Research*. 1996. Vol. 66. P. 531–547.
 6. Kocsis L., Gheerbrant E., Mouflih M., Cappetta H., Ulianov A., Chiaradia M., Bardet N. Gradual changes in upwelled seawater conditions (redox, pH) from the late Cretaceous through early Paleogene at the northwest coast of Africa: Negative Ce anomaly trend recorded in fossil bio-apatite // *Chemical Geology*. 2016. Vol. 421. P. 44–54.
 7. Kowal-Linka M., Jochum K.P., Surmik D. LA-ICP-MS analysis of rare earth elements in marine reptile bones from the Middle Triassic bonebed (Upper Silesia, S Poland): impact of long-lasting diagenesis, and factors controlling the uptake // *Chemical Geology*. 2014. Vol. 363. P. 213–228.
 8. McCormack J. M., Bahr A., Gerdes A., Tütken T., Prinz-Grimma P. Preservation of successive diagenetic stages in Middle Triassic bonebeds: evidence from in situ trace element and strontium isotope analysis of vertebrate fossils // *Chemical Geology*. 2015. Vol. 410. P.108–123.
 9. Piga G., Santos-Cubedo A., Brunetti A., Piccinini M., Malgosa A., Napolitano E., Enzo S. A multi-technique approach by XRD, XRF, FT-IR to characterize the diagenesis of dinosaur bones from Spain // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 2011. Vol. 310. P. 92–107.
 10. Sillen A. Diagenesis of the inorganic phase of compact bone // *The chemistry of prehistoric human bone* / ed. By T. D. Price. Cambridge : Cambridge University Press, 1989. P. 211–229.
 11. Taylor S., McLennan M. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Oxford : Blackwell Scientific Publications, 1985. 312 p.
 12. Trueman C. N., Tuross N. Trace elements in recent and fossil bone apatite // *Biomaterials. Reviews in mineralogy and geochemistry*. 2002. Vol. 48 : Phosphates P. 427–453.
 13. Reynard B., Balter V. Trace elements and their isotopes in bones and teeth: diet, environments, diagenesis, and dating of archeological and paleontological samples // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 2014. Vol. 416. P. 4–16.
 14. Reynard B., Lécuyer C., Grandjean P. Crystal-chemical controls on rare-earth element concentrations in fossil biogenic apatites and implications for paleoenvironmental reconstructions // *Chemical Geology*. 1999. Vol. 155. P. 233–241.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ ДВУХВАЛЕНТНОЙ МЕДИ

И. В. Корняков, С. В. Кривовичев

Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, skrivovi@mail.ru

Минералы двухвалентной меди представляют интересный объект для исследования ввиду того, что, несмотря на свою широкую распространенность, они редко являются изоструктурными минералами, не содержащим катионов Cu^{2+} . Причиной этого является искажение октаэдрической координационной геометрии, вызванное эффектом Яна – Теллера [Jahn & Teller, 1937], вследствие которого в кристаллическом поле возникают сжатые и вытянутые октаэдры Cu^{2+}O_6 , а также нередко образование неоктаэдрических координаций – таких, как пятерная координация (тригональные бипирамиды и тетрагональные пирамиды) и четверная (плоские квадраты). Благодаря этому в природе насчитывается свыше 400 минеральных видов двухвалентной меди, что составляет около 8 % от общего количества минералов.

В свете обозначенных выше причин важным направлением исследований является систематизация и обобщение накопленных за длительное время существования минералогии данных по стереохимии катионов Cu^{2+} , а также выявление закономерностей и структурно-химических факторов, влияющих на минеральное разнообразие и устойчивость минералов меди в геохимических системах. Такая систематика составляет основу для понимания процессов образования и преобразования минералов меди в природных и технологических системах. Подобного рода работа была проведена Ф. К. Хоуторном и К. Р. Эби в 1993 г. [Eby & Hawthorne, 1993] для свыше 200 ми-

нералов и на данный момент является устаревшей и неполной; не были описаны анионоцентрированные минералы меди, а также не были и не могли быть рассмотрены минералы, появившиеся уже после написания данной статьи.

В рамках данной работы составлена новая систематика природных кислородных солей меди, где которой описаны и распределены 328 минералов по соответствующим им таксонам. Для более четкого понимания и разграничения координационных полиэдров между собой был проведен статистический анализ распределения длин связей в октаэдрах и пятивершинниках меди, а также анализ степени искажения тетрагональных бипирамид меди, на основании данных по ~320 индивидуальным октаэдрам и ~190 индивидуальным пятивершинникам меди.

*Исследования проводились
при поддержке гранта РФФ № 14-17-00071.*

ЛИТЕРАТУРА

1. Eby R. K., Hawthorne F. C. Structural Relations in Oxysalt Minerals. I. Structural Hierarchy // Acta Cryst. 1993. Vol. 49. P. 28–56.
2. Jahn H. A., Teller E. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I. Orbital degeneracy // Proc. Roy. Soc. 1937. Ser. A 161. P. 220–236.

ИЗУЧЕНИЕ ЩЕЛОЧНОБОРОГЕРМАНАТНЫХ СТЕКОЛ МЕТОДОМ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Н. М. Коробатова, М. В. Штенберг, Т. Н. Иванова, Г. Г. Кориневская, О. Н. Королева

Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс, n.korobatova@yandex.ru

Борогерманатные системы являются системами с двумя катионами-стеклообразователями, каждый из которых при взаимодействии с оксидами щелочных металлов может формировать собственные анионные группировки. Закономерности образования боратной и германатной составляющей, а также их взаимодействие определяют основные структурные особенности и физико-химические свойства борогерманатных стекол и расплавов.

Кроме того, свойства борогерманатных стекол определяются структурным состоянием германия и бора в системе. Координационное число германия может меняться от 4 до 6 при нормальных давлениях в системах с небольшим содержанием щелочного катиона, что приводит к наличию, наряду с тетраэдрами, как пентаэдров, так и октаэдров, где центральным атомом является германий, окруженный 5 или 6 атомами кислорода соответственно. Известно, что координационное число атома бора в щелочноборатных системах может быть равно 4 или 3, что подтверждается экспериментальными методами и соответствует наличию в структуре борсодержащих стекол и расплавов как треугольников, так и тетраэдров с разным соотношением мостиковых и немостиковых атомов кислорода.

Одним из эффективных методов для изучения структуры стекол является метод спектроскопии комбинационного рассеяния света. Борогерманатные стекла с различными катионами-модификаторами, в том числе щелочными, изучались многими исследователями в широком диапазоне составов [Riebling et al., 1967; Goring et al., 1982; Ota et al., 1997; Mansour, 2010].

Цель данной работы – изучение структуры и степени полимеризации борогерманатной сетки в зависимости от типа катиона и его содержания. Для этого были поставлены задачи: синтезировать борогерманатные стекла различных составов, исследовать структуры образцов методами инфракрасной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния.

Стекла составов $xM_2O \cdot xB_2O_3 \cdot (100 - 2x)GeO_2$, где $M = Li, K$ и $x = 3, 5, 7, 10, 20, 30$ мол.% были синтезированы методом шихты из карбонатов лития (калия) и соответственно оксидов германия и бора. Полученные образцы были исследованы методами ИК- и КР-спектроскопии.

На рис. 1 представлены спектры комбинационного рассеяния стекол состава $xLi_2O \cdot xB_2O_3 \cdot (100 - 2x)$

GeO_2 , где $x = 3, 5, 7, 10, 20, 30$ мол.%. На спектре состава 3Li3B наибольшая интенсивность у полосы около 423 см^{-1} . Меньшую интенсивность имеют полосы около 339 см^{-1} и 528 см^{-1} . Едва заметна полоса около 853 см^{-1} . Составу 10Li10B соответствует положение полос около 331 см^{-1} , 441 см^{-1} , 540 см^{-1} и 839 см^{-1} . Интенсивность полос с увеличением содержания Li и B до этого состава падает. При дальнейшем увеличении концентрации Li и B до 20 мол.% на спектре происходят значительные изменения. На спектрах, соответствующих составам 20Li20B и 30Li30B, можно увидеть только две полосы, одну около 518 см^{-1} , вторую около 839 см^{-1} , причем интенсивность полосы около 518 см^{-1} значительно меньше, чем интенсивность соответствующей ей полосы около 441 см^{-1} , а интенсивность полосы около 839 см^{-1} несколько возрастает.

Спектры комбинационного рассеяния стекол состава $xK_2O \cdot xB_2O_3 \cdot (100 - 2x)GeO_2$, где $x = 3, 5, 7, 10, 20, 30$ мол.% при больших концентрациях германия схожи со спектрами, где щелочным ионом выступает литий (рис. 2). На спектре состава 3K3B наибольшая интенсивность у полосы около 429 см^{-1} , также наблюдаются две полосы около 340 см^{-1} и 533 см^{-1} . С увеличением концентрации полоса около 340 см^{-1} смещается влево, интенсивность полосы около 430 см^{-1} падает, а полоса смещается вправо, также вправо смещается полоса около 533 см^{-1} . На спектре

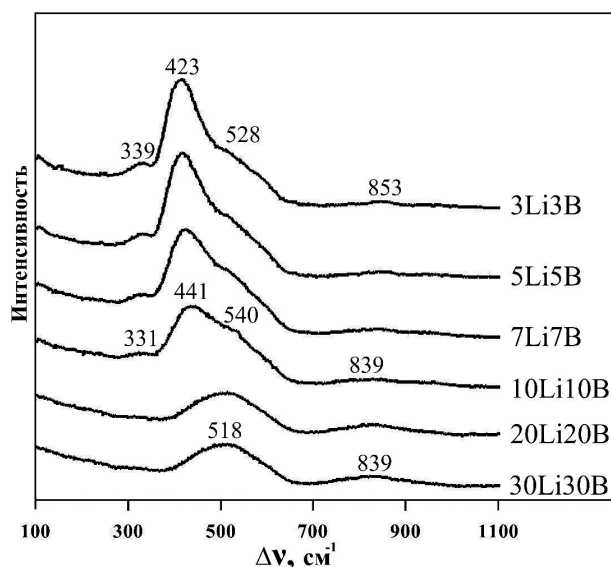


Рис. 1. Спектры КР стекол составов $xLi_2O \cdot xB_2O_3 \cdot (100 - 2x)GeO_2$, где $x = 3, 5, 7, 10, 20, 30$ мол.%

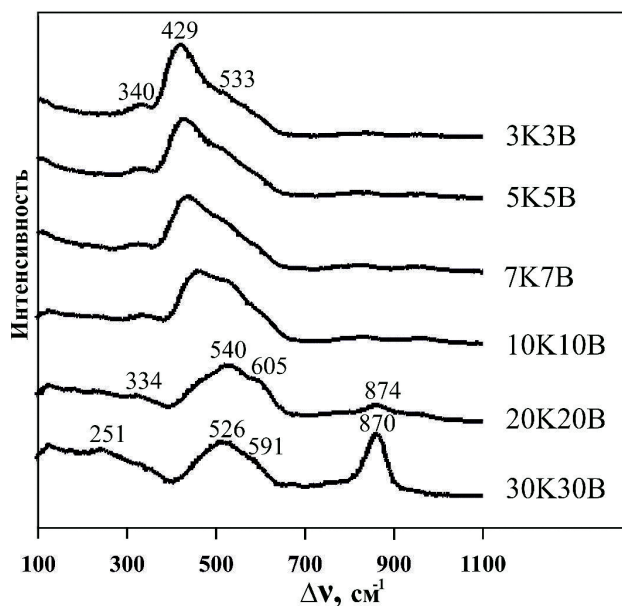


Рис. 2. Спектры КР стекол составов $x\text{K}_2\text{O} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (100 - 2x)\text{GeO}_2$, где $x = 3, 5, 7, 10, 20, 30$ мол.%

состава 20K20B эти полосы будут уже около 334 см^{-1} , 540 см^{-1} и 605 см^{-1} соответственно. Также при увеличении содержания калия и бора до этого состава появляется четвертая полоса около 874 см^{-1} . При наибольшем содержании калия и бора, что соответствует составу 30K30B, положение полос будет следующим: 251 см^{-1} , 526 см^{-1} , 591 см^{-1} и 870 см^{-1} . При этом интенсивность полосы около 870 см^{-1} значительно возрастает.

В высокочастотной области от 800 см^{-1} , содержащей информацию о соотношении мостиковых/

немостиковых связей, наблюдаются слабые изменения. Таким образом, основные изменения в спектрах происходят в низкочастотной области от 300 до 600 см^{-1} , что связано с изменением координационного числа атомов германия и бора. Колебания полос боратных и германатных структурных единиц в данной области многообразны и, вероятно, перекрываются. Интерпретация наблюдаемых пиков и взаимосвязь со структурой стекол являются предметом дальнейших исследований.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 15-05-02216-а и 16-35-60045 и гранта Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых (МК-5863.2016.5).

ЛИТЕРАТУРА

- Goring R., Kneipp K., Nass H. Investigation of glasses in the $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ system with low BaO content by NMR and Raman spectroscopy // Phys. Stat. Sol. (a). 1982. Vol. 72. P. 623–630.
- Mansour E. Raman spectra and density of $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ glasses with high Li_2O content // Physica B. 2010. Vol. 405. P. 281–286.
- Ota R., Wakasugi T., Fukunaga J. Structure and property of $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ glass based on Raman spectroscopy and chemical equilibrium concept // J. Soc. Mat. Sci. 1997. Vol. 46. No. 6. P. 678–683.
- Riebling E. F., Blaszyk P. E., Smith D. W. Structure of glasses and melts in the $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{GeO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ system // Journal of the American Ceramic Society. 1967. Vol. 50. P. 641–647.

ЦЕОЛИТОВАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ ПЕСЧАНЫХ КОЛЛЕКТОРОВ АШАЛЬЧИНСКОГО БИТУМНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Э. А. Королёв, А. А. Ескин, Р. Р. Ханипова

Институт геологии и нефтегазовых технологий, Казанский (Приволжский) федеральный университет,
г. Казань, public.mail@kpfu.ru

Ашальчинское битумное месторождение является одним из экспериментальных объектов по отработке и оптимизации технологий извлечения высоковязкой нефти, расположенных на территории Республики Татарстан. В тектоническом отношении месторождение приурочено к западному склону Южно-Татарского свода. Продуктивные пласты локализованы в песчаниках шешминского горизонта уфимского яруса среднепермской системы, породами-покрышками являются «лингуловые» глины байтуганского горизонта [Вафин, 2010]. Битумоносные пласты песчаников характеризуются изменчивыми коллекторскими свойствами и неоднородной насыщенностью углеводородами. Наиболее высокие показатели емкостно-фильтрационных параметров и остаточной нефтенасыщенности отмечаются в сводовых частях малоамплитудных брахиантиклинальных поднятиях, наименьшие – в седловинах между ними. В пределах Ашальчинского месторождения залежи высоковязкой нефти находятся на относительно небольших глубинах от поверхности Земли, от 80 до 200 м. Считается, что они образовались в результате восходящей миграции водонефтяных флюидов из нижележащих нефтяных залежей, локализованных в отложениях каменноугольного возраста [Гилязов, 2011].

Оптико-микроскопические и рентгенографические исследования пород показали, что в разрезе битумоносной пачки песчаников состав породобразующих минералов остается постоянным. Главными минералами аллотигенной компоненты являются кварц (халцедон), альбит, микроклин и хлорит, цементной – кальцит, хлорит, каолинит и смешанослойный минерал иллит-монтмориллонитового состава. Соотношение минералов обломочной компоненты и цементной составляющей не постоянно, меняется в зависимости от степени битумонасыщенности пород, которая в свою очередь определяется интенсивностью их выщелачивания. Особенностью битумоносных песчаников является относительно высокое содержание (10–15 %) цеолитовой минерализации, представленной анальцимом.

Анальцим ($\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]\text{H}_2\text{O}$) развит практически по всему продуктивному интервалу пачки песчаника, исчезая в участках, где отсутствует или слабо проявлена битумонасыщенность. Подобная столь очевидная взаимосвязь свидетельствует о генетическом единстве процессов нефтенакпления и цеолитизации пород-коллекторов. В шлифах при большом увеличении видно, что анальцим развивается по

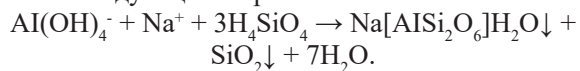
краям обломков эффузивных пород, практически не взаимодействуя с угловатыми монозернами полевых шпатов. В зонах цеолитизации обломки карбонатных пород содержат агрегаты халцедона. Редкие халцедоновые оторочки отмечаются и по краям близко находящихся обломков кремнистых пород.

Анализ геологической обстановки и пространственного положения зон цеолитизации позволяет предложить следующий механизм образования анальцима. Восходящие водно-углекислые флюиды, пришедшие в песчаный пласт, в силу своей агрессивности по отношению к карбонатным минералам растворяли кальцитовый цемент пород. Растворение кальцита в разрезе пачки песчаников осуществлялось с различной интенсивностью, чему способствовали вариации соотношений в породах обломочной компоненты и цемента. В интервалах пачки, где песчаник цементировался относительно небольшим количеством кальцита, после флюидной проработки обломочные зерна приобрели рыхлое сложение, где кальцитового цемента было больше, там песчаник сохранил свою исходную структурную упаковку, лишь увеличив пористость.

При удалении из полимиктовых песчаников большей части кальцитового цемента воздействию агрессивных растворов стали подвергаться и поверхности аллотигенных зерен, в первую очередь выветрелые обломки эффузивных пород, состоящие из альбита. Приобретенная обломками при транспортировке рыхлая, корродированная поверхность весьма способствовала активизации на них процессов гидролиза. Согласно работе [Шварцев, 2007] гидролиз полевых шпатов сопровождается ионообменными реакциями между H^+ и Na^+ , в результате чего ионы натрия уходят в раствор, а на поверхности плагиоклазов образуется слой гиббсита-гидрогиббсита. По-видимому, на поверхности обломков эффузивных пород происходило нечто подобное. До образования каолинита процесс не дошел, чему, вероятно, способствовал приход водонефтяных флюидов.

Заполнив подготовленный коллектор, нефть изолировала аллотигенные обломки горных пород от воздействия агрессивных углекислых растворов. Однако, учитывая гидрофильность поверхности эффузивных обломков, можно предположить, что между ними и нефтью оставалась прослойка минерализованной воды. Это существенное условие в дальнейшем привело к преобразованию гиббсит-гидрогиббитовой оторочки в анальцимовую. Толчком к этому

послужила смена гидрохимических условий за счет метаморфизации пластовых вод. Их постепенный переход в гидрокарбонатно-натриевые (содовые) воды сопровождался повышением щелочности среды до $\text{pH} = 8,0\text{--}11,0$. Это оказалось достаточным, чтобы при наличии избытка ионов Na^+ в системе по гиббситу и гидрогиббситу стал развиваться анальцит. Источником Al^{3+} и Si^{4+} в этом процессе служили растворяющиеся в щелочной среде гидроксиды алюминия, альбит и кварц. В упрощенном виде реакцию можно описать следующим образом:



В результате подобного процесса по периферии обломков эффузивных пород образовались анальцитовые оторочки. Избыток кремнезема, не востребованный на постройку кристаллической решетки анальцита, выпадал поблизости от зон цеолитизации, формируя халцедоновые агрегаты на поверхности кремнистых и известковых обломков горных пород.

Таким образом, анальцит является продуктом ионообменных реакций, сопровождавших метаморфизацию поровых растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вафин Р. Ф., Николаев А. Г., Валеев Р. Д. Породы-коллекторы сверхвязких нефтей уфимского комплекса Больше-Каменского месторождения и их свойства // Ученые записки Казанского университета. Сер.: Естеств. науки. 2010. Т. 152. Кн. 1. С. 215–225.
2. Гилязов Т. Р. Гидрогеологические условия размещения залежей битумов в отложениях уфимского и казанского ярусов // Георесурсы. 2011. № 1. С. 41–44.
3. Шварцев С.Л. Основные процессы и механизмы эволюционного развития системы «вода-порода» // Известия ТПУ. 2007. Т. 311. № 1. С. 103–113.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В ПЕРЕСЫЩЕННЫХ СИСТЕМАХ ОКСАЛАТА КАЛЬЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ

В. В. Королькова, И. И. Черноусова, О. А. Голованова, В. В. Корольков

Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского, г. Омск, golovanoa2000@mail.ru

На сегодня проблема образования патогенных органоминеральных агрегатов (ОМА) в организме человека сохраняет свою актуальность во всем мире в связи с неуклонным ростом числа заболеваемости, который ежегодно составляет 0.5–5.5 %. Известно, что патогенные ОМА имеют сложный и неоднородный состав. Однако в целом наиболее распространены среди конкрементов мочеполовой системы являются оксалатные камни, сложенные минералами уэвеллитом $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и уэдделлитом $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, с преобладанием $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Исследования показывают, что наряду с минеральной составляющей в мочевиных камнях присутствует органическая компонента, содержание которой варьируется в значительных пределах. Однако в настоящее время единой теории, объясняющей природу взаимодействия минеральной и органической составляющих уролитов, не существует. Многие исследователи отмечают, что именно специфичность органической компоненты контролирует в значительной степени процесс фазообразования в организме человека. Поэтому проблема исследования органической составляющей патогенных органоминеральных агрегатов остается актуальной.

Цель данной работы – исследование поведения и свойств системы « $\text{Ca}^{2+} - \text{C}_2\text{O}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ – органическая компонента», а также определение закономерностей формирования твердой фазы оксалата кальция в присутствии компонентов физиологического раствора.

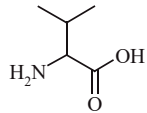
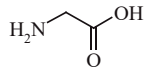
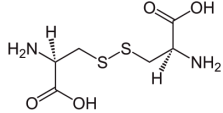
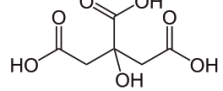
С целью установления закономерностей кристаллизации их растворов, приближенных по параметрам к биологической жидкости, была проведена серия экспериментов *in vitro*.

В работе были использованы составы модельных растворов оксалата кальция с пересыщением по оксалату кальция $\gamma = 70$ и $\text{pH} = 6.50 \pm 0.05$. Для изучения влияния органической составляющей на процесс кристаллизации в модельную систему добавляли компоненты физиологического раствора в концентрации 0.057 моль/л, превышающей физиологическую в 10 раз (табл. 1). Время регулируемого синтеза составило 7 суток.

Выбор основных условий проведения синтеза, а также выбор данных компонентов кристаллообразующей среды обоснован наличием таковых в реальных биологических системах, а именно в моче здорового взрослого среднестатистического человека. Кроме того, как показывают выполненные ранее термодинамические расчеты возможности кристаллиза-

ции, данные условия соответствуют области, наиболее благоприятной для формирования твердой фазы оксалата кальция, поэтому результаты модельного эксперимента могут дополнительно служить основой для верификации закономерностей, установленных в результате термодинамического моделирования.

Таблица 1. Добавки, используемые в синтезе, и их характеристики

Наименование	Формула соединения	Молярная масса, г/моль	pK_a
DL-Валин (Val)		117.15	2.27 9.52
Глицин (Gly)		75.07	2.34 9.58
Цистин		240.30	1.00 2.01
Лимонная кислота		192.12	3.13 4.77 6.40

Результаты синтеза твердой фазы оксалата кальция в присутствии органических добавок представлены в табл. 2.

Увеличение массы навески оксалата кальция, полученного в результате синтеза в присутствии валина, глицина и цистина, относительно оксалата кальция без добавок может свидетельствовать, с одной стороны, о промотирующем действии данных органических кислот на процесс кристаллизации, а с другой стороны, об адсорбции их на поверхности образующейся твердой фазы.

Методом ИК-спектроскопии установлено, что эти соединения действительно адсорбируются на порошках уэвеллита: на спектрах адсорбента присутствуют характерные для аминокислот полосы при 1200–1000 cm^{-1} , 3300–3200 и 1400–1300 cm^{-1} .

Промотирующее или ингибирующее действие данных примесей на кристаллизацию оксалата кальция требует дополнительного подтверждения в результате проведения серии экспериментов по исследованию кинетики фазообразования.

Таблица 2. Массы навесок синтезированного оксалата кальция

Наименование	Без добавок	DL-Валин	Глицин	Цистин	Лимонная кислота
Масса, г	1.2234	1.4376	1.5251	1.2827	0.5785

При проведении синтеза в присутствии лимонной кислоты масса синтезированного оксалата кальция снизилась относительно полученного в эксперименте без добавки. Данный факт согласуется с литературными данными, так как цитрат-ионы являются активным ингибитором кристаллизации оксалата кальция, что обуславливает их применение в качестве активного компонента лекарственных препаратов для лечения и профилактики мочекаменной болезни.

Кроме того, установлено, что для получения стабильного осадка из раствора с добавкой лимонной кислоты, пригодного для дальнейших анализов, тре-

буется большее время синтеза. Так, при времени синтеза – 7 суток происходит лишь слабое помутнение раствора, дальнейшее выдерживание над маточным раствором в течение 14 суток приводит к образованию стабильной твердой фазы. Таким образом, в результате экспериментального моделирования определены закономерности фазообразования в системе $\text{Ca}^{2+} - \text{C}_2\text{O}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты № 16-33-00406 мол_а и № 15-29-04839 офи_м).

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ИЗ ПРОТОТИПА ПЛАЗМЫ КРОВИ ЧЕЛОВЕКА В ПРИСУТСТВИИ АМИНОКИСЛОТ

Ю. О. Кошечая, Е. С. Чиканова, О. А. Голованова

Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского, г. Омск

Плазма крови – жидкая часть крови, которая представляет собой вязкую белковую жидкость слегка желтоватого цвета. В ее состав входит 90–94 % воды и 7–10 % органических и неорганических веществ. В плазме кроме компонентов H_2CO_3 и HCO_3^- ; H_2PO_4^- и HPO_4^{2-} , обеспечивающих кислотно-основное равновесие, содержатся катионы Ca^{2+} , а также белки и свободные аминокислоты. За последнее время увеличился процент патогенного минералообразования в кровеносных сосудах, сердечных клапанах. Это связано как с эндогенными, так и с экзогенными факторами [1]. Таким образом, изучение кристаллизации малорастворимых соединений в организме человека с целью профилактики и предотвращения заболеваний является перспективным направлением исследований.

Цель работы – изучить кристаллизацию из прототипа плазмы крови человека в присутствии ряда аминокислот (АК).

Материалы и методы. На основании данных литературы была смоделирована система, ионно-электролитный состав которой приближен к плазме крови здорового человека ($\text{pH} = 7.4$, ионная сила $I = 0.146$ моль/л, пересыщение $S = 20$, $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$) [2]. В модельном растворе варьировали добавки аминокислот (табл. 1).

Таблица 1. Вид и концентрация аминокислот

Аминокислота	Изоэлектрическая точка pI	Сфиз·15
Глицин <i>Gly</i>	5.97	3.75
Глутаминовая кислота <i>Glu</i>	3.22	1.73
Серин <i>Ser</i>	2.98	1.65
Аспарагиновая кислота <i>Asp</i>	5.68	0.24

В системе определяли скорость кристаллизации: нуклеация (визуальный метод) и рост (турбидиметрия, КФК-2) [3]. Затем оставляли растворы для кристаллизации в течение недели. После чего твердую и жидкую фазу отделяли фильтрованием. В надосадочной жидкости анализировали концентрацию ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} (комплексометрическое титрование) и PO_4^{3-} (метод «фосфорномолибденовой сини»). Осадки изучали физико-химическими методами: гравиметрия, оптическая микроскопия (бинокуляр-

ный микроскоп XSP-104, видеоокуляр TourCam UC-MOS03100KPA, увеличение $\times 40$), ИК-Фурье спектроскопия (ФСМ 2202, таблетки с KBr).

Результаты и обсуждение. При изучении скорости зародышеобразования (табл. 2) установлено, что все аминокислоты обладают ингибирующим эффектом. В большей степени это характерно для аспарагиновой, глутаминовой кислот и глицина.

Исследование скорости роста показало, что в присутствии глутаминовой кислоты и глицина кристаллизация идет равномерно в исследуемом интервале времени (на кинетических кривых один участок), а в присутствии серина и аспарагиновой кислоты сначала медленно, затем быстро (два участка на кривых) – в этом случае преобладают процессы агрегации более мелких частиц. Рассчитанные графическим методом константы (табл. 3) для первого участка указывают на ингибирующее действие добавок на стадии роста. По нашему мнению, это связано с адсорбцией аминокислот на растущих гранях кристаллов. Увеличение же скорости агрегации частиц при добавлении серина и аспарагиновой кислоты связано с тем, что образующиеся кристаллиты становятся заряженными, поэтому сильнее притягиваются друг к другу.

Таблица 3. Константы скорости кристаллизации из прототипа плазмы крови, $S = 20$

Аминокислота	Константа скорости, c^1 , 10^{-3}	
	Участок 1	Участок 2
Без добавки	6.6	0.25
Глутаминовая кислота	5.2	–
Глицин	5.2	–
Серин	3.3	10
Аспарагиновая кислота	3.2	11

После недели кристаллизации в отсутствие добавок образуются фосфаты кальция, что подтверждается данными ИК-Фурье спектроскопии (рис. 1). В спектрах полученного осадка, $S = 20$, $\text{pH} = 7.4$, присутствуют полосы поглощения при 563.2 см^{-1} , 601.8 см^{-1} , они соответствуют деформационным колебаниям PO_4^{3-} , а полоса 1033.9 см^{-1} соответствует валентным колебаниям этой группы. Полосы 1643.5 см^{-1} и 3410.5 см^{-1} относятся к колебаниям воды. Полоса

Таблица 2. Время периода индукции в модельной системе при добавлении АК

t, c	Без добавок	Glu	Gly	Ser	Asp
	1.94 ± 0.3	13.47 ± 3.58	15.39 ± 2.5	5.48 ± 4.31	18.78 ± 2.14

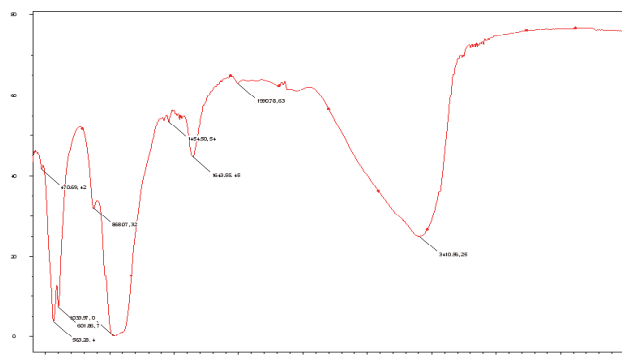


Рис. 1. ИК-спектр образца, полученного из системы S = 20, pH = 7.4

868 cm^{-1} соответствует деформационным колебаниям CO_3^{2-} . Данные спектральные полосы характерны в большей степени для карбонатгидроксилапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Ранее [2] РФА было определено, что качественный состав осадка следующий: карбонатгидроксилапатит, ОКФ и витлокит.

С добавлением аминокислот изменяется масса осадка (рис. 2): наибольшая – из системы с глутаминовой кислотой; минимальная – с добавкой серина. Увеличение массы в первом случае может быть связано с большой ее адсорбцией из раствора на поверхности твердой фазы. Таким образом, лучшим ингибирующим эффектом обладают серин и аспарагиновая кислота. Вид синтезированных порошков представлен на рис. 3. Визуальные изменения при этом зафиксировать невозможно.

Анализ надосадочной жидкости показал уменьшение равновесной концентрации кальция в маточном растворе (в 2.5–3 раза) и увеличение концентрации фосфат ионов (~в 1.8 раз) (рис. 4 и 5). Такие изменения оказывают влияние на Ca/P-коэффициент в осадке. Как видно на рис. 6, он увеличивается. Таким образом, стехиометрия кристаллитов изменяется.

Заключение. Таким образом, в ходе эксперимента изучено влияние аминокислот на кристаллизацию из прототипа плазмы крови человека. Установлено,

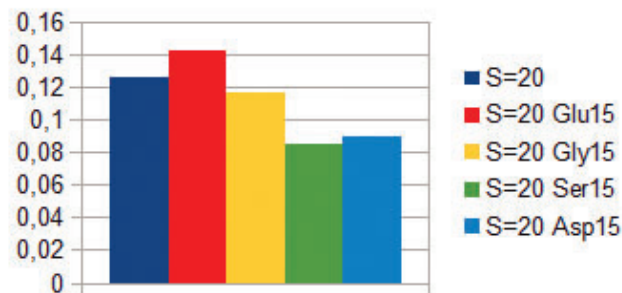


Рис. 2. Изменение массы образцов при добавлении аминокислот

что АК обладают ингибирующим действием на стадии зародышеобразования и роста кристаллитов на начальном этапе. За более длительное время глутаминовая кислота может адсорбироваться из раствора. В присутствии аминокислот нарушается стехиометрия осадков, значительное количество ионов кальция уходит в осадок, но, в свою очередь, уменьшается содержание фосфат-ионов в нем.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект мол_а № 16-33-00864).

ЛИТЕРАТУРА

- URL: <http://studopedia.org/1-7381.html>.
- Голованова О. А., Кутузова Ю. А. Изучение характеристик фосфатов кальция, синтезированных из модельных растворов плазмы крови // Вестник Омского университета. 2016. № 1. С. 56–62.
- Golovanova O. A., Chikanova E. S. Kinetic characteristics of crystallization from model solutions of the oral cavity // Crystallogr. Reps. 2015. Vol. 60. № 6. P. 970–978.



Рис. 3. Морфология осадков с добавлением аминокислот: 1 – без добавок; 2 – Glu; 3 – Gly; 4 – Ser; 5 – Asp

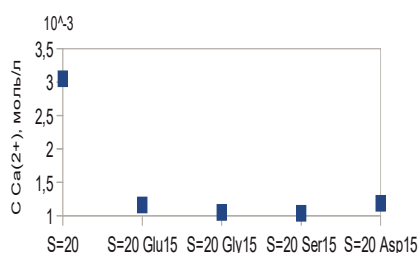


Рис. 4. Концентрации ионов Ca^{2+} в надосадочной жидкости

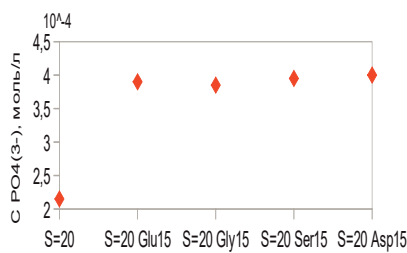


Рис. 5. Концентрация ионов PO_4^{3-} в надосадочной жидкости

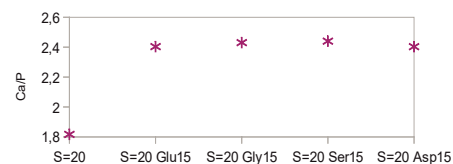


Рис. 6. Ca/P-коэффициент в осадке

КРИСТАЛЛОХИМИЯ ЙОХИЛЛЕРИТА ИЗ ФУМАРОЛЫ АРСЕНАТНОЙ, ВУЛКАН ТОЛБАЧИК, КАМЧАТКА, РОССИЯ

Н. Н. Кошлякова¹, Н. В. Зубкова¹, И. В. Пеков¹, Г. Гистер², Е. Г. Сидоров³

¹Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, г. Москва, nkoshlyakova@gmail.com

²Институт минералогии и кристаллографии, Университет Вены, г. Вена

³Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, г. Петропавловск-Камчатский

Йохиллерит $\text{NaCuMg}_3(\text{AsO}_4)_3$, безводный арсенат группы аллюодита, был открыт в зоне окисления месторождения Цумб в Намибии [Keller et al., 1982]; позже он был обнаружен в фумарольных эксгалациях вулкана Толбачик на Камчатке [Главатских, Быкова, 1998], и на образце из этого же объекта была уточнена его кристаллическая структура [Tait, Hawthorne, 2004].

В структуре минералов группы аллюодита, куда входят фосфаты и арсенаты, выделяются три типа катионных позиций – *A*, *M* и *T*. У арсенатных членов группы видообразующие катионы $A = \text{Na}, \text{Ca}, \text{Cu}$ (еще в эти позиции может входить H_2O), а $M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$. В структурах аллюодитоподобных минералов выделяются зигзагообразные цепочки соединенных ребрами октаэдров $M(1)\text{O}_6$ и $M(2)\text{O}_6$. Тетраэдры $T(1)\text{O}_4$, сочлененные вершинами с *M*-октаэдрами, объединяют цепочки в гетерополиэдрические слои, компланарные (010), в то время как тетраэдры $T(2)\text{O}_4$ соединяют эти слои в трехмерный каркас. Каркас пронизывают каналы двух типов, в которых расположены позиции $A(1), A(1)', A(1)''$ – в канале первого типа, $A(2)$ и $A(2)'$ – в канале второго типа [Dordevic et al., 2015]. Расстояния между соседними позициями в одном канале не превышают 2 Å, за счет чего только одна из позиций в каждой из этих групп может быть заселена более чем наполовину. В йохиллерите позиция $A(1)'$ занята преимущественно Cu^{2+} , $A(2)'$ – Na, *M* – Mg, *T* – As.

На Втором шлаковом конусе Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения

1975–1976 гг., расположенном южнее действующего вулкана Плоский Толбачик [Большое..., 1984], йохиллерит оказался весьма распространенным минералом высокотемпературных ($> 350^\circ\text{C}$) отложений активной фумаролы, получившей название Арсенатная [Pekov et al., 2014].

Кристаллическая структура (рис. 1) трех образцов йохиллерита различного состава, отобранных из фумаролы Арсенатной, изучена методом монокристалльного рентгеновского анализа (табл. 1). Все кристаллы относятся к моноклиной сингонии, пространственная группа *C2/c*, параметры элементарных ячеек близки к полученным в работе [Tait, Hawthorne, 2004].

Химический состав йохиллерита определен электронно-зондовым методом, а эмпирические формулы рассчитаны на сумму $T = \text{As} + \text{P} + \text{Si} + \text{S} + \text{V}$, равную 3. Содержание меди в позициях *M* (^MCu) рассчитано как разность между 3 атомами на формулу (а. ф.) и суммой остальных октаэдрических (*M*) катионов (Mg, Fe, Zn, Al, Mn и Ni; сделано допущение, что крупный катион Ca находится вместе с Na и K только в позициях *A*), остальная же медь отнесена к позициям *A* (^ACu).

Количество Na составляет от 30 до 65 % содержания позиций *A* (0.6–1.3 а. ф.), содержание ^ACu – 25–50 % (0.51.0 *apfu*), содержание Ca и K не превышают 10 и 5 % соответственно (0.2 и 0.1 а. ф.), а на долю вакансий (рассчитано как разность между 2 а. ф. и суммой $\text{Na} + \text{K} + \text{Ca} + ^A\text{Cu}$) приходится от 0 до 35 % (0.00–0.7 а.ф.). Точки анализов распределены относительно равномерно по полю составов йохиллерита (рис. 2).

Таблица 1. Кристаллохимические формулы, параметры элементарных ячеек и факторы расходимости (*R*) для трех изученных образцов йохиллерита из фумаролы Арсенатной и йохиллерита с Толбачика, описанного в работе [Tait, Hawthorne, 2004]

№	1	2	3	[Tait, Hawthorne, 2004]
Крис. хим. ф-ла	$A(2)'\text{Na}_{0.75}$ $A(1)'\text{Cu}_{0.85}$ $A(1)\text{Na}_{0.13}$ $M(1)(\text{Mg}_{0.91}\text{Fe}_{0.09})_{\Sigma 1.00}$ $M(2)(\text{Mg}_{1.60}\text{Fe}_{0.34})$ $\text{Cu}_{0.06}$ $\Sigma 2.00$ $(\text{AsO}_4)_3$	$A(2)'\text{Na}_{0.84}$ $A(1)'\text{Cu}_{0.68}$ $A(1)\text{Na}_{0.33}$ $M(1)(\text{Mg}_{0.68}\text{Zn}_{0.32})_{\Sigma 1.00}$ $M(2)$ $(\text{Mg}_{0.90}\text{Cu}_{0.62}\text{Fe}_{0.32}\text{Al}_{0.16})$ $\Sigma 2.00$ $(\text{AsO}_4)_3$	$A(2)'\text{Na}_{0.91}$ $A(1)'\text{Cu}_{0.98}$ $M(1)(\text{Mg}_{0.74}\text{Cu}_{0.16})$ $\text{Zn}_{0.10}$ $\Sigma 1.00$ $M(2)(\text{Mg}_{1.34}\text{Cu}_{0.52})$ $\text{Fe}_{0.14}$ $\Sigma 2.00$ $(\text{AsO}_4)_3$	$A(2)'\text{Na}_{0.77}$ $\text{K}_{0.03}$ $\text{Ca}_{0.01}$ $\text{Pb}_{0.01}$ $\Sigma 0.82$ $A(1)'\text{Cu}_{1.0}$ $M(1)(\text{Mg}_{0.79}\text{Cu}_{0.21})_{\Sigma 1.00}$ $M(2)(\text{Mg}_{1.30}\text{Cu}_{0.39}\text{Fe}_{0.25}\text{Al}_{0.06})_{\Sigma 2.00}$ $(\text{AsO}_4)_3$
<i>a</i> (Å)	11.8615 (4)	11.9073 (4)	11.8589 (3)	11.882(2)
<i>b</i> (Å)	12.7511 (4)	12.7384 (4)	12.7283 (3)	12.739(3)
<i>c</i> (Å)	6.69583 (19)	6.7197 (2)	6.7702 (2)	6.7520(14)
β (°)	113.0253 (14)	113.2724 (16)	113.6283 (16)	113.6(3)
<i>V</i> (Å ³)	932.04 (5)	936.31 (5)	936.25 (4)	936.4(2)
R_{hkl}	0.0286	0.0362	0.0215	0.032

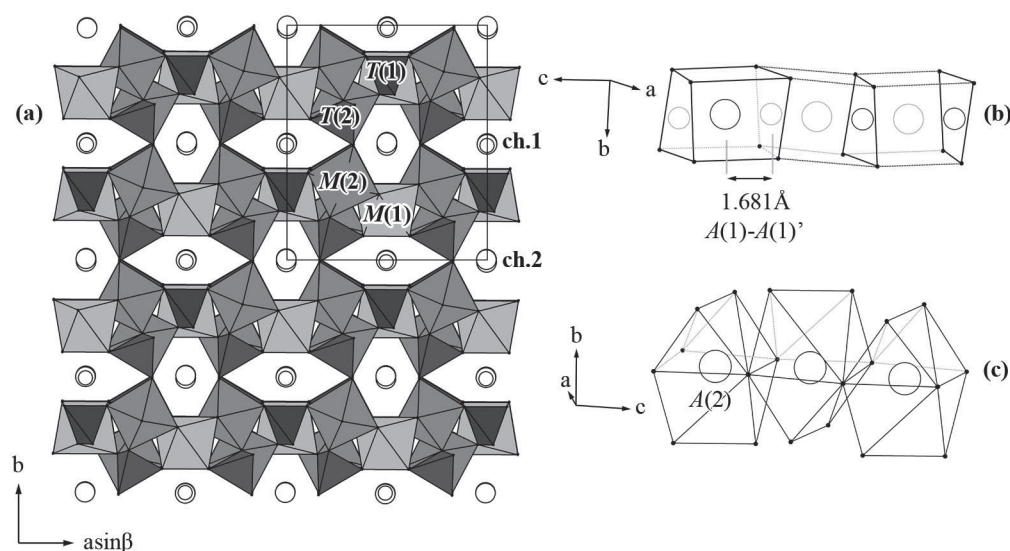


Рис. 1. Кристаллическая структура йохиллерита (кристалл 2): (а) проекция перпендикулярно оси *c*; (б) канал первого типа с чередующимися занятыми и свободными позициями $A(1)$ и $A(1)'$; (с) канал второго типа с занятыми позициями $A(2)'$

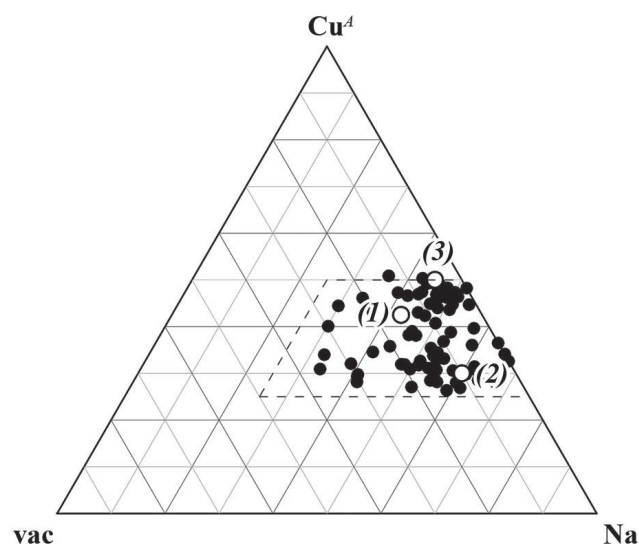


Рис. 2. Соотношения А-катионов в йохиллерите из fumaroly Арсенатной. Пунктирной линией отмечены формальные границы поля составов йохиллерита

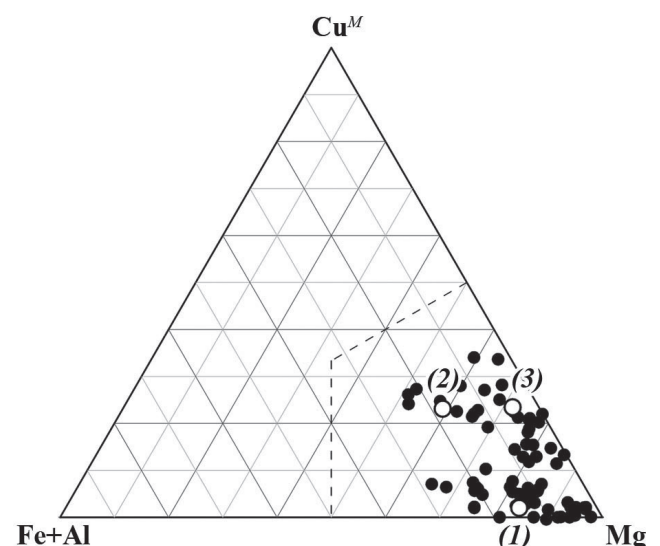


Рис. 3. Соотношения М-катионов в йохиллерите из fumaroly Арсенатной. Пунктирной линией отмечены формальные границы поля составов йохиллерита

Главные компоненты, входящие в позиции M , – это Mg (преобладает во всех случаях), ${}^M\text{Cu}$ и Fe^{3+} . Количество Mg варьирует от 47 до 97 % от общего содержимого позиций M , Cu – от 0 до 40 % и Fe – от 0 до 23 %. В десяти анализах концентрация Zn оказалась достаточно высокой – около 0.3 а. ф., что отвечает 10 % от содержимого позиций M . Содержание Al не превышает 0.2 а. ф. (6 %), Mn < 0.1 а. ф. (< 3 %), Ni < 0.02 а. ф. (< 0.01 %). Сколь-либо четких корреляций между содержаниями различных M -катионов не выявлено (рис. 3).

Замена части катионов M^{2+} на M^{3+} компенсируется гетеровалентными изоморфными замещениями (в том числе с участием вакансий) в позициях A . Количество трехвалентных M -катионов (Fe + Al) отрицательно коррелирует с содержанием ${}^A\text{Cu}$ и положительно – с содержанием Na. Если пренебречь незначительными количествами примесных Ca и K, то гетеровалентные изоморфные схемы будут таковы: (1) ${}^{A(1)'}\text{Cu}^{2+} + {}^{A(1)}\square^0 + M^{2+} = {}^{A(1)}\text{Na}^+ + {}^{A(1)'}\square^0 + M^{3+}$;

(2) ${}^{A(1)'}\text{Cu}^{2+} + 2M^{2+} = {}^{A(1)'}\square^0 + 2M^{3+}$; (3) ${}^{A(1)}\square^0 + M^{3+} = {}^{A(1)}\text{Na}^+ + M^{2+}$; (4) ${}^{A(2)'}\text{Na}^+ + M^{2+} = {}^{A(2)'}\square^0 + M^{3+}$.

Основной, хотя и не единственной, и для меди, и для натрия является схема изоморфизма (1) (рис. 4).

Позиции T во всех изученных образцах не менее, чем на 94 % (2.92 а.ф.) заняты As; в качестве примесей в тетраэдры могут входить P (< 4 % = 0.13 а. ф.), S (< 2 % = 0.07 а. ф.), Si (< 1 % = 0.03 а. ф.) и V (< 1 % = 0.02 а. ф.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Большое трещинное Толбачинское извержение / под ред. С. А. Федотова. М. : Наука, 1984. 636 с.
2. Главатских С. Ф., Быкова Е. Ю. Первая находка эксгалационного йохиллерита (Камчатка) // Доклады РАН. 1998. Т. 361. № 6. С. 795–798.
3. Đorđević T., Wittwer A., Krivovichev S.V. Three new alluaudite-like protonated arsenates: $\text{NaMg}_3(\text{AsO}_4)(\text{AsO}_3\text{OH})_2$, $\text{NaZn}_3(\text{AsO}_4)(\text{AsO}_3\text{OH})_2$ and

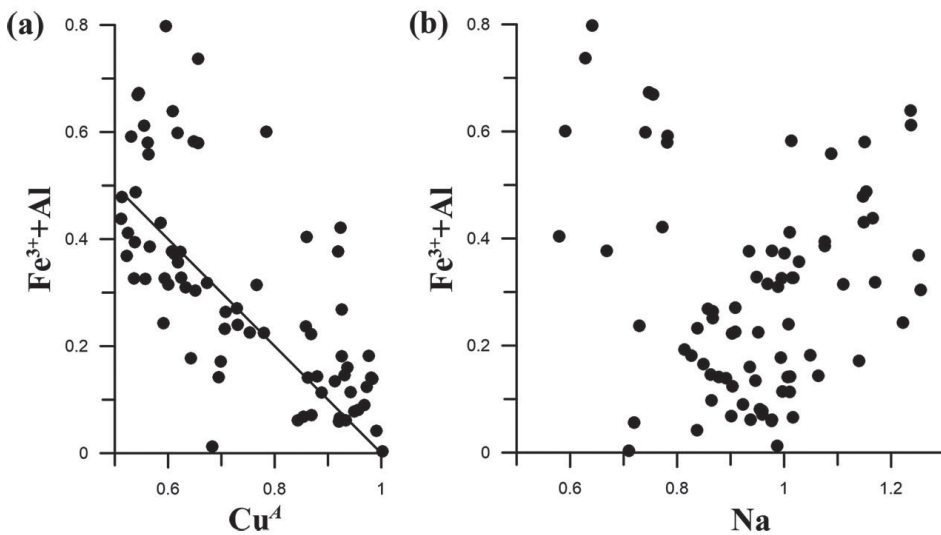


Рис. 4. Корреляции между содержаниями (а) ${}^A\text{Cu}$ and $\text{M}^{3+} = (\text{Fe}+\text{Al})$ и (б) ${}^A\text{Cu}$ и Na в составе юхиллери-та из fumarола Арсенат-ной. Сплошная линия на рисунке (а) соответствует ведущей изоморфной схеме ${}^{A(1)}\text{Cu}^{2+} + {}^{A(1)}\square^0 + \text{M}^{2+} = {}^{A(1)}\text{Na}^+ + {}^{A(1)}\square^0 + \text{M}^{3+}$

$\text{Na}(\text{Na}_{0.6}\text{Zn}_{0.4})\text{Zn}_2(\text{H}_{0.6}\text{AsO}_4)(\text{AsO}_3\text{OH})_2$ // Eurjpean Journal of Mineralogy. 2015. Vol. 27. P. 559–573.

- Keller P., Hess H., Dunn P. J. Johillerit, $\text{Na}(\text{Mg},\text{Zn})_3\text{Cu}(\text{AsO}_4)_3$, ein neues Mineral aus Tsumeb, Namibia // Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen. 1982. Vol. 29. P. 169–175.
- Pekov I. V., Zubkova N. V., Yapaskurt V. O., Belakovskiy D. I., Lykova I. S., Vigasina M. F., Sido-

rov E. G., Pushcharovsky D. Y. New arsenate minerals from the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. I. Yurmarinite, $\text{Na}_7(\text{Fe}^{3+},\text{Mg},\text{Cu})_4(\text{AsO}_4)_6$ // Mineralogical Magazine. 2014. Vol. 78. P. 905–918.

- Tait K. T., Hawthorne F. C. Johillerite from Tolbachik, Kamchatka Peninsula, Russia: crystal-structure refinement and chemical composition // Canadian Mineralogist. 2004. Vol. 42. P. 717–722.

ЧТО МОЖЕТ ДАТЬ СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙНИЯ СВЕТА НАУКАМ О МИНЕРАЛАХ

А. С. Крылов

Институт физики им. Л. В. Киренского, ФИЦ КНЦ СО РАН, г. Красноярск, shusy@iph.krasn.ru

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР), или Рамановская спектроскопия – спектроскопический метод изучения колебательных, вращательных и иных низкочастотных мод исследуемого вещества в интервале приблизительно от 2 до 4000 см⁻¹, основанный на явлении неупругого комбинационного рассеяния монохроматического света в видимом, ближнем УФ- или ближнем ИК-диапазонах.

Спектры КР очень чувствительны к природе химических связей – как в природных материалах, так и в синтетических кристаллических решетках и кластерах. По этой причине каждое определенное вещество, каждый материал обладает индивидуальным КР-спектром, который является для него аналогом отпечатка пальцев.

Спектры КР кристаллических решеток содержат линии, соответствующие рассеянию излучения на коллективных возбужденных состояниях решетки, которые в физике твердого тела рассматриваются как квазичастицы. Наиболее распространены КР-активные переходы с участием оптических и акустических фононов, плазмонов и магнонов.

Возможность исследования неразрушающим, бесконтактным способом, не требующим специальной пробоподготовки, в том числе для анализа мелких включений в основной образец, делает спектроскопию КР одним из наиболее мощных аналитических методов, применяемых при исследовании и разработке новых материалов: композитных, полупроводниковых, сверхпроводниковых, наноструктурных. Микроскоп комбинационного рассеяния позволяет наблюдать самые тонкие молекулярные эффекты непосредственно, визуально, соотнося изображение оптического или электронного микроскопа с двумерной или трехмерной картой, построенной по линиям в спектре КР.

В докладе представлены элементарная теория, приборное обеспечение для спектроскопии комбинационного рассеяния света, а также примеры применения КР-спектроскопии для изучения свойств минералов и кристаллов под действием различных внешних факторов – температуры, давления.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПУСТОТ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ Nb₅Si₃

Н. А. Кузьмина¹, Н. А. Муромцев², Е. И. Марченко², Н. Н. Ерёмин², Д. А. Якушев²

¹Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, г. Москва,
holinataly@yandex.ru

²Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, г. Москва,
marchenko-ekaterina@bk.ru

Сегодня силициды ниобия являются перспективными материалами в авиастроении. Особое внимание к данным материалам обусловлено тем, что на смену современным сложнолегированным жаропрочным сплавам на основе никеля приходят in-situ композиты на основе тугоплавких металлов. Матрицами наиболее перспективных композитов являются ниобиевые сплавы, а армирующими интерметаллидами – силициды ниобия Nb₅Si₃, являющиеся синтетическими аналогами минерала мавляновита Mn₅Si₃, только гексагональная модификация. Легирование бинарной системы Nb-Si одним или несколькими элементами влияет на структуру, фазовые равновесия, механические свойства и жаростойкость in-situ композитов. Кроме элементов замещения в состав композитов при их производстве попадают нежелательные примеси внедрения, такие как кислород, азот, углерод т. д. Несмотря на незначительную концентрацию, примеси внедрения оказывают существенное влияние на структурно чувствительные свойства композитов, в частности фазовый состав и, как следствие, на механизм окисления и механические свойства.

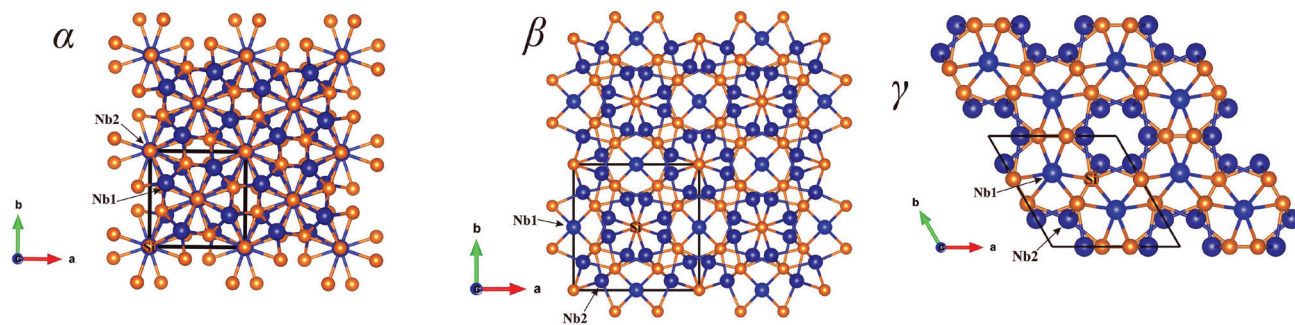
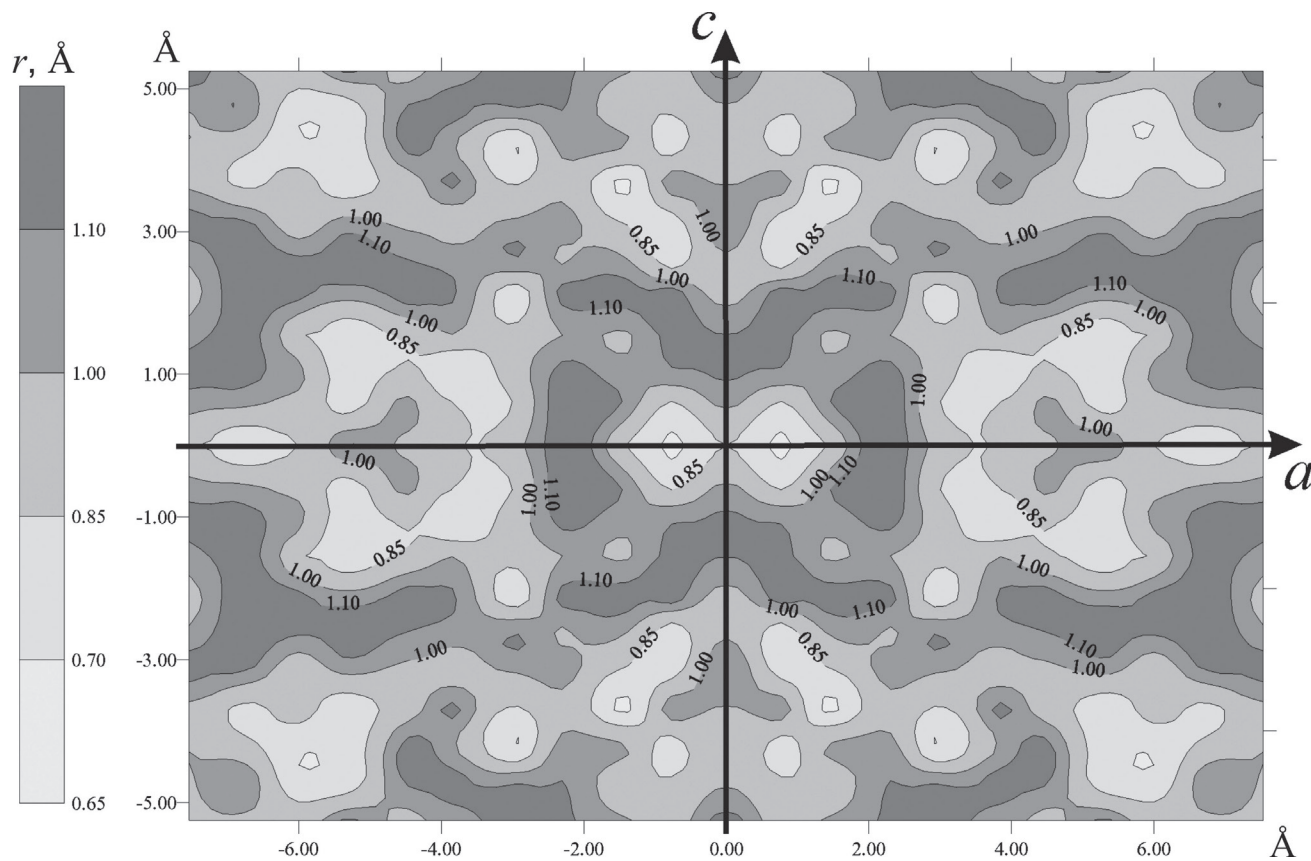
Применение компьютерных технологий для кристаллохимического анализа соединений позволяет сделать вывод о возможности внедрения атомов бора, углерода, азота и кислорода для каждой из модификаций Nb₅Si₃, упростить экспериментальную задачу поиска оптимальной структурной модификации, основанную на анализе многочисленных экспериментальных данных. В настоящей работе проведен геометрический анализ пустот на предмет нахождения наиболее вероятных позиций атомов внедрения O, N, C и B для трех структурных модификаций Nb₅Si₃ (табл.1, рис.1).

Таблица 1. Исследуемые полиморфные модификации Nb₅Si₃

Модификация, пространственная группа симметрии	Параметры элементарной ячейки, Å	Структурный тип
α , I4/mcm [Aronsson,1955]	$a = 6.570$ $c = 11.884$	Cr ₅ B ₃
β , I4/mcm [Кочержинский и др., 1980]	$a = 10.0180$ $c = 5.0720$	Mo ₅ Si ₃
γ , P6 ₃ /mcm [Schachner et al., 1954]	$a = 7.5360$ $c = 5.2490$	Mn ₅ Si ₃

Интерес к этому связан с тем, что прочностные свойства композиционных материалов в значительной мере определяются именно армирующей фазой: ее кратковременными и длительными прочностными свойствами, объемной долей, модулем упругости, связью между матрицей и армирующей фазой. Растворимость углерода в низкотемпературной модификации α -Nb₅Si₃ меньше 0.5 ат.%, по данным Е.М. Савицкого [Кочержинский и др., 1980]. При содержании углерода 0.5–4.0 ат.% стабилизируется высокотемпературная β -модификация. Гексагональная γ -фаза гомогенна при содержании углерода 4–6 ат.%. [Савицкий и др., 1981]. Для решения данной задачи была создана программа для геометрического анализа пустот в структурах соединений. На рис.2 визуализированы результаты анализа пустот для гексагональной модификации Nb₅Si₃ с пространственной группой P6₃/mcm, которая является структурным аналогом мавляновита [Yusupov et al., 2009], в структуре которого Mn1 и Mn2 располагаются в октаэдрах кремния разной степени искажения, формируя шестичленные кольца и образуя пустой канал вдоль оси c структуры. Для расчетов использовались атомные радиусы Nb и Si 1.45 и 1.1 Å соответственно. Из рис. 2 видно, что вдоль оси c в канале структуры находятся наиболее вероятные позиции для вхождения атомов C ($r = 0.7 \text{ \AA}$), N ($r = 0.65 \text{ \AA}$), O ($r = 0.6 \text{ \AA}$) и B ($r = 0.85 \text{ \AA}$). Так, от точки с координатами 0,0,0 было найдено шесть кратчайших расстояний до ближайших атомов Nb (октаэдр), равных 0.85 Å, что соответствует атомному радиусу атома B. Таким образом, обнаруженный кристаллохимическим анализом настоящий канал структуры является удобным путем для диффузии примесных атомов. На основании данных геометрического анализа проведено моделирование энергетики вхождения атомов углерода в Nb₅Si₃ с целью уточнения наиболее энергетически выгодных позиций для вхождения атомов C, N и B. В дальнейшем планируется перейти к теоретической оценке и сравнению количества возможных примесей C, N и B в α , β и γ модификациях Nb₅Si₃.

**Работа выполнена при поддержке грантов
РФФИ № 15-05-04575 и № 15-05-06742.**

Рис. 1. Исследуемые модификации Nb_5Si_3 Рис. 2. Распределение расстояний в пустотах для гексагональной модификации $P6_3/mcm \text{Nb}_5\text{Si}_3$ (сечение в плоскости xz)

ЛИТЕРАТУРА

1. Кочержинский Ю. А., Юпко Л. М., Шишкин Е. А. Диаграмма состояния Nb-Si // *Металлы*. 1980. № 1. С. 206–210.
2. Савицкий Е. М., Ефимов Ю. В., Бодак О. И., Харченко О. И., Мясникова Е. А. Система ниобий-кремний-углерод // *Неорганические материалы*. 1981. Т. 17. № 12. С. 2207–2210.
3. Aronsson B. The crystal structure of Mo_5Si_3 and W_5Si_3 // *Acta Chemica Scandinavica*. 1955. Vol. 9. P. 1107–1110.
4. Schachner H., Cerwenka E., Nowotny H. N. Higt-Temperature Behavior of MoS_2 and Mo_5Si_3 // *Monatshefte fuer Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*. 1954. Vol. 85. P. 245–245.
5. Yusupov R. G., Stanley C. J., Welch M. D., Spratt J., Cressey G., Rumsey M. S., Seltmann R., Igamberdiev E. Mavlyanovite, Mn_5Si_3 : a new mineral species from a lamproite diatreme, Chatkal Rige, Uzbekistan // *Mineralogical Magazine*. 2009. Vol. 73. P. 43–50.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРИРОДНЫХ АЛЕКСАНДРИТОВ И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ

М. А. Лаврухина¹, А. Г. Николаев¹, М. П. Попов^{2,3}

¹ Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, anatoij-nikolaev@yandex.ru

² Уральский государственный горный университет, г. Екатеринбург, popovml@yandex.ru

³ Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург

Цель данной работы – выявление кристаллохимических особенностей и природы окраски природных александритов и их синтетических аналогов. Для проведения исследований были взяты образцы александритов из слюдитов и пегматитов Уральских изумрудных копей, а также их синтетические аналоги, выращенные раствор-расплавным методом.

К драгоценным камням I порядка относится редкая хромсодержащая разновидность хризоберилла – александрит. Лучшими александритами считаются уральские (Уральские изумрудны копи), также ювелирный материал встречается на месторождениях Бразилии, Танзании, Мадагаскара, Индии, Шри-Ланки.

Исследования проводились методом оптической абсорбционной спектроскопии. Оптические спектры поглощения записывались на стандартизованном спектрофотометре МСФУ-К. Регистрация оптических спектров поглощения производилась в интервале длин волн 400–800 нм, с шагом 1 нм. Для объективного измерения и описания окраски александритов была использована методика расчета координат цветности по международной колориметрической системе XYZ. Все колориметрические результаты по интерпретации оптических спектров поглощения минералов были вынесены на стандартный цветовой треугольник международной комиссии по освещению (МКО – 1931). Колориметрические параметры исследуемых минералов (x , y , z – коэффициенты цветности, λ – длина волны, ρ – плотность, L – яркость основного цветового тона) рассчитывались с использованием специализированной программы «Спектр». Все экспериментальные исследования проводились при комнатной температуре.

Хризоберилл (BeAl_2O_4) кристаллизуется в ромбической сингонии (точечная группа $D2h$, mmm , пространственная группа $Pbnm$), параметры элементарной ячейки: $a = 4.424 \text{ \AA}$, $b = 9.393 \text{ \AA}$, $c = 5.473 \text{ \AA}$. Структура представлена двумя типами октаэдров AlO_6 со средним межатомным расстоянием $\text{Al}_{M1} - \text{O} = 0,189 \text{ нм}$; $\text{Al}_{M2} - \text{O} = 0,194 \text{ нм}$. Al-октаэдры связаны общими ребрами в зигзагообразные цепочки, которые соединяются вместе тетраэдрами BeO_4 с межатомным расстоянием $\text{Be} - \text{O} = 0,163 \text{ нм}$; $\text{O} - \text{O} = 0,25 \text{ нм}$ (для общих ребер многогранников), $\text{O} - \text{O} = 0,274 \text{ нм}$ [Минералы, 1972; Платонов, 1984].

В оптических спектрах поглощения александритов наблюдается интенсивное поглощение в ультрафиолетовом диапазоне длин волн, связанное с пере-

носом заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$. В видимом диапазоне проявляются две полосы поглощения, характерные для спектров Cr^{3+} -соединений и минералов. Длинноволновая полоса поглощения 578–602 нм связана с электронным переходом ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$, а коротковолновая полоса поглощения 418–428 нм – с переходом ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ [Платонов, 1976]. Конфигурация спектров поглощения и значение энергии полос поглощения позволяют приписать наблюдаемые полосы электронным переходам в ионах Cr^{3+} , которые изоморфно замещают ионы Al^{3+} в октаэдрических позициях структуры хризоберилла.

В природных образцах александритов в районе 438–443 нм наблюдается узкая полоса поглощения малой интенсивности, связанная со спин-запрещенным электронным переходом ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{1g}$, ${}^4\text{E}_g$ (${}^4\text{T}_{2g}$) в ионах Fe^{3+} , которые занимают позиции Al в структуре хризоберилла. В синтетических образцах данная полоса поглощения отсутствует.

По результатам интерпретации оптических спектров поглощения александритов был проведен расчет координат цветности по международной колориметрической системе МКО – 1931. Расчеты были произведены для источника света А «лампа накаливания» и для источника D65 «солнечный свет». Доминирующая длина волны основного цветового тона природных и синтетических александритов при источнике А составила $\lambda = 500,8\text{--}596,8 \text{ нм}$, а величина насыщенности основного цветового тона изменялась в пределах 6,85–40,15 %. Длина волны основного цветового тона при источнике D65 составила $\lambda = 503,7\text{--}572,7 \text{ нм}$, а величина насыщенности основного цветового тона изменялась в пределах 2,68–45,26 %.

В данной работе с помощью методов оптической спектроскопии была выявлена природа окраски природных александритов и их синтетических аналогов, были рассчитаны для них основные колориметрические параметры цветового реверса. При увеличении относительного содержания ионов Cr^{3+} происходит увеличение насыщенности основного цветового тона александритов и происходит усиление параметров реверса. Александриты, взятые из пегматитовых жил, содержат самые минимальные по интенсивности полосы поглощения хрома, и в связи с этим их можно отнести к хризобериллам, а образцы, содержащие максимальные по интенсивности полосы хрома, располагаются в слюдитах.

В природных александритах была выявлена полоса поглощения в районе 438–443 нм связанная с ио-

нами Fe^{3+} , а в синтетических аналогах такая полоса поглощения отсутствует. Данные результаты могут быть использованы в идентификации природных александритов и их синтетических аналогов, изготовленных раствор-расплавным методом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Минералы : справ. М. : Наука, 1967. Т. 2. Вып. 3. С. 118–126.
2. Платонов А. Н. Природа окраска минералов. Киев : Наукова думка, 1976. 264 с.
3. Платонов А. Н., Таран М. Н., Балицкий В. С. Природа окраски самоцветов. М. : Недра, 1984. 196 с.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОСФИДОВ ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ, ОБРАЗОВАННЫХ В ЗЕМНЫХ И ВНЕЗЕМНЫХ УСЛОВИЯХ

М. Ю. Ларионов¹, В. Э. Сапегин¹, В. И. Гроховский¹, П. С. Минюк²

¹Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, lmur2000@rambler.ru

²Северо-Восточный комплексный научно-исследовательский институт ДВО РАН, г. Магадан, minyuk@neisri.ru

Существует гипотеза, что первая жизнь на земле появилась в виде биомолекул. Однако синтез РНК и других органофосфатов в ранних земных условиях был затруднителен, поскольку фосфаты (в которых содержится основная доля фосфора) являются относительно нерастворимыми и слабоактивными [Pasek, 2013]. Однако в ходе активной бомбардировки Земли метеоритами обеспечивалось прибытие активного фосфора в виде минерала шрейберзита $(\text{Fe,Ni})_3\text{P}$ [Reed, 1969]. Шрейберзит в воде вступает в реакцию и происходит высвобождение фосфора в виде фосфитов, которые затем могут быть включены в пребиотические молекулы. Кроме метеоритов фосфиды на Земле находили также в вулканическом самород-

ном железе и горных породах [Lofquist, 1941; Britvin, 2015], а совсем недавно фосфиды были обнаружены в фульгурите (стеклянная трубка, образовавшаяся в результате удара молнии) [Минюк, 2013]. В данной работе были изучены фосфиды железа из метеорита Сихотэ-Алинь и фульгурита Колымский.

В метеорите Сихотэ-Алинь фосфиды встречаются в виде двух морфологий: массивные кристаллические включения размером до нескольких сантиметров (шрейберзит) и ограненные стержневидные микрокристаллы (рабдиты) длиной порядка 100 мкм и 2–5 мкм в поперечном сечении (рис. 1 а, б). Формирование фосфидов в железных метеоритах происходило в уникальных условиях – медленном охлаждении от температур свыше 1000 °С со скоростью 1–10 °С в миллион лет [Goldstein, 2009]. При этом шрейберзит зарождался при охлаждении пересыщенного твердого раствора $\gamma\text{-Fe}(\text{Ni}, \text{Co})$ от температуры 850 °С, а рабдит в пересыщенном твердом растворе $\alpha\text{-Fe}(\text{Ni}, \text{Co})$ при температуре около 400 °С [Clarke, 1978].

Фосфид железа в фульгурите Колымский был обнаружен при исследовании его стеклянной части, в ней были найдены металлические сферы размером 1–3 мм [Минюк, 2013]. В шлифах этих сфер была выявлена структура, подобная метеоритной: округлые зерна $\alpha\text{-Fe}$ в окружении фосфидной эвтектики ($\alpha\text{-Fe} + \text{фосфид}$) и ограненные кристаллы фосфидов железа внутри зерен $\alpha\text{-Fe}$, по морфологии подобные рабдитам в метеорите Сихотэ-Алинь (рис. 2). Поскольку фосфиды в фульгурите образуются в результате удара молнии, условия, возникающие в момент удара экстремальны: температура до 25000 К, давление свыше 250 Кбар, разряд до 80 Кл, сила тока до 200 КА [Лысюк, 2005].

Сравнительное исследование химического состава фосфидов было выполнено на электронных микроскопах Philips 30-XL и Oxford с приставкой EDS. Анализ кристаллической структуры фосфидов проводился на рентгеновских дифрактометрах STADI-P и Shimadzu XRD-7000 с использованием полнопрофильного анализа по Ритвельду.

На основании проведенного химического анализа можно оценить стехиометрические формулы: для метеоритных фосфидов – $(\text{Fe,Ni})_3\text{P}$ с незначительным содержанием Co, а для фосфидов из фульгурита – Fe_3P с небольшими примесями S (для фосфидной эвтектики) и Ni (для ограненных кристаллов).

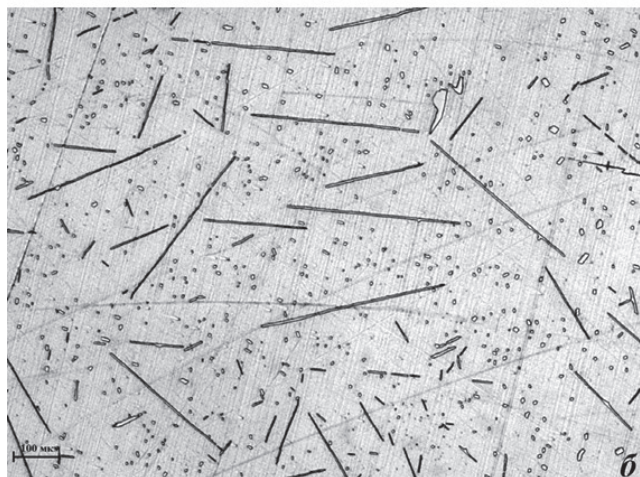
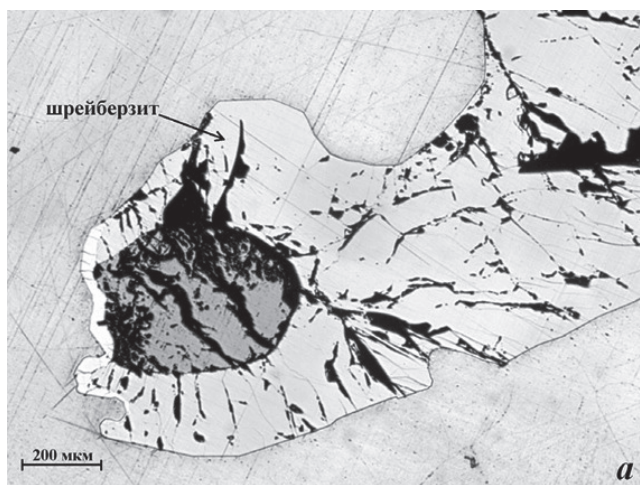


Рис. 1. Крупные включения шрейберзита (а) и микрокристаллы рабдита в метеорите Сихотэ-Алинь (б)

Таблица 1. Результаты химического анализа фосфидов

Фосфиды железа и никеля	Fe, ат.%	Ni, ат.%	Co, ат.%	P, ат.%	S, ат.%
Шрейберзит, среднее по 9 кристаллам	44,0	25,1	0,2	30,7	–
Рабдит, среднее по 11 кристаллам	34,7	32,4	0,2	32,8	–
Фосфидная эвтектика в фульгурите, среднее по 3 зонам	73,1	–	–	26,4	0,5
Ограниченные кристаллы фосфидов в фульгурите, среднее по 6 кристаллам	73,2	0,3	–	26,5	–

Таблица 2. Сравнительный анализ кристаллической структуры фосфидов

Образец	a, Å	c, Å
Шрейберзит из метеорита Сихотэ-Алинь	9,049(8)	4,461(8)
Рабдит из метеорита Сихотэ-Алинь	9,029(3)	4,461(5)
Фосфид из фульгурита Колымский	9,11(3)	4,47(2)

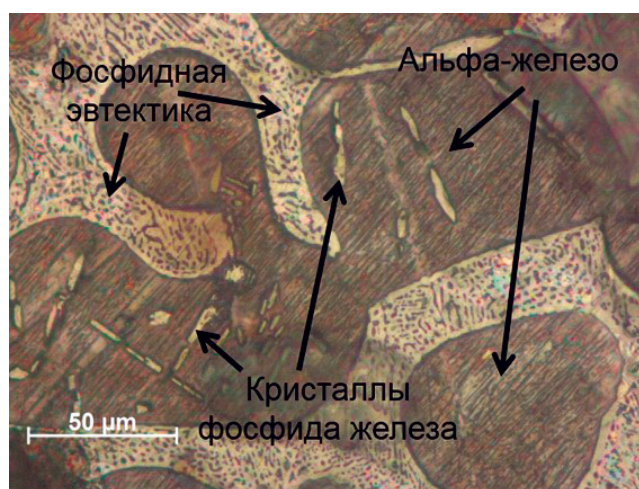
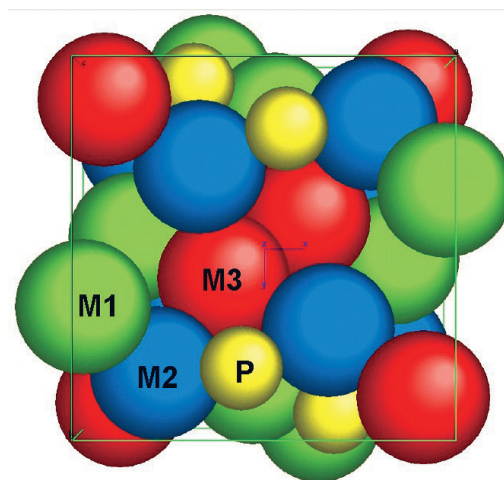


Рис. 2. Микроструктура внутренней области сферической металлической частицы из фульгурита Колымский

Рис. 3. Элементарная ячейка фосфидов ряда Fe_3P-Ni_3P

Все фосфиды имеют тетрагональную кристаллическую структуру I-4, № 82. В элементарной ячейке фосфидов три атома металла расположены по трем кристаллографически неэквивалентным позициям относительно атома P (рис. 3). Размеры элементарных ячеек фосфидов согласуются с данными по ряду Fe_3P-Ni_3P [Skala, 2001].

В результате проведенных исследований была изучена морфология фосфидов и определены их химический состав и кристаллическая структура. По морфологии фосфиды из метеорита Сихотэ-Алинь и фосфиды из фульгурита Колымский имеют существенные сходства: в обоих случаях присутствуют относительно крупные включения шрейберзита или фосфидная эвтектика и ограниченные кристаллы фосфидов в α -Fe. В то же время необходимо заметить, что заметно влияние более высокой скорости охлаждения для фосфидов из фульгурита (меньший размер кристаллов и их ограниченность). По химическому составу в фосфидах земного и внеземного происхождения есть различия – в метеоритных фосфидах в значительном количестве присутствует никель, в то время как в земных фосфидах его не обнаружива-

ется. Тип кристаллической структуры фосфидов из метеорита и фульгурита одинаков, меньший размер элементарных ячеек метеоритных фосфидов объясняется добавлением Ni, имеющего меньший атомный радиус по сравнению с Fe. Исследование фосфидов в сплавах земного и внеземного происхождения поможет лучше понять экстремальные условия их формирования, влияние этих условий на кристаллическую структуру и физические свойства фосфидов, а также расширить представление о зарождении жизни на Земле. В дальнейшем планируется провести сравнительное исследование фосфидов, изученных в данной работе, с фосфидами из вулканического самородного железа и полученных синтетическим путем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лысюк А. Ю. Фульгуриты и их роль в формировании минералогического облика литосферы // Минеральный мир и его структура. Теория минералогии. 2005. С. 51–53.
2. Минюк П. С. и др. Магнетизм минеральных фаз Колымского фульгурита // Сборник материалов

- школы-семинара «Палеомагнетизм и магнетизм горных пород». Казань, 2013. С. 156–162.
3. Britvin N. S. et al. Earth's Phosphides in Levant and insights into the source of Archean prebiotic phosphorus // *Scientific Reports*. 2015. Vol. 5. P. 8355.
 4. Clarke R. S., Goldstein J. I. Jr. Schreibersite growth and its influence on the metallography of coarse-structured iron meteorites // *Smithson. Contrib. Earth Sci.* 1978, Vol. 21.
 5. Goldstein J. I. et al. Iron meteorites: crystallization, thermal history, parent bodies, and origin // *Chemie der Erde. Geochemistry*. 2009. Vol. 69. P. 293–325.
 6. Lofquist H., Benedicks C. Det stora Nordenskioldska järnblocket från Ovifak-mikrostruktur och bildnings-sätt // *Kungl. Svenska Vet.* 1941. Handl. 19.
 7. Pasek A. M. et al. Evidence for reactive reduced phosphorus species in the early Archean ocean // *PNAS*. 2013. Vol. 110. № 25. P. 10089–10094.
 8. Reed S. J. B. Phosphorus in meteoritic Nickel–Iron // *Meteorite Research*. 1969. Vol. 12. P. 749–762.
 9. Skala R., Cisarova I., Drabek M. X-ray diffraction study of minerals in $\text{Fe}_3\text{P-Ni}_3\text{P}$ solid-solution // *Materials Structure*. 2001. Vol. 8 (1a). P. 109–112.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОН-ГРУПП В ОРТОПИРОКСЕНАХ УЛЬТРАМАФИТОВ УРАЛА МЕТОДОМ ИК-ФУРЬЕ-МИКРОСКОПИИ

С. В. Лепеха^{1,2}, Ю. В. Щапова^{1,2}, И. С. Чашухин¹, С. Л. Вотяков¹

¹ Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург

² Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
г. Екатеринбург, Lepexha@igg.uran.ru

Водород-содержащие дефекты в значительной степени определяют содержание «воды» в номинально безводных породообразующих силикатах. Анализ их концентрации в наиболее распространенных силикатных минералах верхней мантии – пироксенах – важен для понимания процессов эволюции мантийного вещества и динамики мантии. Для количественного определения ОН-групп в минералах используют метод инфракрасной (ИК) спектроскопии. Ранее нами отработана ИК-Фурье методика анализа ОН-групп в клинопироксенах ультрамафитов Урала [Лепеха и др., 2013]. Актуально расширение данной методики на новый объект – сосуществующие с клинопироксенами ультрамафитов ортопироксены, отличающиеся существенно меньшими содержаниями «воды».

Цель работы – отработка методики количественного анализа содержания ОН-групп в микрокристаллах ортопироксена методом ИК-Фурье-микроскопии неполяризованного излучения.

Объекты исследования – образцы ортопироксена (энстатита (Mg, Fe, Mn, Al, Cr, Na)(Si, Al, Ti)O₃) из лерцолитов массива Северный Крак (Урал). Образцы представляли собой плоскопараллельные пластинки (12 штук) размером 1–2 мм, смонтированные в шайбу и отполированные с двух сторон до толщины 130 мкм.

Оборудование. Измерения выполняли в неполяризованном излучении на ИК-спектрометре Spectrum One и микроскопе Multi Score в режиме «на прохождение» с разрешением 4 см⁻¹ в диапазоне 2500–4000 см⁻¹; диаметр области измерения составлял 50 мкм; анализ проводили в трех точках каждого образца. Контроль ориентировки образцов выполняли на растровом электронном микроскопе JSM-6390LV, Jeol, с приставкой EBSD NordlysNano, Oxford Instrument (ускоряющее напряжение 25 кВ, ток зонда 85 μА, рабочее расстояние 16 мм, напыление углеродом с толщиной слоя 10 нм).

Методика и результаты анализа. Для анализа содержания ОН-групп в анизотропных кристаллах обычно используют ориентированные в соответствии с направлением оптических осей образцы в виде плоскопараллельных пластинок; измерения поглощения проводят в поляризованном излучении; содержания ОН-групп оценивают по интегральным величинам поглощения в направлениях, параллельных трем главным осям кристалла с учетом имеющихся

в литературе калибровок (см., например, обзоры [Rossmann, 2006; Skogby, 2006]). Однако для мелкокристаллических и (или) локально неоднородных образцов использование такой техники затруднительно или невозможно; в этих случаях количественный анализ ОН-групп возможен на основе спектрометрии неполяризованного излучения путем статистической обработки данных поглощения значительного количества проб каждого образца, ориентированных случайным образом относительно оптических осей [Sambridge et al., 2008; Kovacs et al., 2008; Withers, 2010]; данный подход использован нами [Лепеха и др., 2013] применительно к клинопироксенам. В настоящей работе для повышения корректности метода проводили контроль случайного распределения ориентировок образцов на основе анализа картин дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD). Для определения и корректного вычитания фоновой линии был проведен отжиг образца при температуре 1000 °С в течение 8 ч; фоновая линия аппроксимирована полиномом второго порядка.

Типичный ИК-спектр ортопироксена приведен на рис. 1. Все спектры после вычитания фона (рис. 1а) были разложены на гауссовы компоненты (рис. 1б). Выявлены три узкие характеристические полосы поглощения в области волновых чисел: 3410–3420 см⁻¹, 3510–3520 см⁻¹ и 3560–3570 см⁻¹, положение которых согласуется с литературными данными [Beran, Libowitzky, 2003]. Полосы с волновыми числами свыше 3600 см⁻¹ принадлежат, вероятно, микровключениям водных минералов серпентиновой группы [Balan et al., 2002] и присутствуют не во всех спектрах. Пики поглощения в области 3200 см⁻¹ в литературных источниках не отмечались, но в нашем образце они встречаются повсеместно и после отжига образца исчезают. Можно предположить, что данная широкая полоса обусловлена наличием молекулярной или адсорбционной «воды» в структуре образца.

EBSD-анализ показал, что условие случайной статистической ориентировки нормали к поверхности образца для 12 пластинок ортопироксена выполняется достаточно хорошо (рис. 2). Это позволяет использовать для расчета содержания ОН-группы C_{OH} соотношение [Sambridge et al., 2008; Kovacs et al., 2008]:

$$C_{OH} = \frac{\sum_{i=1}^n A_i}{n} * k_{pol} * 3 ,$$

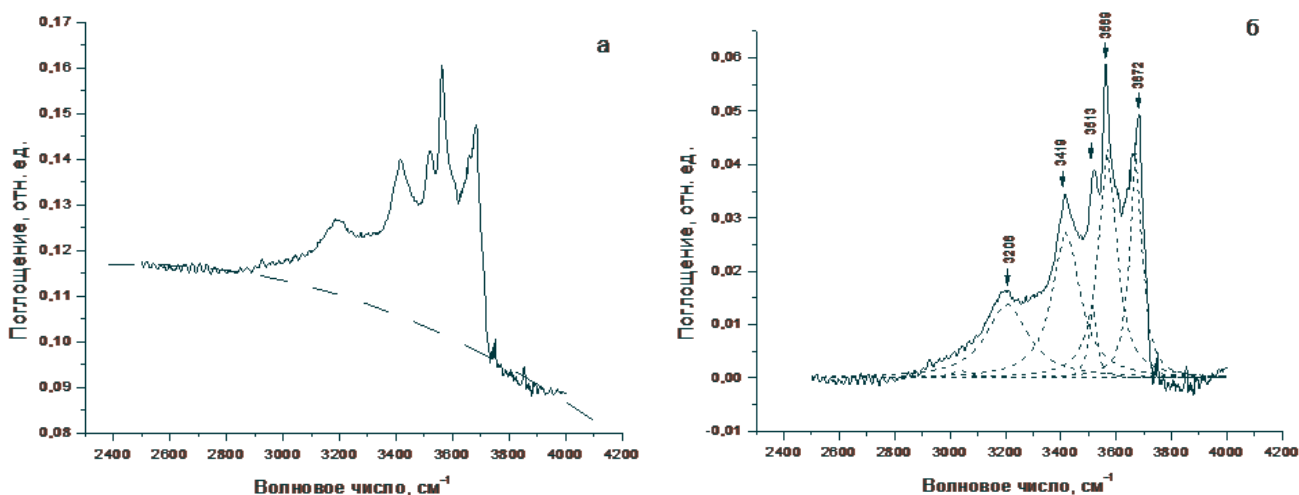


Рис. 1. Типичный ИК-спектр образца с линией фона (а), пример разложения спектра на гауссовы компоненты (б)

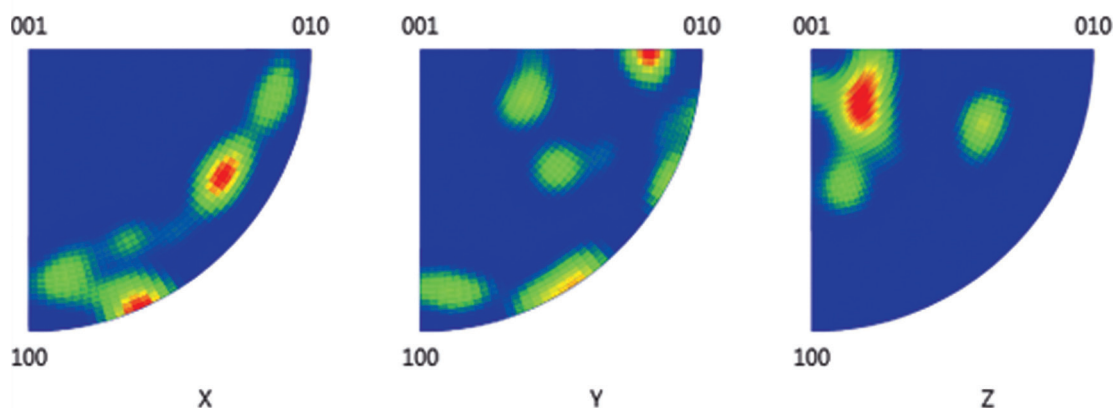


Рис. 2. Обратные полюсные фигуры по данным EBSD для пластинок ортопироксена

где A_i (cm^2) – интегральное неполяризованное поглощение отдельного зерна, нормированное на толщину (рассчитывалось только для характеристических пиков ОН-групп), $k_{\text{пол}}$ – интегральный специфический коэффициент поглощения, полученный для поляризованного излучения (для ортопироксена $0.0674 \text{ ppm} \cdot \text{cm}^2$ [Bell et al., 1995]), n – число зерен, в которых производится анализ. Рассчитанное содержание ОН-групп составило 122 ppm. Стандартное отклонение содержания, рассчитанное по 20 параллельным измерениям на 1 образце, $\sigma = 12 \text{ ppm}$.

Вывод. Отработана методика определения содержания ОН-групп в мелкокристаллических ортопироксенах из ультрамафитов Урала на основе ИК-Фурье-микроспектрометрии неполяризованного излучения и статистической обработки данных поглощения значительного количества проб каждого образца, ориентированных случайным образом относительно оптических осей, с контролем ориентировок методом дифракции обратно рассеянных электронов.

Работа выполнена в Центре коллективного пользования «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН

*при финансовой поддержке РФФ
(соглашение № 16-17-10283 от 24 мая 2016 г.).*

ЛИТЕРАТУРА

1. Лепеха С. В., Шапова Ю. В., Чашухин И. С. Отработка методики количественного анализа содержания ОН-групп в клинопироксенах ультрамафитов Урала на основе данных ИК-спектроскопии // Минералы: строение, свойства, методы исследования : материалы V Всерос. молодежной науч. конф. Екатеринбург : Изд-во УрО РАН, 2013. С. 112–113.
2. Bell D. R., Ihinger P. D., Rossman G. R. Quantitative analysis of trace OH in garnet and pyroxenes // American Mineralogist. 1995. Vol. 80. P. 465–474.
3. Beran A., Libowitzky E. IR spectroscopic characterization of OH defects in mineral phases // Phase Transitions. 2003. Vol. 76. № 1–2. P. 1–15.
4. Kovacs I., Hermann J., Gerald J. F., Sambridge M., Horvath G. Quantitative absorbance spectroscopy with unpolarized light. Part 2. Experimental evaluation and development of a protocol for quantitative

- analysis of mineral IR spectra // *American Mineralogist*. 2008. Vol. 93. P. 765–778.
5. Rossman G. R. Analytical Methods for Measuring Water in Nominally Anhydrous Minerals // *Water in Nominally Anhydrous Minerals* (eds. H. Keppler, J. R. Smyth). *Rev. Miner. Geochem.* 2006. Vol. 62. P. 1–28.
 6. Sambridge M., Gerald J. F., Kovác S. I., O'Neill H. S. C., Hermann J. Quantitative absorbance spectroscopy with unpolarized light. Part I. Physical and mathematical development // *American Mineralogist*. 2008. Vol. 93. P. 751–764.
 7. Skogby H. Water in Natural Mantle Minerals: Pyroxenes // *Water in Nominally Anhydrous Minerals* (eds. H. Keppler, J. R. Smyth). *Rev. Miner. Geochem.* 2006. Vol. 62. P. 155–167.
 8. Withers A. S. On the use of unpolarized infrared spectroscopy for quantitative analysis of absorbing species in birefringent crystals // *American Mineralogist*. 2010. Vol. 98. P. 689–697.

ХРОМИТ, ГЕРЦИНИТ И ИЛЬМЕНИТ В ФРАГМЕНТЕ МЕТЕОРИТА ЧЕЛЯБИНСК LL5: ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ, РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ И МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

А. А. Максимова, А. В. Чукин, В. И. Гроховский, В. А. Семенкин, М. И. Оштрах

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
г. Екатеринбург, alia55@bk.ru

Исследования метеорита Челябинск LL5 [см., например: Galimov, 2013; Oshtrakh, 2013; Bezaeva, 2014; Kohout, 2014; Oshtrakh, 2014; Maksimova, 2014; Maksimova, 2016a, b, c] показали, что основными железосодержащими минералами являются оливин ($\text{Fe, Mg}_2\text{SiO}_4$), ортопироксен ($\text{Fe, Mg}\text{SiO}_3$), клинопироксен ($\text{Fe, Mg, Ca}\text{SiO}_3$), троилит FeS и металлические частицы Fe-Ni-Co . Однако в обычных хондритах могут присутствовать в небольших количествах другие минеральные фазы. В настоящей работе представлены результаты изучения фрагмента метеорита Челябинск LL5 со смешанной литологией и выявления в нем хромита FeCr_2O_4 , герцинита FeAl_2O_4 и ильменита FeTiO_3 методами оптической и электронной сканирующей микроскопии (SEM) с энергодисперсионной спектроскопией (EDS), рентгеновской дифракции (XRD) и мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением.

Образец фрагмента обычного хондрита Челябинск LL5 № 2a со смешанной литологией был подготовлен для исследования различными методами. Для этого поверхность распиленного фрагмента метеорита была отшлифована и отполирована для проведения анализа с помощью оптического микроскопа Axiovert 40 MAT (Carl Zeiss) и сканирующего электронного микроскопа AMRAY 1830 с приставкой для энергодисперсионной спектроскопии EDAX PV9800. После этого с поверхности шлифа был спилен тонкий слой вещества в форме порошка для исследования методами XRD (на дифрактометре XRD-7000, Shimadzu) и мессбауэровской спектроскопии (на мессбауэровском спектрометрическом комплексе с высоким скоростным разрешением).

Результаты изучения фрагмента № 2a метеорита Челябинск LL5 методами металлографии и SEM с EDS продемонстрировали наличие включений троилита и зерен сплава Fe-Ni-Co ($\alpha\text{-Fe(Ni, Co)}$ и $\gamma\text{-Fe(Ni, Co)}$ фазы), расположенных в силикатной матрице. Также обнаружены включения хромита размерами от ~20 до ~150 мкм, встречающиеся в виде индивидуальных или связанных с частицами троилита и зерен металла. В частицах хромита выявлено содержание ~3.5 ат.% алюминия, что указывает на присутствие минерала герцинита FeAl_2O_4 или шпинели $\text{Fe(Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$. Кроме того, обнаружено наличие включений ильменита, присутствующих в виде примыкающих к частицам металлического сплава и троилита или отдельно расположенных агломератов размерами до ~400 мкм. Обработка рентгеновской дифрактограм-

мы по методу Ритвельда показала наличие следующих минералов: оливин (~55.9 ат.%), ортопироксен (~25.8 ат.%), анортит (~6.1 ат.%), клинопироксен (~5.9 ат.%), троилит (~3.7 ат.%), α -фаза (~1.0 ат.%), γ -фаза (~0.7 ат.%), а также хромит (~0.6 ат.%), герцинит (~0.3 ат.%) и ильменит (~0.1 ат.%). Мессбауэровский спектр исследуемого фрагмента метеорита Челябинск LL5, измеренный при комнатной температуре, показан на рис. 1. При аппроксимации мессбауэровского спектра фрагмента № 2a метеорита Челябинск LL5 со смешанной литологией использовался новый подход, подробно описанный в работах [Maksimova, 2016a, b, c]. Новый способ аппроксимации мессбауэровских спектров обычных хондритов позволил в исследуемом фрагменте метеорита Челябинск LL5 выявить 13 компонент. Магнитные секстеты 1 и 2 были связаны с $\alpha\text{-Fe(Ni, Co)}$ и $\gamma\text{-Fe(Ni, Co)}$ фазами, соответственно, в то время как компонента 3 была соотнесена с троилитом. Пары квадрупольных дублетов 4 и 5, 6 и 7, 8 и 9 были связаны с двумя кристаллографически неэквивалентными позициями M1 и M2 в оливине, ортопироксене и клинопироксене соответственно. Параметры сверхтонкой структуры компонент 10, 11 и 12 оказались близки к аналогичным параметрам, соответствующим герциниту, ильмениту и хромиту соответственно [Osborne, 1981; Saensunon, 2008]. Параманитный синглет 13 был связан с $\gamma\text{-Fe(Ni, Co)}$ фазой в парамагнитном состоянии (концентрация Ni в диапазоне 29–33 ат.%) [Baldokhin, 1999].

В результате исследования фрагмента метеорита Челябинск LL5 со смешанной литологией методами SEM с EDS, XRD и мессбауэровской спектроскопии с высоким скоростным разрешением выявлены не только основные железосодержащие минералы (оливин, ортопироксен, клинопироксен, троилит) и металлические фазы $\alpha\text{-Fe(Ni, Co)}$ и $\gamma\text{-Fe(Ni, Co)}$, а также хромит, герцинит и ильменит.

Авторы выражают благодарность Z. Vendő за проведение анализа методом сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионной спектроскопией (Eötvös Loránd University, Budapest, Hungary).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (тема № 2085) и постановления № 211 Правительства РФ, контракт № 02.A03.21.0006. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-32-00151 мол_а.

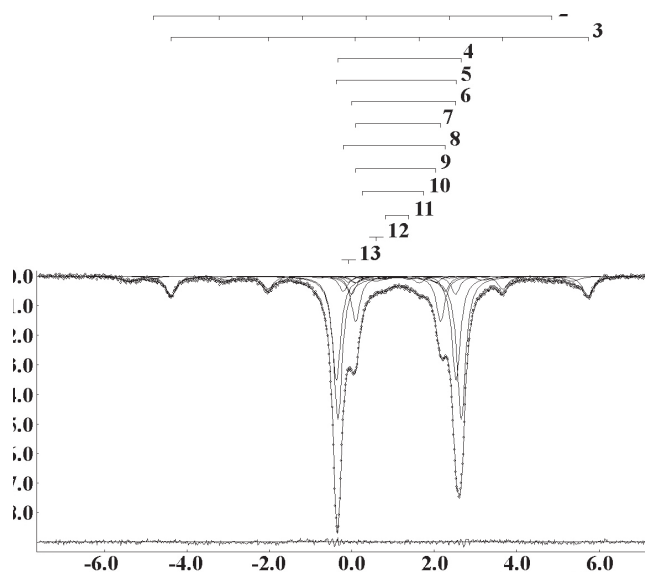


Рис. 1. Мессбауэровский спектр фрагмента № 2а метеорита Челябинск LL5 со смешанной литологией, измеренный при температуре 295 К с высоким скоростным разрешением

ЛИТЕРАТУРА

- Baldokhin Yu. V., Tcherdyntsev V. V., Kaloshkin S. D., Kochetov G. A., Pustov Yu. A. Transformations and fine magnetic structure of mechanically alloyed Fe–Ni alloys // *J. Mag. Mater.* 1999. Vol. 203. P. 313–315.
- Bezaeva N. S., Badyukov D. D., Nazarov M. A., Rochette P., Feinberg J. M., Markov G. P., Borschneck D., Demory F., Gattacocca J., Borisovskiy S. E., Skripnik A. Ya. Magnetic properties of the LL5 ordinary chondrite Chelyabinsk (fall of February 15, 2013) // *Meteorit. Planet. Sci.* 2014. Vol. 49. P. 958–977.
- 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 // *Geochem. Int.* 2013. Vol. 51. P. 522–539.
- Kohout T., Gritsevich M., Grokhovsky V. I., Yakovlev G. A., Haloda J., Halodova P., Michallik R. M., Penttilä A., Muinonen K. Mineralogy, reflectance spectra, and physical properties of the Chelyabinsk LL5 chondrite – Insight into shock-induced changes in asteroid regoliths // *Icarus*. 2014. Vol. 228. P. 78–85.
- Maksimova A. A., Klencsár Z., Oshtrakh M. I., Petrova E. V., Grokhovsky V. I., Kuzmann E., Homonay 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.* 2016a. Vol. 237. P. 33.
- 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. Migliorini, Melville, N. Y., 2014. Vol. 1622. P. 24–29.
- Maksimova A. A., Oshtrakh M. I., Petrova E. V., Grokhovsky V. I., Semionkin V. A. Comparison of iron-bearing minerals in ordinary chondrites from H, L and LL groups using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution // *Spectrochim. Acta, Part A: Molec. and Biomolec. Spectroscopy*. 2016b (in press).
- 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. Migliorini, Melville, N. Y., 2016c (accepted for publication).
- Osborne M. D., Fleet M. E., Bancroft G. M. Fe²⁺ – Fe³⁺ Ordering in chromite and Cr-bearing spinels // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1981. Vol. 77. P. 251–255.
- Oshtrakh M. I., Grokhovsky V. I., Petrova E. V., and Semionkin V. A. The first results of Mössbauer study of Chelyabinsk LL5 meteorite fragment // *Meteor. Planet. Sci.* 2013. Vol. 48. P. A274.
- Oshtrakh M. I., Maksimova A. A., Klencsár Z., Petrova E. V., Grokhovsky V. I., Kuzmann E., Homonay 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. Vol. 281. P. 63–67.
- 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. Vol. 226. P. 559–564.
- Saensunon B., Stewart G. A., Pax R. A combined ⁵⁷Fe-Mössbauer and X-ray diffraction study of the ilmenite reduction process in a commercial rotary kiln // *Int. J. Miner. Process.* 2008. Vol. 86. P. 26–32.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И НОМЕНКЛАТУРА Pt-Fe МИНЕРАЛОВ ХРОМИТИТОВ КОНДЁРСКОГО, НИЖНЕТАГИЛЬСКОГО И СВЕТЛОБОРСКОГО КЛИНОПИРОКСЕНИТ-ДУНИТОВЫХ МАССИВОВ (РОССИЯ)

К. Н. Малич¹, И. Ю. Баданина¹, В. В. Кнауф², С. Ю. Степанов¹,
А. А. Степашко³, С. М. Туганова⁴, В. В. Хиллер¹

¹ Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, dunite@yandex.ru

² ЗАО «НАТИ», г. Санкт-Петербург, natires@natires.com

³ Институт тектоники и геофизики ДВО РАН, г. Хабаровск, stepashko@itig.as.khb.ru

⁴ Всероссийский научно-исследовательский геологический институт, г. Санкт-Петербург, dunite2009@rambler.ru

В настоящей работе сопоставлены оригинальные данные по геохимии и минералогии платиноидов хромититов на примере Кондерского, Нижнетагильского и Светлоборского клинопироксенит-дунитовых массивов, с которыми связаны крупные россыпные месторождения платины [Золоев и др., 1999; Малич, 1999; Россыпные месторождения России..., 1987 и др.].

Для минералого-геохимического исследования хромититов и платиноидной минерализации использованы методы, включающие сканирующую электронную микроскопию, микрорентгеноспектральный анализ, изотопное разбавление и масс-спектрометрию с ионизацией в индуктивно-связанной плазме (ID ICP-MS) после разложения хромититов при высоком давлении. Для извлечения аксессуарных МПГ из хромититов использована особая технология минералогических работ (rpm-минералогия), имеющая метрологическое обеспечение и обладающая высокой минералогической чувствительностью.

Хромититы Кондерского и Нижнетагильского массивов обладают умеренными и повышенными концентрациями платиноидов (~0.5 и 1.5–2.7 г/т соответственно). Хромититы Светлоборского массива характеризуются наиболее высокими содержаниями элементов платиновой группы (ЭПГ), которые варьируют от 2.5–5 г/т до 10–40 г/т. Иридиево-платиновая специализация хромититов изученных массивов образует характерный «М-образный» тип распределения хондрит-нормированных содержаний ЭПГ.

подавляющее большинство МПГ хромититов исследуемых массивов образованы Pt-Fe минералами, которые преобладают над другими МПГ (рис. 1). Химический состав Pt-Fe минералов Светлоборского массива (рис. 2а) близок по составу к стехиометрии изоферроплатины (Pt₃Fe), а также соответствует туламиниту (PtFe_{0.5}Cu_{0.5}). Химический состав Pt-Fe минералов Нижнетагильского (рис. 2б) и Кондерского (рис. 2в) массивов близок к стехиометрии Pt₂Fe (где Pt – сумма ат. % ЭПГ; Fe – сумма ат. % железа, меди и никеля), а также соответствует промежуточному члену твердых растворов ряда тетраферроплатина (PtFe) – туламинит (PtFe_{0.5}Cu_{0.5}). Минерал со стехиометрией Pt₂Fe не известен в синтетической системе Pt-Fe [Massalski, 1993]. Однако природные Pt-Fe

твердые растворы с химическим составом, близким к Pt₂Fe, характерны для зональных ультрамафитовых комплексов, офиолитовых массивов и дифференцированных ультрамафит-мафитовых интрузивов [Служеникин, 2000; Cabri et al., 1996; Malitch, Thalhammer, 2002 и др.].

Согласно классификации Л. Кабри и К. Фезера [Cabri, Feather, 1975], в системе Pt-Fe известны четыре Pt-Fe минерала: самородная платина с разупорядоченной гранецентрированной кубической структурой (*fcc*, пространственная группа *Fm3m*) и содержанием платины >80 ат.%; железистая платина с разупорядоченной гранецентрированной кубической структурой (*fcc*, пространственная группа *Fm3m*) и содержанием Fe 20–50 ат.%; изоферроплатина с упорядоченной примитивной кубической структурой (*psc*, пространственная группа *Pm3m*) и содержанием Fe 25–35 ат.%; тетраферроплатина с тетрагональной структурой (пространственная группа *P4/mmm*) и содержанием железа примерно 45–55 ат.%, что соответствует PtFe.

Рентгеноструктурное исследование Pt-Fe твердых растворов Кондерского, Инаглинского, Гулинского и Нижнетагильского массивов [Malitch, Thalhammer, 2002] позволило сделать вывод, что все изученные Pt-Fe минералы, за исключением одного образца тетраферроплатины Нижнетагильского массива, являются железистой платиной, характеризующейся разупорядоченной гранецентрированной кубической структурой (*Fm3m*) и содержанием Fe между 20.52 и 36.16 ат.%. Так как при отсутствии рентгеноструктурных данных Pt-Fe минералы, близкие по составу Pt₃Fe, могут быть как изоферроплатиной, так и железистой платиной, мы используем для них термин «Pt-Fe сплав» или «Pt-Fe твердый раствор». Pt-Fe твердые растворы, близкие по стехиометрии к Pt₂Fe, соответствуют железистой платине.

Наличие включений Os-Ir минералов в Pt-Fe сплавах Кондерского, Нижнетагильского и Светлоборского массивов, а также соотношения фаз равновесия Os-содержащих сплавов, основанные на бинарной системе Os-Ir [Massalski, 1993], определяют их как наиболее высокотемпературные образования в ультрамафитах. В Pt-Fe сплавах Светлоборского массива (рис. 1а, б) диагностирован широкий набор включений

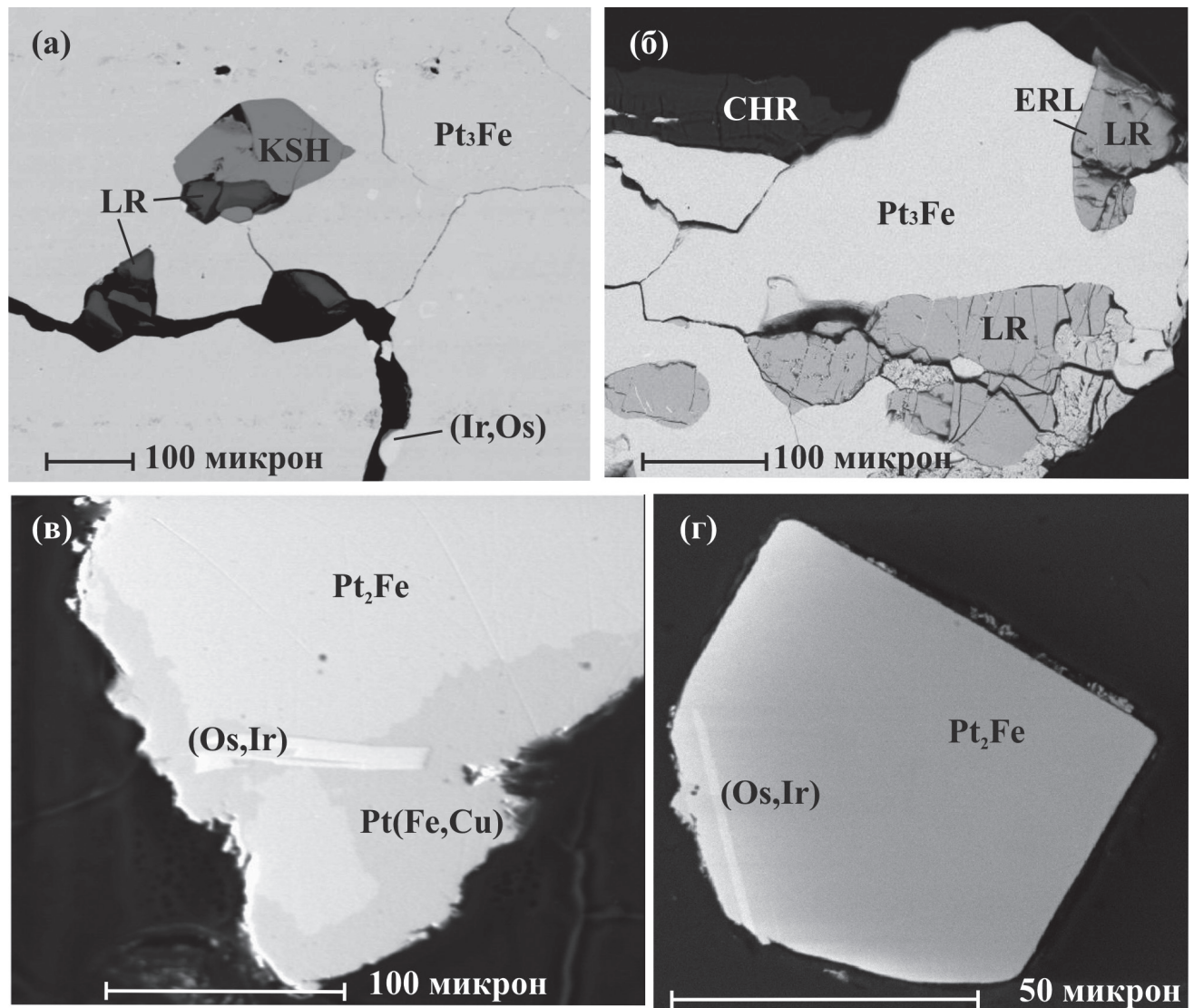


Рис. 1. Особенности внутреннего строения МПГ хромитов Светлоборского (а, б), Нижнетагильского (в) и Кондерского (г) массивов. Pt_3Fe – Pt-Fe минерал состава изоферроплатины, Pt_2Fe – железистая платина, LR – лаурит, KSH – кашинит, ERL – эрликманит, (Ir,Os) – Os-содержащий иридий, (Os,Ir) – Ir-содержащий осмий, Pt(Fe,Cu) – твердый раствор ряда тетраферроплатина – туламинит; CHR – хромшпинелид. Изображения в обратно-рассеянных электронах с вещественным контрастом

ний, представленных Ru-Os сульфидами ряда лаурит-эрликманит (RuS_2 - OsS_2), Ir-Rh сульфидами ряда кашинит-боуит (Ir_2S_3 - Rh_2S_3) и Ir-Rh тиошпинелями ряда купроиридсит ($CuIr_2S_4$) – купородсит ($CuRh_2S_4$), свидетельствующими о высокой активности серы в процессе платиноидного рудообразования.

Таким образом, минеральные ассоциации платиноидов соответствуют выявленному геохимическому особенностям ЭПГ хромитов. Подавляющее большинство МПГ хромитов клинопироксенит-дунитовых массивов представлено Pt-Fe минералами, среди которых доминируют высокотемпературные железистая платина (Pt_2Fe) и, вероятно, изоферроплатина (Pt_3Fe). Наложенный низкотемпературный парагенезис МПГ представлен твердыми растворами ряда тетраферроплатина (PtFe) – туламинит ($PtFe_{0.5}Cu_{0.5}$).

Исследования выполнены при поддержке РФФИ (грант № 16-05-00967-а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Золоев К. К., Волченко Ю. А., Коротеев В. А., Малахов И. А., Мардиросьян А. Н., Хрыпов В. Н. Платинометальное оруденение в геологических комплексах Урала. Екатеринбург : Уральская геологосъемочная экспедиция, 2001. 199 с.
2. Малич К. Н. Платиноиды клинопироксенит-дунитовых массивов Восточной Сибири (геохимия, минералогия, генезис). СПб. : СПб. картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 1999. 296 с.
3. Россыпные месторождения России и других стран СНГ (минералогия, промышленные типы, стратегия развития минерально-сырьевой базы) / под ред. Н. П. Лаверова, Н. Г. Патык-Кара. М. : Научный мир, 1997. 479 с.
4. Служеникин С. Ф. Малосульфидное платиновое оруденение в дифференцированных базит-гипербазитовых интрузивах Норильского района : ав-

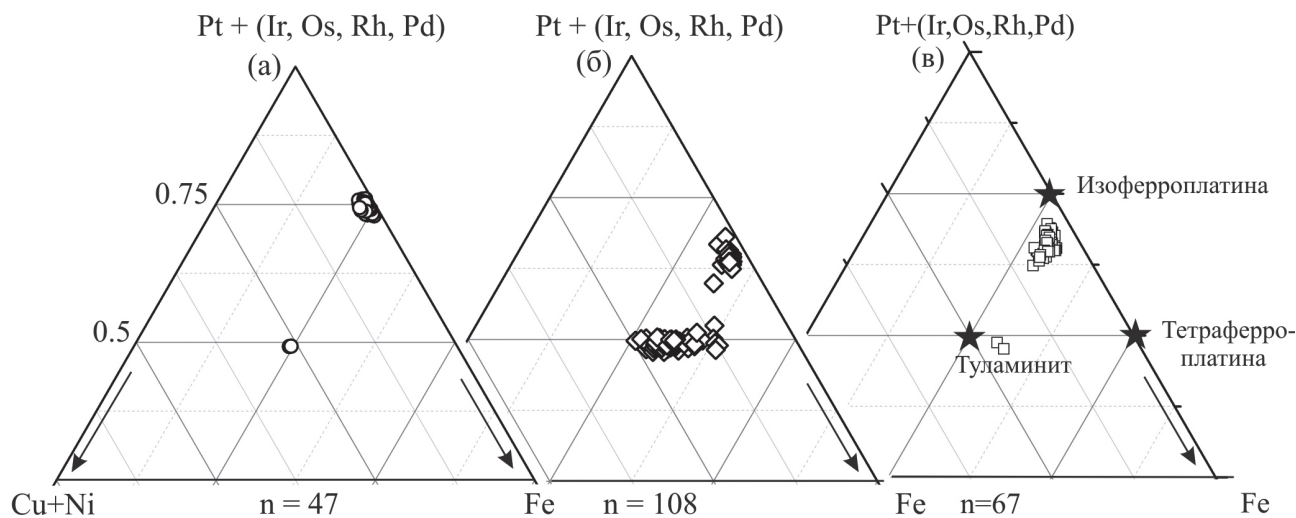


Рис. 2. Химические составы Pt-Fe минералов хромититов Светлоборского (а), Нижнетагильского (б) и Кондерского (в) массивов в координатах Pt+(Ir,Os,Rh,Pd) – Cu+Ni – Fe, ат. %.

Звездочки – минералы системы Pt-Fe: изоферроплатина, тетраферроплатина и туламинит

тореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. М. : ИГЕМ РАН, 2000. 26 с.

5. Cabri L. J., Feather C. E. Platinum-iron alloys: nomenclature based on a study of natural and synthetic alloys // *Canadian Mineralogist*. 1975. Vol. 13. P. 117–126.
6. Cabri L. J., Harris D. C., Weiser T. W. Mineralogy and distribution of platinum-group minerals (PGM) placer deposits of the world // *Exploration and Mining Geology* 1996. Vol. 5. P. 73–167.
7. Malitch K. N., Thalhammer O. A. R. Pt-Fe nuggets derived from clinopyroxenite-dunite massifs, Russia: a structural, compositional and osmium-isotope study // *Canadian Mineralogist*. 2002. Vol. 40. P. 395–418.
8. Massalski T. B. (ed.) *Binary Alloy Phase Diagrams*. Materials Park (Ohio): ASM Intern., 1993. 2224 p.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ Ca- И Mg-ПЕРОВСКИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ АТОМЫ Al, ПРИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ МАНТИИ ЗЕМЛИ

Е. И. Марченко, Н. Н. Ерёмин, А. Ю. Бычков

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, г. Москва,
marchenko-ekaterina@bk.ru

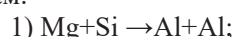
Несмотря на повышенную активность в сфере изучения состава мантии Земли, на сегодня остается много вопросов относительно фазовой стабильности как в минералогии, так и в геохимии глубинных оболочек. В частности, до настоящего времени геохимическая роль Ca в мантии до конца не определена, и существуют противоречивые данные о стабильности высокобарных фаз CaSiO_3 при термодинамических условиях, соответствующих мантии Земли.

Цель настоящего исследования – компьютерное моделирование вхождения атомов Al в структуры Mg- и Ca-перовскитов атомистическими методами и исследование фазовой диаграммы для CaSiO_3 . Расчеты осуществлялись полуэмпирическими методами в программе GULP 4.0 [Gale, 2005] в диапазоне давлений 0–180 ГПа с использованием двух наборов потенциалов межатомного взаимодействия [Урусов, 2012; Redon et al., 2006]. Исследовались три наиболее вероятные модификации CaSiO_3 : кубическая ($Pm\bar{3}m$), тетрагональная ($I4/mcm$) и ромбическая ($Pnma$) (табл. 1).

Проведенные расчеты позволили воспроизвести фазовую диаграмму CaSiO_3 с использованием двух моделей потенциалов межатомного взаимодействия (рис. 1). Следует отметить, что рассчитанные энергии Гиббса для тетрагональной и кубической модификаций различаются менее чем на 1 эВ, что затрудняет

выделение областей стабильности данных модификаций на фазовой диаграмме.

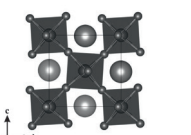
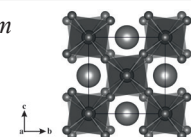
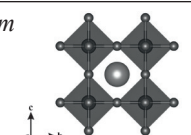
Исследование энергии вхождения Al в структуры исследуемых перовскитов проводилось по двум схемам:



Были рассчитаны энергии изолированных дефектов для CaSiO_3 и MgSiO_3 при различных термодинамических параметрах. Для подтверждения корректности расчетов энергии вхождения атомов Al по методу Мотта – Литтлтона также были проведены расчеты в суперячейках. В методических целях было определено влияние размера суперячейки на значения энергий дефектов. Результаты расчетов показали, что для MgSiO_3 наиболее выгодной является схема 1, а для CaSiO_3 – схема 2. Энергии вхождения примеси Al, рассчитанные методом Мотта – Литтлтона и в суперячейках, неплохо коррелируют между собой и различаются в пределах 1 эВ.

Различие в энергиях вхождения атомов Al в Mg- и Ca-перовскиты составляет 39–40 эВ во всем диапазоне исследуемых давлений, что приводит к резкому предпочтению вхождения Al в MgSiO_3 , чем в CaSiO_3 . В результате была сделана оценка изоморфных емкостей CaSiO_3 и MgSiO_3 по Al при различном давлении.

Таблица 1. Структурные характеристики исследуемых модификаций CaSiO_3 [Caracas et al., 2005]

Пространственная группа симметрии, изображение	Параметры элементарной ячейки, Å	Позиции атомов				
		Атом	Символ Вайкоффа	x	y	z
$Pnma$ 	$a = 5.0083$ $b = 7.0858$ $c = 5.0243$	Ca	4 c	0.5106	0.25	0.0022
		Si	4 a	0	0	0
		O1	8 d	0.2656	0.0214	0.2344
		O2	4 c	0.9983	0.25	0.9584
$I4/mcm$ 	$a = 4.6368$ $c = 6.7240$	Ca	4 b	0	0.5	0.25
		Si	4 c	0	0	0
		O1	4 a	0	0	0.25
		O2	8 h	0.2124	0.7124	0
$Pm\bar{3}m$ 	$a = 3.2221$	Ca	1 b	0.5	0.5	0.5
		Si	1 a	0	0	0
		O	3 d	0.5	0	0

Примечание: светло-серым цветом показаны атомы Ca, темно-серым – октаэдры SiO_6 .

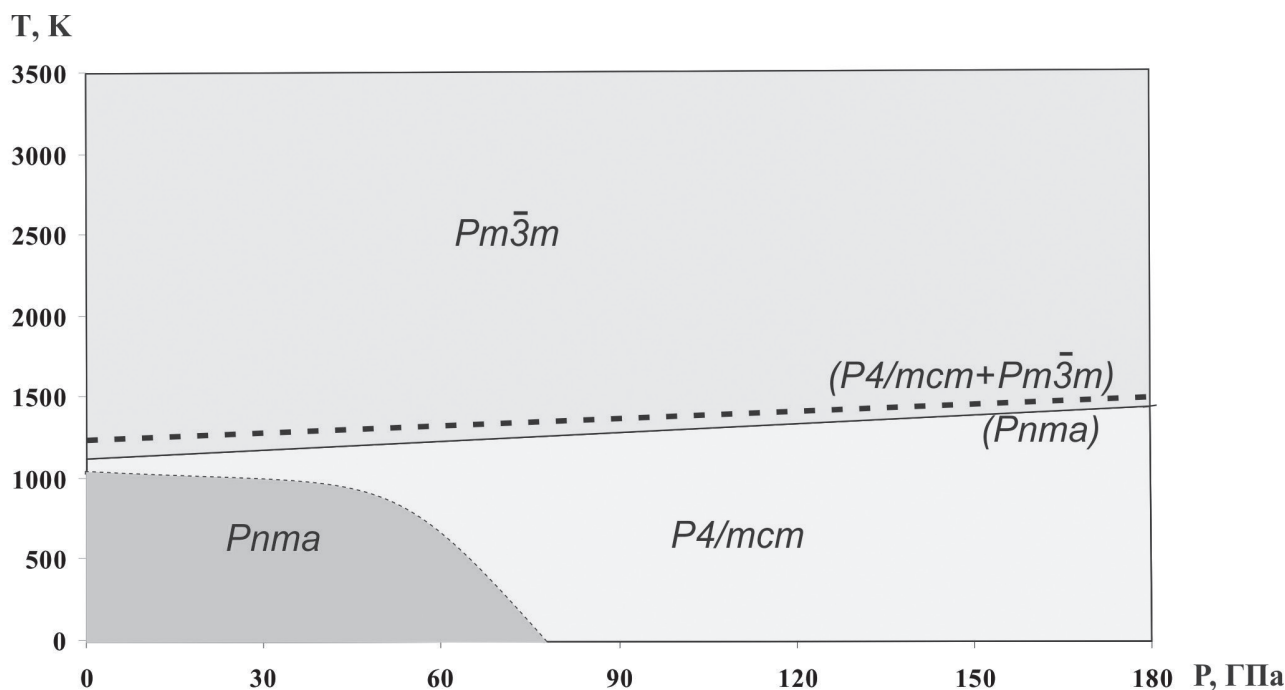


Рис. 1. Фазовая диаграмма для CaSiO₃ по данным атомистического расчета с использованием модели потенциалов [Урусов и Ерёмин, 2012], пунктирной линией показаны результаты моделирования с использованием потенциалов межатомного взаимодействия [Pedone et al., 2006]

Часть компьютерных расчетов осуществлялась на суперкомпьютере МГУ «Ломоносов».

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15-05-04575.

ЛИТЕРАТУРА

1. Урусов В. С., Ерёмин Н. Н. Атомистическое компьютерное моделирование структуры и свойств неорганических кристаллов и минералов, их дефектов и твердых растворов. М. : ГЕОС, 2012. 428 с.
2. Caracas R., Wentzcovitch R. Price G. D., Brodholt J. CaSiO₃ perovskite at lower mantle pressures // Geophysical Research Letters. 2005. Vol. 32.
3. Gale J. D. GULP: capabilities and prospects // Z. Krist. 2005. Vol. 220. P. 552–554.
4. Li L., Weidner D. J., Brodholt J., Alfe D., Price J. D., Caracas R., Wentzcovitch R. Phase stability of CaSiO₃ perovskite at high pressure and temperature: Insights from ab-initio molecular dynamics // Physics of the Earth and Planetary Interiors. 2006. Vol. 155. P. 249–259.
5. Pedone A., Malavasi G., Menziani M. C., Cormack A. N., Segre U. A new self-consistent empirical interatomic potential model for oxides, silicates, and silica-based glasses // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110. P. 11780–11795.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЦИРКОНАХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВОГО РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО МИКРОАНАЛИЗА

А. В. Михеева^{1,2}, Д. А. Замятин^{1,2}

¹ Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург

² Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург

Циркон $ZrSiO_4$ (тетрагональный ортосиликат циркония) – широко распространенный в природе акцессорный минерал. Природные зерна циркона содержат примесные элементы U, Th, редкоземельные элементы (РЗЭ), Nb, Ca, Mg, Mn, Fe, Ti, P, Al, Se, Na и др. Содержание РЗЭ в природных зернах циркона колеблется от единиц до десятков тысяч ppm. Концентрации РЗЭ и их отношение является важнейшей генетической характеристикой циркона. Определению РЗЭ в цирконе методами масс-спектрометрии посвящено множество работ [Soares et al., 2015; Reid et al., 2011; Koreshkova et al., 2014 и др.]. Для точечного анализа концентраций РЗЭ в зернах обычно используют метод лазерной абляции на масс-спектрометрах с индуктивно связанной плазмой (ЛА-ИСП-МС) локальностью 30–50 мкм и погрешностью на уровне единиц и десятков ppm. Применение метода для исследования неоднородного распределения РЗЭ в гетерогенных микрозернах циркона проблематично и сталкивается с рядом проблем: фракционирование элементов, учет матричных эффектов, необратимая потеря материала, измерение сигнала сразу из нескольких зон при микронной зональности. В связи с этим актуально развитие метода рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) для определения РЗЭ в цирконах, позволяющего определять содержания элементов с локальностью 1–3 мкм с минимальным повреждением минерала.

Цель работы – разработка методики количественного определения содержания РЗЭ в цирконах методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа, внедрение методики для исследования природных цирконов.

Оборудование и стандартные образцы. В работе использовался электронно-зондовый микроанализатор Cameca SX 100 с пятью волновыми спектрометрами. Параметры электронного пучка: ускоряющее напряжение – 15 кВ, ток зонда – 200 нА. Стандартные образцы (СО): синтетические алюмосиликатные стекла, легированные РЗЭ: REE1 (Y, Pr, Dy, Er), REE2 (Ce, Eu, Ho, Tm), REE3 (La, Sm, Gd, Yb), REE4 (Nd, Tb, Lu), REEAll, всемирно известные стандарты цирконов MudTank, Plesovice, GJ, 91500; в стандартах REE1-5 содержание РЗЭ находится на уровне 4 % для каждого из РЗЭ.

Результаты. Методика количественного определения содержания РЗЭ в цирконах отработывалась в несколько этапов.

1. В первую очередь были выбраны оптимальные операционные параметры измерений: ускоряющее напряжение 15 кВ, ток зонда 200 нА, положение аналитических и фоновых линий. В качестве аналитических использовались K_{α} , L_{α} и M_{α} линии рентгеновских эмиссионных спектров. Количественный анализ выполнялся по наиболее интенсивным α -линиям возбуждаемых рентгеновских серий.

2. Основная сложность при определении содержания РЗЭ состоит в большом числе наложений аналитических линий РЗЭ друг на друга. Для ее решения на СО регистрировались спектры элементов основного и примесного состава. На основе полученных зависимостей интенсивности спектральной линии от синуса угла Q (брэгговский угол отбора рентгеновского излучения спектрометром) были подобраны оптимальные положения линий и фонов. Когда обойти наложение невозможно, выполнялся учет вклада накладываются линии элемента проведением специальной процедуры [Amli, Griffin, 1975]. Для примера на рис. 1 приведено взаимное перекрывание M -линий Tm, Yb, Er. Измерение фона с двух сторон от аналитических линий Tm M_{α} , Yb M_{α} , Al K_{α} является нецелесообразным ввиду невозможности близкого расположения фоновых линий, и поэтому фон измерялся только с одной стороны. Для указанных линий выполнена процедура учета наложений (overlap process) друг на друга. Подобным образом решалась проблема наложений и для других элементов.

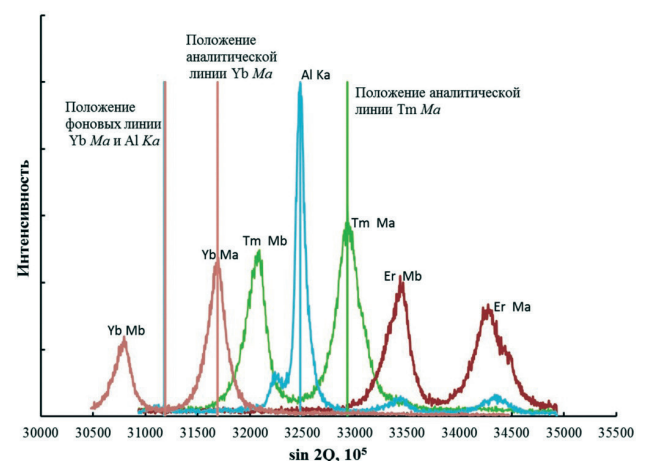


Рис. 1. Перекрывание M -линий Tm, Yb, Er, зарегистрированных на ТАР-кристалле. Вертикальными линиями показано положение максимумов и фонов

Таблица 1. Пределы обнаружения и измеренные содержания РЗЭ в стандартном образце GJ в одной аналитической точке и в серии из 25 точек (ppm)

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
ПО в точке	520	250	160	180	220	530	220
ПО в серии из 25 точек*	190	70	45	50	60	140	55
Содержание РЗЭ [Heinonen, Andersen, 2010]	0.006	14.3	0.029	0.62	1.52	0.95	6.3
	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
ПО в точке	390	240	440	450	500	420	390
ПО в серии из 25 точек*	100	60	120	120	150	110	100
Содержание РЗЭ [Heinonen, Andersen, 2010]	1.81	20	6.5	29	6.8	68.7	11.3

Примечание: * – предел обнаружения по серии точек рассчитывался с использованием суммарной статистики 25 точек.

3. На основании полученных данных была создана калибровочная сборка. Измерение элементов выполнялось на пяти волновых спектрометрах с кристалл-анализаторами TAP, LLIF, LIF, LPET, PET. Распределение линий элементов по кристалл-анализаторам проводилось так, чтоб время измерения на каждом из спектрометров было примерно одинаковым, времена измерения элементов подбирались таким образом, чтоб пределы обнаружения (ПО) РЗЭ имели близкие значения, линии располагались в порядке увеличения или уменьшения численного значения положения аналитической линии для сокращения времени на поворот спектрометра.

Исследованы содержания РЗЭ в крупных стандартах цирконов MudTank, Plesovice, GJ, 91500. Для РЗЭ достигнуты ПО (ppm), представленные в табл. 1. В цирконе GJ средние по 25 точкам содержания РЗ элементов La-Lu находятся ниже пределов обнаружения.

Работа выполнена в Центре коллективного пользования «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН при финансовой поддержке РФФ № 16-17-10283 (соглашение от 24 мая 2016 г.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Soares C. J., Mertz-Kraus R., Stockli D. F., Zack T. Characterisation of apatites as potential uranium reference materials for fission-track dating by LA-ICP-MS // *Geostandards and Geoanalytical Research*. 2015. Vol. 39. P. 305–313.
2. Reid M. R., Vazquez J. A., Schmitt A. K. Zircon-scale insights into the history of a supervolcano, Bishop Tuff, Long Valley, California, with implications for the Ti-in-zircon geothermometer // *Contrib Mineral Petrol*. 2011. Vol. 161. P. 293–311.
3. Koreshkova M. Yu., Downes H., Glebovitsky V. A., Rodionov N. V., Antonov A. V., Sergeev S. A. Zircon trace element characteristics and ages in granulite xenoliths: a key to understanding the age and origin of the lower crust, Arkhangelsk kimberlite province // *Contrib. Mineral Petrol*. 2014. Vol. 167. P. 973–995.
4. Amlı R., Griffin W.L. Microprobe analysis of REE minerals using empirical correction factors // *American Mineralogist*. 1975. Vol. 60. P. 599–606.
5. Heinonen A.P., Andersen T. B. Re-evaluation of Rapakivi Petrogenesis: Source constraints from the Hf isotope composition of zircon in the Rapakivi Granites and associated mafic rocks of Southern Finland // *Journal of Petrology*. 2010. Vol. 31. P. 1687–1709.

МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПРИРОДНОГО КВАРЦА, ИМПЛАНТИРОВАННОГО ИОНАМИ ЖЕЛЕЗА

А. В. Мухаметшин¹, А. И. Гумаров¹, Ф. Г. Вагизов¹, Р. И. Хайбуллин², О. Н. Лопатин¹

¹ Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, adib.mv@gmail.com

² Казанский физико-технический институт РАН, г. Казань, rikkfti@mail.ru

Метод ионной имплантации давно зарекомендовал себя в качестве нанотехнологического способа модификации физических свойств различных твердых тел, будь то металлы, керамика, минералы, полимеры и пр. В настоящее время прозрачные оксидные материалы, легированные элементами переходной группы железа, привлекают большой научный и практический интерес с точки зрения их применения в спинтронике.

В данной работе приводятся результаты экспериментальных исследований микроструктуры и магнитных свойств природного горного хрусталя, имплантированного ионами железа. Работа является логическим продолжением исследований, выполненных ранее объединенным авторским коллективом сотрудников КФУ и КФТИ РАН [Лопатин и др., 2011, 2013].

Образцами для исследований служили пластины природного горного хрусталя (кварца) Светлинского месторождения Южного Урала (Россия). Данное месторождение славится кварцем высокой чистоты и обеспечивает минеральным сырьем нужды пьезооптической промышленности РФ. Пластины бесцветного, прозрачного кварца были кристаллографически ориентированы перпендикулярно оси симметрии третьего порядка кристаллов.

В процессе работы в пластины кварца была проведена имплантация высокоэнергетичных ионов железа при повышенном (40 %) содержании в ионном пучке мессбауэровского изотопа железа Fe^{57} . Режимы высокодозной ионной имплантации: энергия – 40 кэВ, сила тока $I = 8-10$ мкА/см², доза облучения – 1,0 и $1,5 \times 10^{17}$ ион/см². Постимплантационная термическая

обработка проводилась в камерной электропечи при температуре 950 °С и времени отжига 60 мин.

Имплантированные и последовательно отожженные пластины горного хрусталя исследовались методами мессбауэровской спектроскопии, адсорбционной оптической спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Обнаружено, что основной вклад в мессбауэровские спектры конверсионных электронов как исходных, так и последовательно отожженных образцов вносят зеemanовские секстеты, параметры которых близки к параметрам металлического железа и гематита (рис. 1, 2). Вместе с тем в спектрах выявляются также парамагнитные

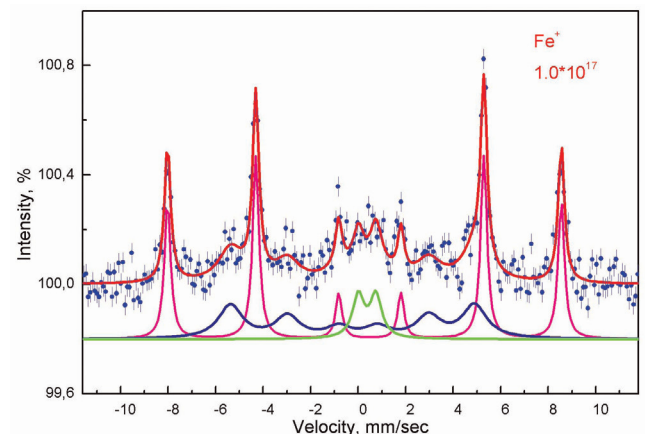


Рис. 2. Мессбауэровский спектр кварца, имплантированного ионами Fe^{57} , с дозой $1,0 \times 10^{17}$ ион/см² после отжига при $t = 950$ °С в течение 60 мин

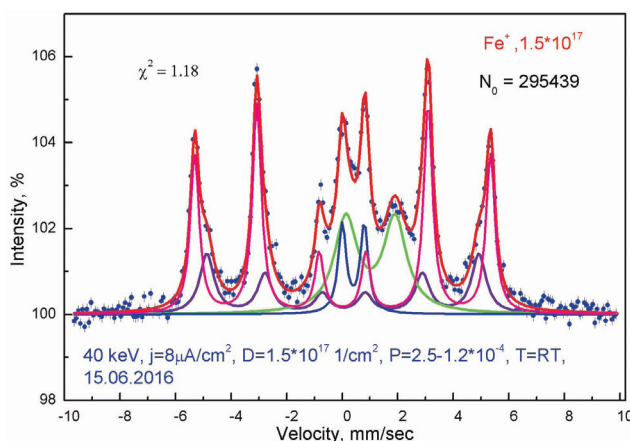


Рис. 1. Мессбауэровский спектр кварца, имплантированного ионами Fe^{57} , с дозой $1,5 \times 10^{17}$ ион/см²

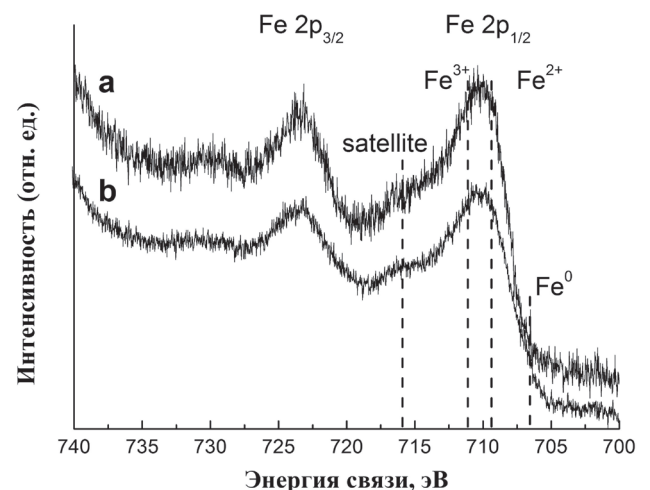


Рис. 3. Спектры РФЭС для $Fe2p$, регистрируемые в имплантированном кварце при различном времени ионного травления: а) 120 сек (3 нм); б) 2640 сек (70 нм)

составляющие, соответствующие ионам Fe^{3+} и Fe^{2+} . Эти составляющие обнаруживаются также в спектрах рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (рис. 3). Глубинное профилирование и измерение спектров фотоэлектронов с разных глубин выявило, что железо в имплантированном слое горного хрусталя находится в различных валентных состояниях. При этом фаза металлического железа (Fe^0) располагается на глубинах порядка 70–80 нм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лопатин О. Н. Ионная имплантация минералов и их синтетических аналогов. LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. 206 с.
2. Лопатин О. Н., Николаев А. Г., Хайбуллин Р. И. Ионно-лучевая модификация свойств природных алмазов. LAP LAMBERT Academic Publishing, 2013. 125 с.

ПРИРОДА ОКРАСКИ ЮВЕЛИРНОЙ ШПИНЕЛИ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ГОРОН**Е. Р. Нафигуллина¹, А. Г. Николаев²**¹ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, г. Москва, nalera@list.ru² Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, anatolij-nikolaev@yandex.ru

Цель данной работы – выявление кристаллохимических особенностей и природы окраски ювелирной шпинели месторождения Горон (Юго-Западный Памир). Данное проявление ювелирной шпинели является вторым после знаменитого месторождения Кухилал.

Месторождение Горон приурочено к верхней части архейских пород горанской серии, лежащей в основании Ваханской кристаллической толщи. Эти породы в районе проявления представлены сильномигматизированными светло-серыми биотитовыми гнейсами с мощными и протяженными пластами кальцит-доломитовых, доломитовых и доломит-магнезитовых мраморов. В мраморах повсеместно наблюдаются участки и зоны магнезиальных скарнов шпинель-форстеритового, флогопитового и энстатитового составов. Скарны подвержены наложенным процессам оталькования и серпентинизации, ювелирная шпинель связана с зонами вторичного изменения только шпинель-форстеритовой их разновидности, где она концентрируется в гнездах и прожилках (до $0,2 \times 1$ м) практически биминеральных шпинель-хлоритовых пород [Коноваленко, 1991].

Шпинель представлена идиоморфными кристаллами октаэдрического габитуса, розово-фиолетового цвета ювелирного качества, которые достаточно равномерно распределены в агрегате чешуйчатого хлорита. Размер кристаллов шпинели варьирует от 2 до 10 мм, прозрачность высокая. Кристаллы горанской шпинели проявляют «александритовый» эффект. При дневном освещении цвет шпинели – фиолетовый, а под лампой накаливания приобретает дополнительный розовый оттенок. Шпинель с «александритовым» эффектом встречается крайне редко.

Исследования проводились методом оптической абсорбционной спектроскопии. Оптические спектры поглощения записывались на стандартизированном спектрофотометре МСФУ-К. Регистрация оптических спектров поглощения проводилась в интервале длин волн 400–800 нм с шагом 1 нм. Для объективного измерения и описания окраски шпинели была использована методика расчета координат цветности по международной колориметрической системе XYZ. Все колориметрические результаты по интерпретации оптических спектров поглощения минералов были вынесены на стандартный цветовой треугольник Международной комиссии по освещению (МКО – 1931). Колориметрические параметры исследуемых минералов (x , y , z – коэффициенты цветности;

λ – длина волны, ρ – плотность, L – яркость основного цветового тона) рассчитывались с использованием специализированной программы «Спектр». Все экспериментальные исследования проводились при комнатной температуре.

В структуре шпинели атомы кислорода образуют плотнейшую кубическую упаковку. В шпинелях с нормальной структурой 8 тетраэдрических пустот элементарной ячейки заполнены двухвалентными катионами R^{2+} . Каждый атом кислорода связан с одним атомом R^{2+} и тремя атомами R^{3+} . Таким образом, основными структурными элементами шпинели являются связанные ребрами и вершинами Al-октаэдры со средним межатомным расстоянием $Al - O_6 = 0,196$ нм и Mg-тетраэдры ($Mg - O_4 = 0,192$ нм). Изоморфное вхождение примесных ионов переходных металлов в различные структурные позиции ($Mg^{2+} \rightarrow Fe^{2+}$, Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} и $Al^{3+} \rightarrow Fe^{3+}$, Cr^{3+} , V^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{2+}) обуславливает возможность образования самых разнообразных хромофорных координационных комплексов и их сочетаний, что в свою очередь определяет сложность спектроскопических свойств природных кристаллов шпинели [Платонов, 1984].

В оптических спектрах поглощения шпинели фиолетового цвета наблюдается интенсивное поглощение в ультрафиолетовом диапазоне длин волн, связанное с переносом заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{2+}$. На фоне длинноволнового крыла данного УФ-поглощения наблюдаются полосы поглощения при 463, 483, 560, 592 и 637 нм. Как известно из литературных источников, в видимом спектральном диапазоне длин волн спектры ионов Fe^{2+} в шпинелидах в отличие от многих других минералов в чистом виде практически не наблюдаются. В описываемых оптических спектрах фиолетовой шпинели месторождения Горон указанные выше полосы поглощения связаны с ионами Fe^{2+} . А именно, их возникновение обусловлено запрещенными по спину d-d-переходами в тетраэдрической координации ионов Fe^{2+} , изоморфно замещающих Mg в позициях кристаллической структуры шпинели. Такая интерпретация полос поглощения подтверждается и результатами мессбауэровского исследования железистой шпинели, описанными ранее в литературе, посвященной кристаллохимии минералов группы шпинели в целом [Мацюк, 2001].

По результатам интерпретации оптических спектров поглощения шпинелей был проведен расчет координат цветности по международной колориметрической системе МКО – 1931. Расчеты были произ-

ведены для источника света А «лампа накаливания» и для источника D65 «солнечный свет». Доминирующая длина волны основного цветового тона при источнике А составила $\lambda' = 521,1\text{--}558$ нм, а величина насыщенности основного цветового тона изменялась в пределах 6,03–16,56 %. Длина волны основного цветового тона при источнике D65 составила $\lambda' = 559,9\text{--}563,9$ нм, а величина насыщенности основного цветового тона изменялась в пределах 7,72–20,86 %. Из результатов расчетов основных координат цветности видно, что для данных фиолетовых шпинелей свойствен «александритовый» эффект. При источнике света D65 шпинель обладает фиолетовым цветом, а при источнике А она окрашивается в красные тона. В данной работе с помощью методов оптической спектроскопии была выявлена природа окраски фиолетовой шпинели с месторождения Го-

рон, а также были рассчитаны основные параметры «александритового» реверса для данного ювелирного камня.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коноваленко С. И., Ананьев С. А., Васильева Е. Р., Гаранин В. К., Кудрявцева Г. П. Находка хлоритовых пород с благородной шпинелью в магниезиальных скарнах (Юго-Западный Памир) // Геология рудных месторождений. 1991. № 6. С. 100–103.
2. Мацюк С. С., Зинчук Н. Н. Оптическая спектроскопия минералов верхней мантии. М. : Недра-Бизнесцентр, 2001. 428 с.
3. Платонов А. Н., Таран М. Н., Балицкий В. С. Природа окраски самоцветов. М. : Недра, 1984. 196 с.

РАЦИОНАЛЬНЫЙ ВЫБОР ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ МОДЕЛИ – КРИТЕРИЙ РАСЧЕТА ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ ГРАНЕЙ ЦИРКОНА. ПЕРВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Н. Д. Никишаева, Н. А. Громалова, Н. Н. Ерёмин

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, г. Москва, gromalnat@mail.ru

Циркон является крайне важным минералом, который используется при U-Pb-датировании и обладает высокой устойчивостью к радиоактивному воздействию, что представляет несомненный интерес при решении как фундаментальных, так и прикладных проблем, связанных с изоляцией и захоронением высокоактивных радиоактивных отходов.

Каким бы богатством граней не обладал кристалл, выросший под влиянием внешней среды, наиболее интересны грани, проявляющиеся при любых условиях, а именно те, которые определяются его кристаллической структурой.

Как известно [Урусов, Ерёмин, 2012; Громалова и др., 2012], в атомистических расчетах для оценки равновесного габитуса используется поверхностная энергия ($E_{\text{пов.}}$), которая является мерой термодинамической стабильности грани кристалла. Стабильные грани кристалла характеризуются малыми положительными величинами поверхностной энергии (не более нескольких Дж/м²). Согласно блочной методике [Tasker, 1979], объем кристалла (разделенного поверхностью) моделируется двумя блоками одновременно, в то время как поверхность представлена единственным блоком с границей область 1 (поверхностная) – область 1> (удаляемая). При расчете поверхностных энергий ($E_{\text{пов.}}$) различных граней каждая грань анализируется на предмет местоположения границы область 1 – область 1>. Для некоторых граней существуют несколько возможностей такого разбиения. В этом случае проводятся расчеты $E_{\text{пов.}}$ всех возможных вариантов разреза, из которых выбирается наиболее энергетически выгодный. Расчет поверхностных энергий граней кристалла осуществляется методом атомистического компьютерного моделирования с использованием оптимизированного набора потенциалов.

Как было показано в наших предыдущих исследованиях [Громалова и др., 2015], поверхностная энергия является исключительно чувствительным параметром для оценки равновесного габитуса кристалла, и даже ее малое изменение существенно изменяет его облик. В связи с этим перед началом проведения расчетов были критически рассмотрены несколько наборов параметров атомистических межатомных потенциалов, оптимизированных в работе [Гречановский и др., 2015]. В качестве первой испытуемой модели были использованы наборы межатомных потенциа-

лов взаимодействия Zr-O, Si-O и O-O в виде потенциалов Букингема. Для улучшения воспроизведения свойств циркона дополнительно использовался потенциал Морзе для пары Zr-Si, а также трехчастичный угловой гармонический потенциал. Второй набор межатомных потенциалов отличался от первого тем, что часть параметров была найдена с помощью квантово-химических расчетов малых фрагментов структуры «из первых принципов».

Результаты расчета поверхностных энергий проводились по программе Metadise [Watson et al., 1996] на персональном компьютере, ОС Windows XP. При расчетах поверхностной энергии грани в результате выбиралось значение, соответствующее наиболее энергетически выгодному разрезу грани.

Результаты исследования показали, что для поверхности грани {100} циркона значение $E_{\text{пов.}}$ при выборе первого набора потенциалов составило 1,9 Дж/м², а в случае выбора второго набора $E_{\text{пов. ср.}}$ немного увеличилась и составила в среднем 2,10 Дж/м² (1,149–3,069). Таким образом, одним из определяющих факторов, влияющих на значение поверхностной энергии грани кристалла циркона, выступает выбор модели потенциалов, что также было отмечено в наших предыдущих исследованиях [Громалова и др., 2014, 2015].

Авторы признательны профессору Steve Parker за ценные советы и консультации при работе с программой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Громалова Н. А., Ерёмин Н. Н., Дорохова Г. И., Урусов В. С. Морфология синтетических кристаллов хризоберилла и александрита: анализ экспериментальных данных и теоретическое моделирование // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 3. С. 563–570.
2. Громалова Н. А., Урусов В. С., Ерёмин Н. Н. Теоретическое моделирование кристалломорфологии корунда, эсколаита, гематита по данным компьютерных атомистических расчетов // Материалы XVIII Международного совещания по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов. Екатеринбург, 2014. С. 44–45.
3. Громалова Н. А., Ерёмин Н. Н., Урусов В. С. Атомистическое компьютерное моделирование кри-

- сталломорфологии минералов группы корунда // Записки Российского минералогического общества. 2015. № 3. С. 84–92.
4. Гречановский А. Е., Урусов В. С., Ерёмин Н. Н. Изучение авторадиационных повреждений в минеральных матрицах методом молекулярной динамики // Журнал структурной химии. Т. 57. № 6. 2016. С. 1284–1304.
 5. Урусов В. С., Ерёмин Н. Н. Атомистическое компьютерное моделирование структуры и свойств неорганических кристаллов и минералов, их дефектов и твердых растворов. М. : ГЕОС, 2012. 448 с.
 6. Tasker P. W. The stability of ionic crystal surfaces // J. Phys. C. 1979. Vol. 12. P. 4977–4984.
 7. Watson G., Kelsey E. T., Leeuw N. H. de, Harris D. J., Parker S. C. Atomistic simulation of dislocations, surfaces and interfaces in MgO // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1996. Vol. 92. P. 433–438.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И ПРИРОДА ОКРАСКИ ЛИТИЕВЫХ АМФИБОЛОВ

А. Г. Николаев, А. И. Бахтин

Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, anatolij-nikolaev@yandex.ru

В 1965 г. И. В. Гинзбургом на Тастыгском литиевом месторождении Тывы был обнаружен и описан новый минерал клинохолмквистит из группы литиевых амфиболов. Однако недавние исследования голотипного образца, хранящегося в минералогическом музее РАН, итальянскими учеными показали, что это не клинохолмквистит, а смесь двух отдельных амфиболов – тремолита и нового конечного члена амфиболового ряда – фторо-натриевого педрисита [Oberti, 2005]. Позднее на другом литиевом месторождении Тывы Сутлуг ими же была обнаружена железистая разновидность – фторо-натриевый ферро-педрисит [Oberti, 2009]. Были изучены два образца педрисита, предельно магнезиальный фторо-натриевый желто-зеленого цвета из карбонатных пород, вмещающих рудные тела на Тастыге, и фиолетово-синие игольчатые кристаллы вновь открытого авторами в 2014 г. ферро-педрисита из рудных тел Сутлугского месторождения. Исследования проводились на микроспектрофотометре МСФУ при комнатной температуре в диапазоне длин волн 400–800 нм.

Спектр характеризуется очень интенсивным поглощением в области 500–700 нм, которое превосходит по интенсивности поглощение при 400 нм. Кроме того, в спектрах имеется слабая узкая полоса поглощения 438 нм. Спектры, записанные с разной поляризацией света $E \parallel C$ и $E \perp C$ (где C – удлинение игольчатых кристаллов педрисита, которое, как известно, в амфиболах совпадает с осью C элементарной ячейки минерала), показывают, что интенсивное поглощение педрисита состоит из двух широких перекрывающихся полос поглощения 550 и 680 нм.

Спектры поглощения педрисита очень похожи на спектры поглощения щелочного амфибола арфведсонита, изученного в работе [Бахтин, 1978]. Из хромофорных элементов в педрисите, как и в арфведсоните, доминирует железо [Oberti, 2005; Дир, 1965], которое присутствует в виде ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} , причем в ряду образцов арфведсонитов и во всех насыщенных литием амфиболах Fe^{3+} преобладает над Fe^{2+} . О наличии ионов Fe^{3+} в педрисите свидетельствует четкая, хотя и слабая полоса поглощения 438 нм спин-запрещенного электронного перехода ${}^6A_1(S) \rightarrow {}^4E, {}^4A_1(G)$ в ионах Fe^{3+}_{VI} . В спектрах арфведсонита она располагалась при 435 нм. Очень интенсивное поглощение в области 500–700 нм, как и в спектрах арфведсонитов [Бахтин, 1978], следует связывать с переносом заряда $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$. Об этом свидетельствует очень большая ширина этой полосы и ее аномальная интенсивность. В работе [Oberti, 2005] все железо в педрисите выражено в виде ионов Fe^{2+} и размещено по позициям

M1 ($Fe^{2+}_{0,31}$) и M3 ($Fe^{2+}_{0,21}$), а размещение ионов Fe^{3+}_{VI} не показано, хотя трехвалентный алюминий помещен в позицию M2 ($Al^{3+}_{1,98}$). По данным рентгеноструктурных и мессбауэровских исследований ионы Fe^{3+}_{VI} в щелочных амфиболах занимают главным образом позицию M2, а ионы Fe^{2+} – позиции M1 и M3 [Литвин, 1977; Bancroft, 1969]. Поэтому можно считать, что и в педрисите ионы Fe^{3+}_{VI} находятся в позиции M2.

Приуроченность ионов Fe^{3+} к M2-позициям, а ионов Fe^{2+} – к позициям M1 и M3 предопределяет развитие в педрисите лишь двух типов обменно-связанных пар переноса заряда $Fe^{2+}(M1) \rightarrow Fe^{3+}(M2)$ и $Fe^{2+}(M3) \rightarrow Fe^{3+}(M2)$. Ось взаимодействия $Fe^{2+} - Fe^{3+}$ пар первого типа лежит в плоскости bc структуры кристалла, составляя с осью C угол порядка 30° , и поэтому эти пары $Fe^{2+}(M1) \rightarrow Fe^{3+}(M2)$ будут преимущественно поглощать свет в поляризации $E \parallel C$. Пары второго типа $Fe^{2+}(M3) \rightarrow Fe^{3+}(M2)$ должны преимущественно поглощать свет в поляризации $E \perp C$ (т. е. $E \perp C$), так как ось взаимодействия $Fe^{2+} - Fe^{3+}$ этих пар параллельна оси b структуры кристалла. По-видимому, наложением друг на друга полос поглощения этих двух типов пар объясняется очень большая ширина и неэлементарное строение полосы поглощения 500–700 нм в спектре педрисита. В структуре этой полосы в поляризации $E \parallel C$ четко фиксируется максимум при 550 нм, а в поляризации $E \perp C$ проявляется и второй максимум при 680 нм. Такая поляризация свидетельствует о том, что коротковолновая компонента 550 нм обусловлена поглощением в парах $Fe^{2+}(M1) \rightarrow Fe^{3+}(M2)$, а длинноволновая компонента 680 нм обусловлена поглощением пар $Fe^{2+}(M3) \rightarrow Fe^{3+}(M2)$. В спектрах видно, что компонента 550 нм несколько интенсивнее компоненты 680 нм. Это свидетельствует о том, что ионы Fe^{2+} в педрисите преимущественно заселяют позиции M1, что хорошо согласуется с результатами работы [Oberti, 2005], в которой заселенность этих позиций ионами Fe^{2+} оценивается величинами M1 ($Fe^{2+}_{0,31}$) и M3 ($Fe^{2+}_{0,21}$).

Относительно слабое ультрафиолетовое поглощение и гораздо более сильное поглощение полос переноса заряда $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$, охватывающее зеленую, желтую, оранжевую и красную область спектра, порождают формирование в спектре поглощения педрисита окна пропускания света в фиолетово-синей области спектра, что и обуславливает фиолетово-синюю окраску открытого на Сутлуге нового минерала – ферро-педрисита.

Спектр поглощения желто-зеленого образца характеризуется интенсивным ультрафиолетовым поглощением, длинноволновое крыло которого протягивается через всю видимую область спектра. На этом крыле четко проявляются широкие полосы поглощения 420,

480, 515, 580, 620, 660 нм и узкая ступенька при 685 нм. По данным микрозондового анализа в желто-зеленом педрисите содержится (масс.%): SiO_2 – 63,56; Al_2O_3 – 13,80; FeO – 0,78; MgO – 12,19; CaO – 0,36; NaO – 3,12; F – 3,21, а спектроскопия обнаруживает наличие элементов-примесей (в г/т): Ti – 6476; Mn – 421; V – 285; Cr – 610. Полученные данные показывают, что желто-зеленый фторо-натриевый педрисит Тастыга является практически безжелезистым. Этим объясняется тот факт, что в видимой области в спектре поглощения данного образца отсутствует полоса 438 нм ионов Fe^{3+} и полосы переноса заряда $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ 550 и 680 нм, которые были доминирующими в спектрах фиолетово-синего ферро-педрисита Сулуга. Поэтому интерпретация спектра поглощения желто-зеленого фторо-натриевого педрисита Тастыга была произведена на основе содержащихся в нем примесей элементов-хромофоров. Из них полосы поглощения 420, 580, 620, 660, 685 нм можно связать с ионами Cr^{3+} в октаэдрической координации, присутствие которого в образце в количестве 0,061 % подтверждается и аналитически. По характеру и положению в спектре они очень близки к полосам поглощения 438, 629, 649, 660, 689 нм ионов $\text{Cr}^{3+}_{\text{VI}}$ в спектре хром-тремолита, изученного нами в работе [Бахтин, 1976]. Полоса 420 нм отвечает переходу ${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{F})$, а полосы 580, 620, 660 нм обусловлены переходом с уровня основного состояния иона $\text{Cr}^{3+}_{\text{VI}}$ ${}^4\text{A}_2(\text{F})$ на уровень ${}^4\text{T}_2(\text{F})$, расщепленный низкосимметричными компонентами кристаллического поля на три подуровня. Усредненная энергия этих компонентов отвечает 10 Dq и позволяет найти величину параметра силы кристаллического поля Dq в позиции ионов $\text{Cr}^{3+}_{\text{VI}}$. Она оказалась равной $Dq(\text{Cr}^{3+}_{\text{VI}}) = 1617 \text{ см}^{-1}$ и несколько превышает величину $Dq(\text{Cr}^{3+}_{\text{VI}}) = 1566 \text{ см}^{-1}$, найденную в работе [Бахтин, 1976]. Небольшое возрастание величины Dq, полученное в настоящей работе, свидетельствует о том, что в предельно магнезиальном фторо-натриевом педрисите ионы Cr^{3+} располагаются в наименьших по размеру октаэдрах М3, в которых расстояние М-О составляет 0,2066 нм, в то время как в октаэдрах М1 и М2 оно равно 0,2075 нм и 0,2081 нм соответственно [Oberti, 2005]. С этим согласуется и небольшое смещение полосы поглощения 420 нм ионов $\text{Cr}^{3+}_{\text{VI}}$ в сравнении с ее положением 438 нм в спектре хром-тремолита, исследованного в работе [Бахтин, 1976].

Наличие полос поглощения ионов Cr^{3+} в спектре исследованного нами Тастыгского педрисита порождает в видимой области спектра широкое окно пропускания, которое охватывает зеленую, желтую, оранжевую и красную области спектра. Вследствие наибольшей чувствительности человеческого глаза к зеленым длинам волн в сравнении с желтым, оранжевым и красным лучами окраска исследованного нами минерала воспринимается как зеленая или желтовато-зеленая.

Полосы поглощения 480, 515 нм в спектре предельно магнезиального фторо-натриевого педрисита по характеру и положению в спектре могут быть связаны с ионами Mn^{3+} в октаэдрах и отнесены к электронному переходу ${}^5\text{E}(\text{D}) \rightarrow {}^5\text{T}_2(\text{D})$.

Уровень ${}^5\text{T}_2(\text{D})$ низкосимметричными компонентами кристаллического поля обычно расщепляется на два подуровня, и поэтому в спектрах проявляются две полосы поглощения этого перехода. Наличие марганца в образце в количестве 0,042 % подтверждается и аналитическими методами, а щелочная среда образования данного педрисита способствует окислению Mn^{2+} до Mn^{3+} . Величина силы кристаллического поля на ионах Mn^{3+} в образце, найденная из положения полос поглощения 480, 515 нм, составляет $Dq = 2012 \text{ см}^{-1}$. Любопытно, что в гексагоните (марганцовистом тремолите) величина Dq ($\text{Mn}^{3+}_{\text{VI}}$) составляет 1860 см^{-1} [Бахтин, 1985], т. е. несколько меньше. Повышенное значение Dq ($\text{Mn}^{3+}_{\text{VI}}$) в изученном педрисите позволяет предполагать, что марганец в минерале (как и рассмотренный выше хром) заселяет наименьшие по размеру октаэдры М3 в структуре минерала совместно с алюминием, а не октаэдры М2, как это предполагается в работе [Oberti, 2005]. Это косвенно подтверждается и сходством положения полос поглощения ионов $\text{Mn}^{3+}_{\text{VI}}$ в спектрах турмалинов 485, 520 нм, в структуре которых Mn^{3+} заселяет А1-октаэдры [Бахтин, 1985].

Впервые были записаны и интерпретированы с позиции кристаллического поля электронные оптические спектры поглощения двух образцов педрисита с разной окраской. Спектры однозначно свидетельствуют, что желто-зеленая окраска одного из образцов обусловлена ионами Cr^{3+} , а фиолетово-синяя окраска другого, обогащенного железом образца определяется интенсивными широкими полосами поглощения переноса заряда $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ между соседствующими разновалентными ионами железа в октаэдрических позициях структуры минерала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бахтин А. И. Оптические спектры тремолита и актинолита // Кристаллография. 1976. Т. 21. Вып. 5. С. 1036–1038.
2. Бахтин А. И. Спектры поглощения ионов железа в арфведсонитах // ЗВМО. 1978. № 3. С. 369–376.
3. Бахтин А. И. Породообразующие силикаты: оптические спектры, кристаллохимия, закономерности окраски, типоморфизм. Казань : Изд-во Казанского ун-та, 1985. 192 с.
4. Дир А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. М. : Мир, 1965. Т. 2. 406 с.
5. Литвин А. Л. Кристаллохимия и структурный типоморфизм амфиболов. Киев : Наукова думка, 1977. 236 с.
6. Bancroft G. M. Mossbauer and absorption spectral study of alkali amphiboles // Mineral. Soc. America. Spec. pap. 1969. № 2. P. 137–148.
7. Oberti R. Clinoholmquistite discredited: the new amphibole end-member fluoro-sodic-pedrizite // American Mineralogist. 2005. Vol. 90. P. 137–148.
8. Oberti R. Fluoro-sodic-ferropedrizite, $\text{NaLi}_2(\text{Fe}^{2+}_2\text{Al}_2\text{Li})\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{F}_2$, a new mineral of the amphibole group from the Sutlug River, Tuva Republic, Russia: description and crystal structure // Mineralogical Magazine. 2009. Vol. 73. № 3. P. 487–494.

ЛИТОЛОГО-ПЕТРОГРАФИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ КВАРЦЕВЫХ ПОРОД ИШИМСКОЙ СВИТЫ

А. А. Новосёлов, Я. С. Трубин

Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень, mr.Andreygeo@mail.ru, iyr-2009@mail.ru

Результаты последних исследований алевропелитов ишимской свиты позволили выявить аномально высокую для пород кварцевого состава дисперсность данных отложений и характеризовать их как маршалиты [Смирнов и др., 2016]. Возможность доказать этот факт позволит выявить новый источник микрокремнезема на юге Тюменской области и тем самым расширить ресурсную базу региона.

Исследования были проведены на территории Заводоуковского и Упоровского районов Тюменской области в пределах трех ключевых участков – Бигила, Масали и Пятково, приуроченных к одноименным населенным пунктам (рис. 1). Согласно геоморфологическому районированию юга Западной Сибири территория проведения полевых работ расположена на Ишимской денудационной наклонной равнине [Обьяснит. записка к геом. карте, 1972] с абсолютны-

ми высотами 50–150 м над уровнем моря [Земцов и др., 1988]. Территория отличается достаточно высокой для юга Тюменской области степенью расчлененности рельефа: линейное расчленение оврагами, балками и долинами малых рек составляет 0,6–1,2 [Атлас Тюменской области, 1971]. Речная сеть района исследований относится к бассейну Карского моря; магистральная река – Тобол. Долины малых рек – Бигила, Кизак и Курчигай – вложены в долины речной сети неогена.

Образцы были отобраны из средней части вскрытой толщи, после чего из пород были сделаны шлифы, которые в последствии изучались под поляризационным микроскопом (Nikon eclipse LV100POL).

В ходе работы были выполнены литолого-петрографические исследования пород с трех обнажений, в результате которых выявлены сходства в строении

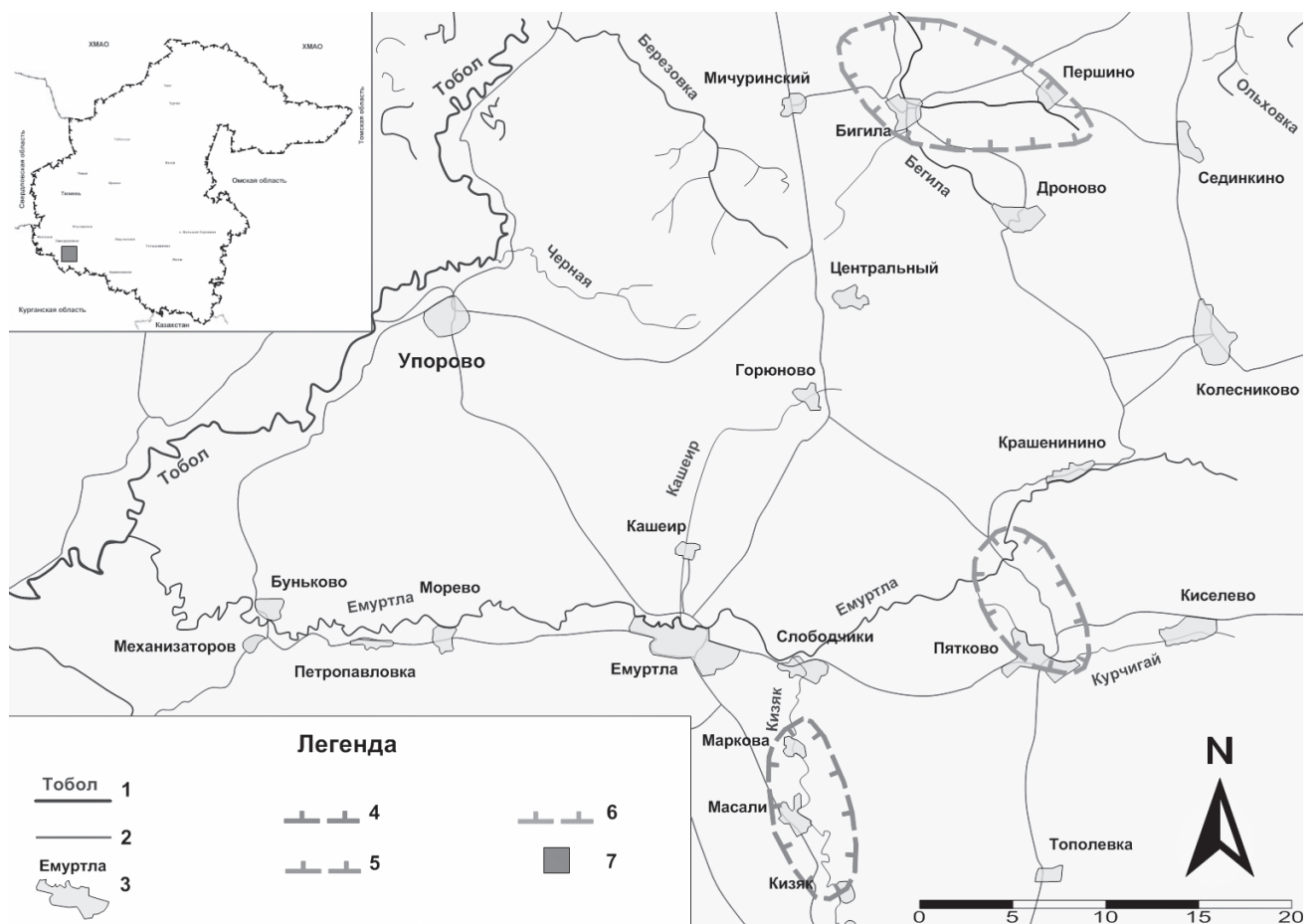


Рис. 1. Карта фактического материала: 1 – речная сеть; 2 – автомобильные дороги; 3 – населенные пункты; 4 – границы ключевого участка Масали, 5 – границы ключевого участка Пятково, 6 – границы ключевого участка Бигила, 7 – расположение участков исследований в пределах юга Тюменской области

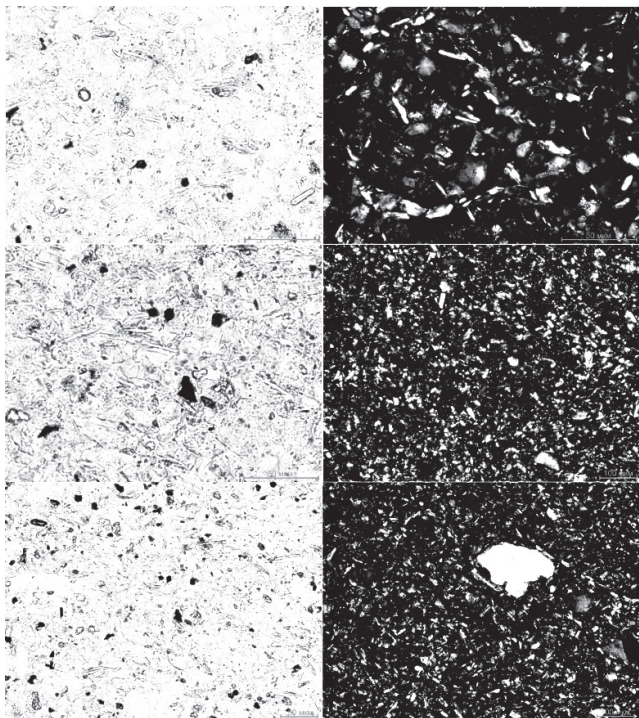


Рис. 2. Общий вид алевропелитовой породы обнажения Масали (слева – параллельные николи, справа – скрещенные николи)

и составе образцов. Основная масса пород состоит из тонкодисперсных, плохо окатанных зерен кварца с примесью гидрослюдистого материала. Также в породах встречаются единичные мелкие зерна глауконита, кислых плагиоклазов и мелкие скопления смешаннослойного материала. В образцах встречается небольшое количество органического вещества, а также лейкоксенизированные единичные зерна аксессуарных титанистых минералов. Породы всех трех обнажений имеют однородную текстуру и высокую микропористость (рис. 2). Единственным отличием среди образцов обладают породы обнажения Пятково, в которых повышено содержание песчаной фракции относительно остальных образцов (до 2–4%). В образцах с обнажения Бигила обнаружены ходы роющих организмов, заполненные более крупным обломочным материалом и обогащенные лимонитом.

Проанализировав результаты литолого-петрографических исследований пород, можно аргументированно утверждать, что данные породы можно рассматривать как маршалиты, что подтверждает предположения Смирнова и др. [2016]. Данный факт в сочетании с выдержанностью мощности пород

ишимской свиты и широким их распространением по латерали в отложениях дает возможность рассматривать эти породы в качестве источника природного микрокремнезема на юге Тюменской области.

ЛИТЕРАТУРА

1. Астапов А. П., Базанов А. А., Мингалеева В. А. и др. Геологическое строение южной части Тюменской области. Тюмень : ТКГРЭ, 1964. 894 с.
2. Астапов А. П., Дрожжих Н. Б., Генералова Р. С. Палеогеография палеогена и неогена юга Тюменской области в связи с оценкой перспектив территории на нерудное сырье : отчет по теме. Тюмень : ЗапСибНИГНИ, 1979.
3. Астапов А. П. Континентальный олигоцен-неоген Тобол-Ишимского междуречья : автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. Новосибирск, 1977. 185 с.
4. Атлас Тюменской области. Морфоструктурное районирование Западно-Сибирской равнины / гл. ред. Е. А. Огороднов. М. ; Тюмень : ГУГК, 1971.
5. Земцов А. А., Мизеров Б. В., Николаев В. А., Суходровский В. Л., Белецкая Н. П., Гриценко А. Г., Пилькевич И. В., Синельников Д. А. Рельеф Западно-Сибирской равнины. Новосибирск : Наука, Сиб. отд., 1988. 192 с.
6. Зыкин В. С. Стратиграфия и эволюция природной среды и климата в позднем кайнозое юга Западной Сибири. Новосибирск : Гео, 2012. 487 с.
7. Кузнецов К. М. Анализ ресурсов и перспективы расширения местной базы нерудных полезных ископаемых Приуральской части Западно-Сибирской низменности. Тюмень : ТКГРЭ, 1963. 538 с.
8. Кузьмина О. Б., Хазина И. В., Смирнов П. В., Константинов А. О. Новые палинологические данные из ишимской свиты верхнего миоцена (разрез Масали, Западно-Сибирская равнина). Новосибирск : Интерэкспо ГЕО-Сибирь, 2016. Т. 1. С. 79–83.
9. Смирнов П. В., Константинов А. О., Иванов К. С. Вещественный состав и физические свойства алевропелитовых пород ишимской свиты юга Тюменской области. Возможные направления их практического использования // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2016. Т. 327. № 1. С. 40–45.
10. Смирнов П. В., Константинов А. О. Потенциал постэоценовых отложений Среднего Зауралья на кремнистое сырье // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири. 2016. № 1. С. 115–120.

СЕЛИВАНОВАИТ – НОВЫЙ МИНЕРАЛ ГРУППЫ ЭПИСТОЛИТА И ЕГО СООТНОШЕНИЕ С МУРМАНИТОМ

Т. Л. Паниковский^{1,2}, А. А. Золотарев¹, В. Н. Яковенчук², Я. А. Пахомовский²,
Г. Ю. Иванюк², С. В. Кривовичев^{1,2}

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, taras.panikorovsky@spbu.ru

² Центр наноматериаловедения КНЦ РАН, г. Апатиты

Селивановаит $(\text{Na}, \text{Ca})_3(\text{Ti}, \text{Fe})_5[\text{Si}_4\text{O}_{18}(\text{OH})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – новый минерал (IMA-2015-126) из группы эпистолита, найденный в керне скважины на горе Аллуайв на глубине 130 м (рис. 1). В ассоциации с селивановаитом находятся микролин, нефелин, эвдиалит, эгирин, лампрофиллит, лопарит-(Се) и мурманит.

Химический состав селивановаита был определен на электроннозондовом микроанализаторе Cameca MS-46 (напряжение и сила тока – 20 кВ и 20–30 нА, диаметр пучка – 20 мкм). Средний химический состав по 3 кристаллам голотипного селивановаита (5–6 точек на кристалл): SiO_2 25.55, TiO_2 31.17, H_2O 17.00, Nb_2O_5 6.69, FeO 5.97, Na_2O 5.45, MnO 2.64, ZrO_2 2.31, CaO 1.68, K_2O 0.63, MgO 0.59, Al_2O_3 0.04, сумма 99.72 мас. %. Эмпирическую формулу селивановаита, рассчитанную на основе $\text{Si} = 4$, можно записать в следующем виде: $(\text{Na}_{1.65}\text{Ca}_{0.28}\text{Mn}_{0.35}\text{Zr}_{0.18}\text{Mg}_{0.14}\text{K}_{0.13})_{\Sigma 2.73}(\text{Ti}_{3.67}\text{Fe}^{2+}_{0.78}\text{Nb}_{0.47}\text{Al}_{0.01})_{\Sigma 4.93}[\text{Si}_4\text{O}_{17.66}(\text{OH})_{3.34}] \cdot 7.2\text{H}_2\text{O}$.

Рентгеноструктурное исследование селивановаита выполнено на монокристалльном дифрактометре Agilent Technologies SuperNova (MoK α излучение, $\lambda = 0.71069$ Å). Кристаллическая структура была решена до фактора сходимости $R_1 = 0.18$ для 2881 независимого рефлекса. Высокое значение R -фактора обусловлено низким качеством кристаллов.

Кристаллическая структура селивановаита состоит из двух типов слоев, параллельных плоскости (001). Как и для других минералов группы эпистолита [Guan et al., 1963; Khalilov et al., 1965; Chernov et al., 1971] октаэдрический (O) слой составлен из

параллельных зигзагообразных цепочек октаэдров M4-M5, связанных по общим ребрам. Между этими цепочками находятся цепочки более крупных октаэдров NaO₆ (N1-N2). H-слой состоит из цепочек M1-M2-M3-октаэдров, объединенных вершинами с диортогруппами Si₂O₇ [Rastsvetaeva, Andrianov, 1986]. Пустоты размерами 5.05×2.93 Å в H-слое заняты молекулами H₂O. Между собой гетерофиллосиликатные блоки O-H-O связаны посредством N3 октаэдров. Кристаллохимическая формула селивановаита может быть записана как $M_5N_3Si_4O_{18}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где октаэдрические M-позиции заняты атомами Ti, Nb, Fe и Mn, октаэдрические N позиции – катионами Na, K, Ca, Mn, Mg и Zr, а тетраэдрические T позиции – исключительно атомами Si.

Наиболее близким по структуре к селивановаиту минералом из группы эпистолита является вигришинит $\text{Zn}_2\text{Ti}_2[\text{Ti}_2(\text{SiO}_2)_2](\text{OH}, \text{H}_2\text{O}, \square)_8$ ($x < 1$), который, предположительно, образуется путем природного катионного обмена в мурманите [Пеков и др.; 2012]. Поскольку состав селивановаита очень близок к мурманитовому, то наиболее вероятным механизмом его образования представляется фазовый переход в мурманите при гидротермальном изменении.

Работа выполнена при помощи гранта по государственной поддержке ведущих научных школ, НШ-10005.2016.5.

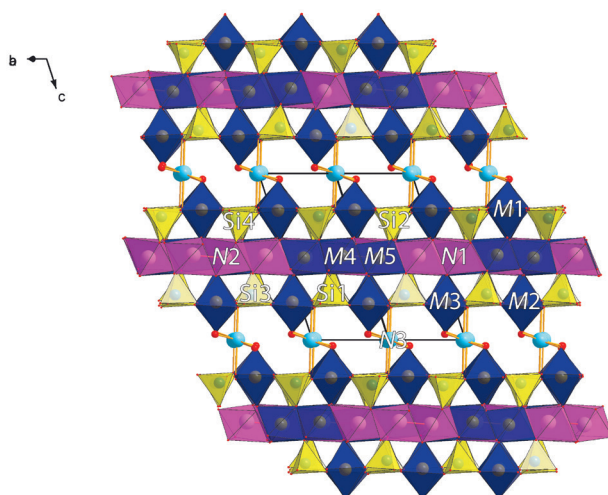


Рис. 1. Срастания селивановаита (1) и эгирина (2) в трахитоидном нефелиновом сиените, (3) – нефелин, (4) – мангановэвдиалит

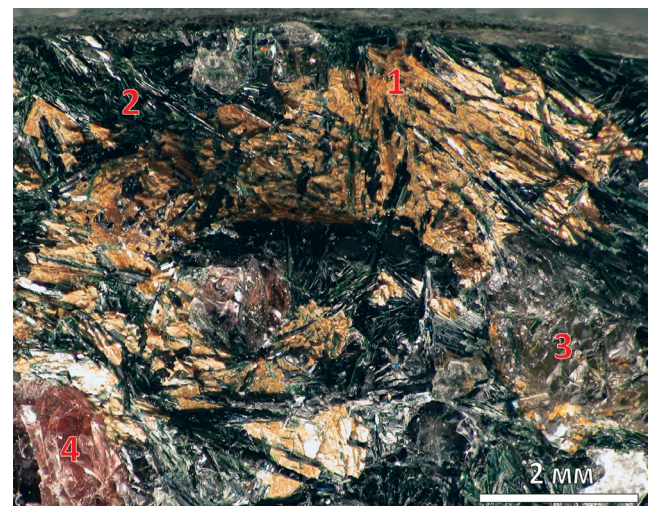


Рис. 2. Кристаллическая структура селивановаита в проекции вдоль оси b

ЛИТЕРАТУРА

1. Пеков И. В., Бритвин С. Н., Зубкова Н. В., Чуканов Н. В., Брызгалов И. А., Лыкова И. С., Белковский Д. И., Пуцаровский Д. Ю. Вигришинит $Zn_2Ti_{4-x}Si_4O_{14}(OH, H_2O, \square)_8$ – новый минерал из Ловозерского щелочного массива (Кольский полуостров, Россия) // ЗРМО. 2012. № 141. С. 12–27.
2. Chernov A. N., Ilyukhin V. V., Maksimov B. A., Belov N. V. Crystal structure of innelite, $Na_2Ba_3(Ba, K, Mn)(Ca, Na)Ti(TiO_2)_2[Si_2O_7]_2(SO_4)_2$ // Soviet physics, crystallography. 1971. № 16. P. 65–69.
3. Guan Ya. S., Simonov V. I., Belov N. V. Crystal structure of bafertisite, $BaFe_2TiO[Si_2O_7](OH)_2$ // Reports of the Academy of Sciences of the USSR. 1963. № 149. P. 123–126 (published in 1965).
4. Khalilov A. D., Mamedov K. S., Makarov E. S., Pyanzina L. A. Crystal structure of murmanite // Reports of the Academy of Sciences of the USSR. 1965. № 161. P. 1409–1411.
5. Rastsvetaeva R. K., Andrianov V. I. New data on the crystal structure of murmanite // Soviet physics, crystallography. 1986. № 31. P. 44–48.

О ВЗАИМОСВЯЗИ СТРОЕНИЯ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ БИОЛОГИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

П. Е. Панфилов

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
г. Екатеринбург, peter.panfilov@urfu.ru

В отличие от металлов и сплавов, природные материалы характеризуются многоуровневой иерархической структурой и необычными прочностными свойствами. Так, горные породы магматического происхождения при сжатии демонстрируют значительную упругость в сочетании с высокой прочностью, тогда как при растяжении они разрушаются при гораздо более низких нагрузках и практически без предварительной деформации. В настоящем сообщении взаимосвязь между сложно организованной структурой природных материалов и их механическими свойствами обсуждается на примере дентина и эмали зубов человека. Первый, если судить по его элементному составу и строению, представляет собой упрочненный гидроксиапатитной фазой биополимер, а вторая является биоминералом с ориентированной структурой.

Комплексное исследование механических свойств дентина и эмали показало [Зайцев, 2016], что деформационное поведение дентина под действием сжимающих и растягивающих нагрузок близко к поведению таких наполненных полимеров, как резина или ПММА, а эмали – к горным породам магматического происхождения. При сжатии при комнатной температуре образцы дентина демонстрируют высокую упругость (до 15 %), значительную необратимую деформацию (до 15 %), а рост трещин в них эффективно подавляется за счет разных механизмов. Если же температуру испытаний снизить до 77 К, когда пластичность биологической фазы падает до нуля, поведение образцов дентина становится подобным поведению эмали или магматических горных пород. При приложении растягивающих нагрузок поведение образцов дентина становится близким к хрупкому и практически не зависит от температуры испытания. Причиной этого является структура дентина на микроуровне – система дентинных канальцев, которые служат концентраторами напряжений – местами появления трещин. При сжатии при комнатной температуре эмаль зубов демонстрирует упругость на уровне гранита и серпентинита (до 8 %) и незначительную необратимую деформацию (до 3 %) за счет схлопыванию внутренних несплошностей и образования трещин. При растяжении эмаль ведет

себя хрупко. При снижении температуры испытания до 77 К характер деформационного поведения эмали не меняется.

Электронно-микроскопическое исследование (на просвет) дентина пациентов разного возраста показало, что подростковый дентин находится в аморфном состоянии, а дентин пациентов зрелого возраста представляет собой аморфную биологическую матрицу, наполненную гексагональными нанокристаллами гидроксиапатита кальция [Panfilov, 2016]. Однако разница в структурном состоянии не привела к смене типа деформационного поведения дентина при сжатии, но вызвала повышение предела прочности зрелого дентина. Важным вопросом является то, как и на каком этапе эволюции дентина в биологической матрице формируются кристаллиты апатита кальция. Исследование структуры подросткового дентина на наноуровне показало, что дентин представляет собой аморфную биологическую матрицу, содержащую составные элементы гидроксиапатита кальция. Неорганической фазы в подростковом дентине выявлено не было, при том что возможности микроскопа позволили наблюдать отдельные волокна тропоколлагена толщиной в несколько нанометров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 15-19-10007).

ЛИТЕРАТУРА

1. Зайцев Д. В. Физические механизмы деформации и разрушения в материалах с развитой иерархической структурой. Дентин и эмаль зубов : автореф. дис. ... д-ра ф.-м. наук. М., 2016.
2. Panfilov P., Zaytsev D., Antonova O.V., Alpatova V., Kiselnikova L. P. The difference of structural state and deformation behavior between teenage and mature human dentin // International Journal of Biomaterials. 2016. Vol. 2016.
3. Кабанова А. В., Панфилов П. Е., Zhang Z., Кисельникова Л. П., Шевченко М. А. Изучение строения дентина в постоянных интактных зубах у детей // Институт стоматологии. 2016. 72. № 3. С. 84–86.

СБОР МЕТЕОРИТНОГО ВЕЩЕСТВА ПОЛЕВЫМ ОТРЯДОМ УрФУ В РАЙОНЕ ГОР ЛОМОНОСОВА (АНТАРКТИДА)

А. Ю. Пастухович, М. Ю. Ларионов, Р. Н. Колунин, В. И. Гроховский

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
г. Екатеринбург, lmur2000@rambler.ru

Метеориты как вещество внеземного происхождения более всего доступны для лабораторных исследований и представляет интерес для ученых, работающих в самых разных областях знаний. Изучение метеоритного вещества позволяет решать проблемы планетологии и астрономии, астероидной опасности и астробиологии, минералогии и материаловедения. В Антарктиде существует уникальный механизм накопления такого вещества. Огромные площади антарктических ледников являются естественными накопителями космического вещества на протяжении многих миллионов лет. Поскольку ледники находятся в постоянном движении, они «транспортируют» их в особые места. Со временем лед сползает с антарктических куполов к океану. Встречая на пути горы, скальные гряды, или нунатаки, лед начинает наползать на них, при этом на выступающих участках льда происходит его эрозия сильнейшими стоковыми ветрами, достигающими скоростей 200–300 км/ч. Таким образом, метеориты оказываются на поверхности. Сухой воздух и низкие температуры обеспечивают сохранность упавших метеоритов на протяжении многих лет. На космических снимках места таких поднятий льда хорошо видны и из-за своего цвета они называются участками голубого льда.

Первые находки метеоритов на участке голубого льда были сделаны вблизи гор Yamato и с 1974 г. стартовали ежегодные японские, а с 1976 г. метеоритные экспедиции ANSMET (США). За все время работы они нашли уже более 20 000 метеоритов, что составляет порядка 3/4 от всех найденных метеоритов на Земле, среди них марсианские и лунные метеориты. В 1979–1981 гг. Комитет по метеоритам АН СССР направлял группы сотрудников (В. И. Цветков, А. В. Иванов, Э. С. Горшков, А. А. Ульянов, А. А. Пронин, Г. С. Кривоплясов) для сбора антарктических метеоритов, однако во всех случаях им не удалось провести полевые работы за пределами советских антарктических станций.

В сезон 2015/2016 г. в составе 61-й РАЭ впервые удалось организовать специализированный полевой отряд для поиска метеоритов в Антарктиде. Это осуществилось во многом благодаря многолетнему опыту по поиску, сбору и изучению внеземного вещества Метеоритной экспедицией УрФУ в различных климатических зонах, а также наличию в составе отряда опытных спортсменов-альпинистов, туристов. Все члены группы были хорошо экипированы и имели специальное снаряжение для организации работы

автономного полевого лагеря на протяжении трех недель в горах Ломоносова (160 км от станции Новолазаревская, массив Вольтат, Земля Королевы Мод).

Поисковый отряд состоял из шести человек. Заброску отряда в Антарктиду из Кейптауна до ст. Новолазаревская и далее в зону поиска осуществила компания ALCI (рис. 1). На участках голубого льда и прилегающих к горам моренах отряд работал в период с 23 декабря 2015 г. по 6 января 2016 г. Базовый лагерь был организован на склоне горы Эхо, на котором была обустроена ровная площадка и установлена палатка тоннельного типа из прочных материалов. Место для установки палатки было частично защищено скалой с южной стороны и ветрозащитными стенками из камней с восточной. Как показал наш опыт, эти усилия по обустройству лагеря не были напрасны, с 25 по 29 января бушевала настоящая буря, и скорость ветра достигала 30 м/с (рис. 2). В связи с плохой погодой активная фаза поисков началась только 30 декабря.

Район поисков – участки голубого льда и морены, прилегающие к южным склонам гор Ломоносова (71,515 S, 15,519 E), небольшой горной гряды, состоящей из вершин Выстрел, Осечка, Эхо и Форпостен. Расстояния от базового лагеря до вершин Осечка и Форпостен – 3–3,5 км и 7–8 км соответственно. Наиболее интересным оказалось ледовое поле в районе горы Осечка, рельеф которого соответствовал классической схеме выноса образцов горных пород и метеоритного вещества на поверхность. В процессе работ участники выполняли визуальный поиск метеоритов на участках голубого льда и приборный поиск на моренах металлоискателем Minelab Explorer SE.

Техника поиска заключалась в следующем. При визуальном поиске участники отряда выстраивались цепью на расстоянии 4–5 м друг от друга и одновременно двигались 250–300 м в направлении заранее выбранного ориентира, затем разворачивались на 180 градусов, смещались на 10–15 м и двигались в обратную сторону. Треки записывались на GPS-навигаторы и позже переносились на карту в компьютере. При движении по ледовому полю участники визуально осматривали образцы камней и тестировали магнитами те из них, которые явно отличались по внешним признакам от образцов горных пород (рис. 3). Поиск осложнялся наличием большого количества фрагментов горных пород на льду, сильными ветрами до 10–15 м/с и наличием ледниковых трещин. Тем не менее, за все время поисков удалось



Рис. 1. Схема заброски в район поисков



Рис. 2. Полевой лагерь в бурю



Рис. 3. Дискуссия о природе образцов при визуальном поиске

собрать свыше 30 кг вещества, имеющего, возможно, метеоритное происхождение. Дальнейшее изучение этого вещества будет проводиться в специализированной лаборатории НОЦ «Нанотех» УрФУ, где будет сделан окончательный вывод о его происхождении. Для двух образцов была подтверждена метеоритная природа уже в полевых условиях. Среди собранного в окрестностях гор Ломоносова вещества идентифицированы редкие метеориты хондрит переходного класса H3/4 LOM 15001 (рис. 4) и эвкрит LOM 15002 (рис. 5).

Помимо поиска метеоритного вещества задачей отряда был также отбор проб голубого льда для исследования космической пыли по программе лаборатории криоастробиологии Петербургского института ядерной физики (ПИЯФ). Были отобраны образцы голубого льда на разных участках вблизи гор Осечка и Эхо, два с поверхности ледового поля и один образец из ледовой трещины с глубины 10 м. Образцы упакованы в термоконтейнеры с хладагентами и доставлены на станцию Новолазаревская для дальнейшей транспортировки в лабораторию ПИЯФ.

В заключение следует отметить, что цели, поставленные перед первым поисковым метеоритным отрядом РАЭ, достигнуты. А именно: произведена разведка перспективных для поиска метеоритов участков голубого льда в районе гор Ломоносова массива Вольгат, найдены образцы метеоритного вещества, проведен отбор образцов голубого льда для исследования космической пыли по программе

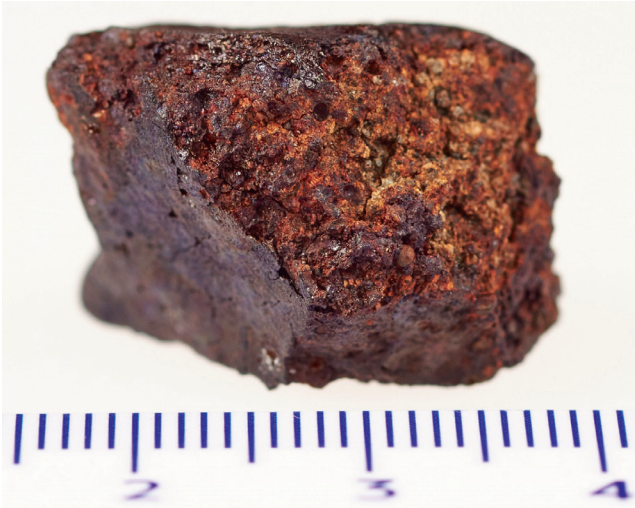


Рис. 4. Хондрит LOM 15001, найден Сергеем Малагамбой 31 декабря 2015 г.

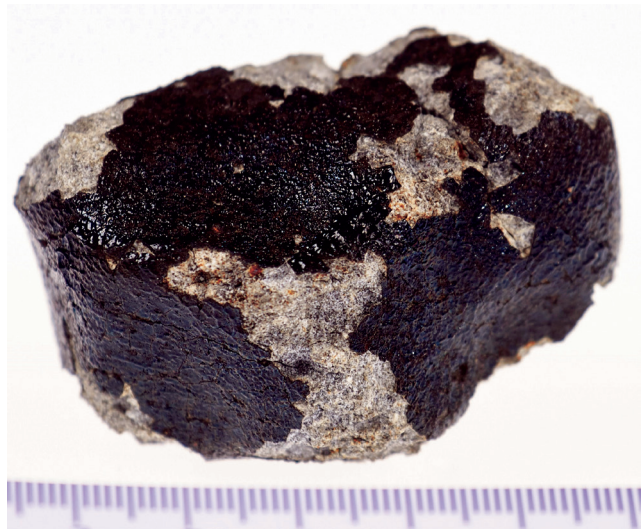


Рис. 5. Ахондрит LOM 15002, найден Александром Пастуховичем 1 января 2016 г.

лаборатории криоастробиологии ПИЯФ, практически доказана возможность организации автономного лагеря в сложных погодных и ледовых условиях, получен бесценный опыт организации и проведения поисковых работ в Антарктиде. Участники метеоритной экспедиции надеются, что, несмотря на значительные финансовые расходы, уникальная работа

российских полевых отрядов по поиску внеземного вещества в Антарктиде будет продолжена. В этот раз значительная финансовая поддержка была получена по программе 5-100 (акт 211 Правительства Российской Федерации), от спонсора ООО «Инженерная группа ПЛАНА» и мероприятий Союза студентов УрФУ.

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ВЕЩЕСТВА МЕТЕОРИТА ЧЕЛЯБИНСК**Е. В. Петрова, В. И. Гроховский**Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
г. Екатеринбург, evgeniya_zh@mail.ru

Хондрит Челябинск LL5 S4 W0 – знаменитый метеорит, падение которого на поверхность Земли случилось 15 февраля 2013 г. К настоящему моменту вещество этого обыкновенного хондрита представляется хорошо изученным (см., например, [Galimov, 2013; Галимов, 2014; Reigher, 2015 и др.]). Однако некоторые аспекты формирования родительского тела хондрита Челябинск LL5, его ударной предыстории и некоторых особенностей структуры его вещества остаются не описанными.

Если рассмотреть формирование вещества этого метеорита в обратной последовательности, можно отметить следующие процессы:

1) окисление вещества в результате воздействия кислородсодержащей атмосферы и воды (земное выветривание) и изменение состава и структуры вещества, вызванное этими процессами;

2) абляция и формирование коры плавления в процессе торможения фрагментов метеорита земной атмосферой;

3) фрагментация метеороида в процессе торможения и преодоления скоростного барьера [Melosh, 2013; Gritsevich, 2014; Popova, 2014];

4) ударное событие, вызвавшее отделение тела Челябинского метеороида от родительского астероида, приведшее к изменению его траектории на траекторию сближения с Землей. Подобных событий может быть несколько, они могут сопровождаться уменьшением массы метеороида;

5) массивное ударное событие в родительском астероиде, вызвавшее формирование структуры вещества, состоящее из расплава, светлой и темной литологий;

6) ударные события. В структуре образцов светлой литологии можно наблюдать результаты этих событий как в изменениях изотопного состава [Reigher, 2015], так и в виде появления зеркал скольжения в веществе светлой литологии [Vadyukov, 2015]. В итоге, структура получила ударные эффекты, соответствующие степени ударного метаморфизма S4;

7) дифференциация вещества и термический метаморфизм в родительском теле продолжительностью, достаточной для преобразования вещества в соответствующее петрологическому типу 5;

8) агломерация частиц в родительское тело обыкновенного хондрита химической группы L;

9) аккреция вещества;

10) образование хондр;

11) конденсация первичных минералов из протопланетного облака.

Эффекты всех перечисленных процессов присутствуют в изученном веществе обыкновенного хондрита Челябинск LL5. Вещество хондрита представлено светлой и темной литологиями в отдельных фрагментах, но наиболее ярко проявляется в осколках крупного образца, извлеченного из озера Чебаркуль. Формирование разных литологий произошло на этапе массивного ударного события в родительском теле и представляло собой процесс ударного кратерообразования [Petrova, 2016a]. При подробном изучении структуры хондрита было выделено 7 характерных зон в веществе, имеющих различную историю образования [Petrova, 2016b].

Светлая литология представляет собой исходное вещество с составом обыкновенного хондрита химической группы L, претерпевшее метаморфизм в родительском теле до состава, соответствующего петрологическому типу 5. Охлаждение вещества происходило медленно, с ударными воздействиями до 30–35 Гпа и нагревом на 250–300 °С согласно ударной степени S4 [Stoffler, 1991]. В веществе присутствуют следы нескольких ударов. Макроэффектами этих событий являются обширно представленные в структуре зеркала скольжения и трещины. Изменения минерального состава в результате ударов описаны в [Ozawa, 2014; Vadyukov, 2015], перераспределение элементов и изотопное датирование – в [Reigher, 2015].

Темная литология состоит из визуально различных черной и серой зон. Черная зона представляет нагретое в результате соприкосновения с расплавом вещество светлой литологии. Серая зона представлена ударным расплавом исходного вещества. Образование черных зон происходило на границе раздела: светлая литология – ударный расплав. Основным действующим фактором была температура. Структура вещества черных зон темной литологии отличается отсутствием трещин. Изучение микроструктуры вещества показало, что механизм потемнения связан с заполнением трещин и прожилков расплавом троилита и металла в процессе нагрева вещества [Kohout, 2014]. В то же время в серой зоне наблюдаются крупные трещины. Серые зоны расплава образованы в процессе ударного кратерообразования как результат массивного ударного события, при котором вещество разогревается до температур выше 2000 °С. События

такого масштаба связаны с процессами: образования на поверхности родительского тела кратера с расплавом; остывания расплава и формирования микрокристаллов троилита, металла, хромита в пузырьках [Sharygin, 2015]; образования трещин, усадочных раковин; нагрева вещества светлой литологии и превращения ее в вещество темной литологии.

Смешанная литология, частицы светлой литологии и хондры в темной матрице. Особенности сверхтонкой структуры ядер железа в железосодержащих минералах данных образцов в сравнении с образцами светлой и темной литологий описаны в [Oshtrakh, 2014; 2016]. Процесс формирования данной структуры связан с дифференцированным воздействием ударной волны на минералы метеорита.

Кроме того, можно рассматривать как характерные структурные зоны две структурные разновидности в коре плавления, ударно-сдвиговые прожилки и область усадочных раковин в серой зоне темной литологии.

Таким образом, предложена модель формирования структуры вещества метеорита Челябинск LL5, которая образовалась в результате нескольких ударных событий в космосе. Одним из таких событий оказался массивный удар, приведший к образованию ударного кратера, заполненного расплавом, и формированию структуры типа зювита, наблюдаемой в земных ударных кратерах.

**Работа выполнена при поддержке гранта
РФФИ № 15-35-21 164 мол_а_вед.**

ЛИТЕРАТУРА

1. Badyukov D. D., Raitala J., Kostama P., Ignatiev A. V. Chelyabinsk Meteorite: Shock Metamorphism, Black Veins and Impact Melt Dikes, and the Hugoniot // *Petrology*. 2015. Vol. 23. P. 103–115.
2. Galimov E. M., Kolotov V. P., Nazarov M. A., Kostitsyn Yu. A., Kubrakova I. V., Kononkova N. N., Roshchina I. A., Alexeev V. A., Kashkarov L. L., Badyukov D. D., Sevast'yanov V. S. Analytical results for the material of the Chelyabinsk meteorite // *Geochemistry International*. 2013. Vol. 51. P. 522–539.
3. Галимов Э. М., Колотов В. П., Назаров М. А. и др. Результаты вещественного анализа метеорита Челябинск // *Метеорит Челябинск – год на Земле: материалы Всерос. науч. конф. Челябинск, 2014*. 694 с.
4. Gritsevich M., Grokhovsky V. I., Kohout T., Koneva E. V. Physical Properties, Structure and Fracturing of the Chelyabinsk LL5 Meteorite Body // *Meteoritics & Planetary Science*. 2014. Vol. 49. P. 5364.
5. Kohout T., Gritsevich M., Grokhovsky V. I., Yakovlev G. A., Haloda J., Halodova P., Michallik R. M., Penttilä A., Muinonen K. Mineralogy, reflectance spectra, and physical properties of the Chelyabinsk LL5 chondrite – insight into shock induced changes in asteroid regoliths // *Icarus*. 2014. Vol. 228. P. 78–85.
6. Melosh J. Fragmentation of the Chelyabinsk Fireball // *American Geophysical Union, Fall Meeting 2013*.
7. 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 Interactions*. 2014. Vol. 226. P. 559–564.
8. 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. Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2016. Vol. 308. P. 1103–1111.
9. Ozawa S., Miyahara M., Ohtani E., Koroleva O., Ito Y., Litasov K. D., Pokhilenko N. P. Jadeite in Chelyabinsk meteorite and the nature of an impact event on its parent body // *Nature Scientific Reports*. 2014. Vol. 4.
10. Petrova E. V., Grokhovsky V. I. Impact cratering model of the Chelyabinsk meteoroid formation // *Bulletin of The Geological Society of Finland. Special Volume. Abstracts of the 32nd Nordic geological Winter Meeting 13th–15th January 2016. Helsinki, Finland* : 2016. P. 282–283.
11. Petrova E. V., Grokhovsky V. I., Muftakheldinova R. F. Heat Treatment of the Different Structure Zones in the Chelyabinsk Meteorite // *Meteoritics and Planetary Science*. 2016. Vol. 51.
12. Popova O. P., Jenniskens P., Emel'yanenko V., Kartashova A. et al. Chelyabinsk Airburst and Damage Assessment. // *Science*. 2013. Vol. 342. P. 1069–1073.
13. Righter K., Abell P., Agresti D., Berger E. L. et al. Mineralogy, petrology, chronology, and exposure history of the Chelyabinsk meteorite and parent body // *Meteoritics & Planetary Science*. 2015. Vol. 50. № 10. P. 1790–1819.
14. Sharygin V. V., Grokhovsky V. I., Yakovlev G. A. Mineral Condensates in Black Lithology of Chelyabinsk Chondrite // *Meteoritics & Planetary Science*. 2015. Vol. 50. P. 5274.
15. Stoffler D., Keil K., Scott E. R. D. Shock metamorphism of ordinary chondrites // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1991. Vol. 55. P. 3845–3867.

МИНЕРАЛОГИЯ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ ЛАНСФОРДИТА – РЕДКОГО ПРИРОДНОГО КРИСТАЛЛОГИДРАТА

С. С. Потапов¹, М. В. Штенберг¹, Н. В. Паршина¹, О. Я. Червяцова²

¹ Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс, spot@ilmeny.ac.ru

² Государственный заповедник «Шульган-Таш», д. Иргизлы

Кристаллогидраты – кристаллы, содержащие молекулы воды и образующиеся, если в кристаллической решетке катионы образуют более прочную связь с молекулами воды, чем связь между катионами и анионами в кристалле безводной соли. Недавно нами установлены минералы-кристаллогидраты – роценит, старкиит и эпсомит – в пещере-руднике Кон-и-Гут [Потапов и др., 2015a]. В данной работе речь пойдет о другом кристаллогидрате – *лансфордите* $MgCO_3 \cdot 5H_2O$, редкой природной моноклинной β-модификации пентагидрата карбоната магния, достоверно и надежно установленной нами из минералогических сборов, выполненных О. Я. Червяцовой и П. Ю. Якубсоном в январе 2015 г. в Самарской области [Потапов и др., 2015б].

Объектом исследований являются подземные горизонтальные горные выработки по добыче известняка, расположенные в восточной части массива Тип-Тяв, на левом берегу реки Волги (Саратовское водохранилище), в 700 м ниже устья реки Сок. Морфологически подземные горные выработки представляют собой систему взаимно перпендикулярных подземных галерей – штолен и штреков сечением 4 × 5 м. Выработки заложены по простиранию карбонатных пород гжельского яруса верхнего карбона. В разрезе осадочной толщи встречаются органогенные фузулиновые известняки мощностью 1,5 м, мелкокристаллические доломиты мощностью 1 м, снова органогенные фузулиновые известняки (7 м) и, наконец, органогенные доломиты (11 м). Часть горных выработок впоследствии была оснащена искусственной системой охлаждения и переоборудована под хладокомбинат «Красноглинский холодильник». Южная часть горных выработок с момента прекращения разработки сохранилась практически в первоначальном виде и не подвергалась искусственному охлаждению. Для увязки минералообразования с микроклиматическими особенностями подземного пространства на момент отбора минеральных образцов с лансфордитом была проведена площадная температурная съемка воздуха с использованием ртутного психрометрического термометра в режиме праща. В юго-восточной, наиболее теплой части горных выработок, где обнаружена лансфордитовая минерализация, температура воздуха составляет +4,3 °C [Потапов и др., 2015б].

Лансфордит был открыт давно, еще в 1888 г., химиком и минералогом Фридрихом Августом Генцем (Frederick Augustus Genth, 1820–1893) [Barker, 1901]

в виде сталактитов на угольных месторождениях Пенсильвании близ местечка Лансфорд (Lansford) в США [Genth, 1888; Genth, 1889; Genth, Penfield, 1890]. Позже лансфордит был обнаружен в гидромагнетитовых отложениях в Канаде, в продуктах выветривания ультрамафических горных пород в Норвегии, в минеральных осадках озер Центральной Азии совместно с доломитом и гидромагнетитом, а также кристаллизующимся при участии микроорганизмов в гниющих тканях гигантского кактуса вместе с другими гидрокарбонатами магния и кальция.

Лансфордит был синтезирован в лабораторных условиях из насыщенного раствора бикарбоната магния, полученного в автоклаве [Hill et al., 1982]. Рост мелких призматических кристаллов лансфордита из раствора происходил при температуре 15 °C, при этом одновременно на поверхности раствора росли игольчатые кристаллы несквегонита. Когда температура раствора поддерживалась около нуля градусов, лансфордит кристаллизовался один. При этом устойчивость лансфордита сохранялась до температуры 10 °C, а при повышении температуры лансфордит трансформировался в тригидрат карбоната магния – несквегонит $MgCO_3 \cdot 3H_2O$. Из эксперимента следует, что лансфордит кристаллизуется и устойчив при околонулевых температурах.

Изучение структуры синтезированного лансфордита выполнено китайскими специалистами: $a = 7.364$, $b = 7.632$, $c = 12.488$, $\alpha = 90$, $\beta = 101.75$, $\gamma = 90$, $V = 687.144$, $D = 1.686$, пространственная группа $P2_1/c$ [Liu et al., 1990]. N. Fabrizio et al. [2016] впервые решена структура лансфордита на наших природных образцах из штолен. Кристаллическую структуру лансфордита можно посмотреть на интернет-ресурсе (<https://www.mineralienatlas.de/jmol/jsmol/matlasbig.php?id=2130>).

Что касается находок лансфордита в пещерах, то, как отмечают С. Hill & Р. Forti [1997], его находки единичны и не достоверны (доказательно не подтверждены). Этот минерал на основании рентгенофазового анализа был предположен в виде примеси в составе лунного молока – мондмилха – в канадской пещере *Кастельгард* (Castleguard Cave) [Hartmon et al., 1983] и в виде белой тонкозернистой массы в ассоциации с гидромагнетитом в пещере Валя Ри (Valea Rea Cave) в Карпатах [Onac, 2003]. Е. П. Базарова [2013] указывала на находки лансфордита в составе криоминеральных образований в пещере Горомэ в Бурятии совместно с гипсом и в пе-

щере Хрустальная совместно с икаитом, совместно с моногидрокальцитом в составе мелких кораллитов и кристалликов в Онотских пещерах. Но, к сожалению, никаких диагностических признаков и фактурных данных лансфордита в статье не указывается.

Нами лансфордит был диагностирован рентгенографически (дифрактометр ДРОН 2.0, CuK_α -излучение, лаборатория Института минералогии УрО РАН, оператор – Е. Д. Зенович) (табл. 1) в серии проб, отобранных О. Я. Червяцовой 13 января 2015 г. в штольнях по добыче известняка, сопряженных с подземным холодильником.

Некорректность расчета интенсивностей ряда линий на рентгенограмме связана с отражениями и частичным наложением линий примесей кальцита и кварца (в табл. 1 они не показаны), от которых невозможно избавиться.

Нативные образцы лансфордита из штолен представляют собой сферолитовые почковатые агрегаты совместно с кальцитом (рис. 1а), агрегаты скелетных кристаллов (рис. 1б), волокнистые шелковистые агрегаты с длиной волокон до 2–3 см (рис. 1в) и агрегаты типа антолитов из плотно прилегающих друг к другу субпараллельно изогнутых волокон (рис. 1г). Лансфордит проб Хол 13.01.15/2 и Хол 13.01.15/4 образовался в закарстованной вертикальной трещине, вскрывающейся в забое горной выработки (рис. 1а, б). Лансфордит проб Хол 13.01.15/7 и Хол 13.01.15/8 сформировался на стене горной выработки (рис. 1в, г). Цвет лансфордита – от бесцветного в тонких волокнах, белого в плотных агрегатах до рыжеватого и бурого, видимо, из-за неустановленных примесей, концентрирующихся на периферических частях агрегатов.

Отобранные образцы лансфордита изучены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе JSM-6390LV, JEOL с напылением углеродом и энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) на аппаратуре INCA Energy 450 в Институте геологии и геохимии УрО РАН (аналитик – Л. В. Леонова). Видно, что лансфордит образует агрегаты субпараллельных нитевидных нередко изогнутых кристаллов (рис. 2).

Спектроскопические исследования (Рамановская и инфракрасная спектроскопия) синтезированного лансфордита выполнены при низких температурах (ниже 0 °С) ранее английскими специалистами [Coleyshaw et al., 2003]. Нами же Рамановские спектры природного лансфордита из штолен получить не удалось, тогда как инфракрасные спектры пропускания всех имеющихся у нас 4 образцов были зарегистрированы на ИК Фурье спектрометре Nicolet-6700 Thermo Scientific в диапазоне 400–4000 см^{-1} , разрешение – 4 см^{-1} , количество сканов – 32. Пробы были подготовлены по стандартной методике путем прессования навески вещества (~ 1 мг) в таблетки с KBr (530 мг).

На рис. 3 в сравнении представлены ИК-спектры изученной пробы Хол 13.01.15/7 и синтетического лансфордита. Видно, что спектры имеют идентичный набор линий во всем диапазоне, что позволяет идентифицировать минерал из штольни именно как лансфордит – редкий водный карбонат магния. Перераспределение в интенсивности линий можно объяснить различной степенью упорядоченности структуры. Интерпретация линий поглощений типична для водных карбонатов: полосы в области 600–800 см^{-1} связаны с деформационными колебаниями CO_3^{2-} , линии в области 900– см^{-1} относятся к валентным симметричным колебаниям CO_3^{2-} . Широкая полоса 1420 см^{-1} относится к валентным ассиметричным колебаниям CO_3^{2-} . Полосы в области 1600–1700 см^{-1} присущи деформационным колебаниям молекул воды, а валентные колебания связей О–Н находятся в области 3000–3600 см^{-1} [Hill et al., 1982]. Как отмечается в работе [Hill et al., 1982], наличие множества полос поглощения в «водной» области связано с присутствием пяти кристаллографически различно ориентированных групп H_2O в элементарной ячейке лансфордита. Кроме того, в области валентных колебаний CO_3^{2-} наблюдается по крайней мере три набора полос. Все это указывает на сложное взаимное расположение карбонат-ионов и молекул воды в структуре лансфордита.

Необходимо отметить, что лансфордит неустойчив при комнатной температуре и переходит в не-

Таблица 1. Рентгенограммы лансфордита пробы Хол-13.01.15/8 из штолен по добыче известняка (1) и эталонного синтетического лансфордита $\text{MgCO}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ (2)

1		2 (JCPDS*)			1		2 (JCPDS*)		
d, Å	I	d, Å	I	hkl	d, Å	I	d, Å	I	hkl
7.227	21	7.20969	19.70	100	3.041	15	3.04584	12.80	10 $\bar{4}$
6.136	15	6.11316	26.20	002	2.836	68	2.84083	79.70	122
5.248	41	5.24096	30.30	110	2.785	14	2.78553	21.70	023
5.102	51	5.09808	45.10	11 $\bar{1}$	2.546	18	2.54904	25.20	22 $\bar{2}$
4.784	11	4.77127	13.20	012	2.163	4	2.16458	13.80	124
4.580	100	4.57789	100.00	111	2.092	7	2.09599	21.40	302
4.310	23	4.30633	22.00	11 $\bar{2}$	2.009	7	2.00878	12.50	133
3.236	39	3.23709	50.40	022	1.909	5	1.90800	11.20	040

Примечание: *Joint Committee on Powder Diffraction Standards – Объединенный комитет по стандартам порошковой дифракции.

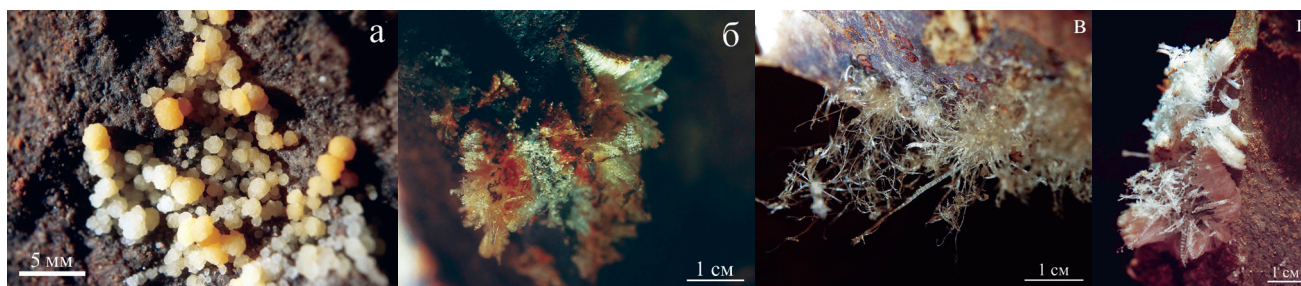


Рис. 1. Лансфордит из штолен встречается в виде сферолитовых почковатых агрегатов совместно с кальцитом (проба Холл 13.01.15/2 (а), агрегатов скелетных кристаллов (проба Холл 13.01.15/4) (б), волокнистых агрегатов (проба Холл 13.01.15/7) (в) и антолитов (проба Холл 13.01.15/8) (г)

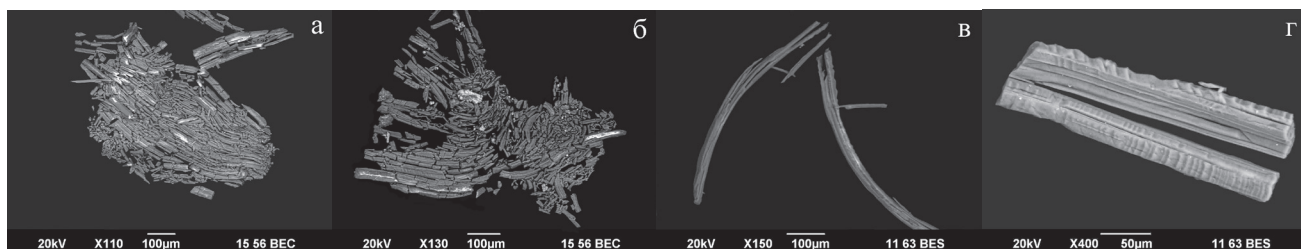


Рис. 2. СЭМ фото агрегатов и нитевидных кристаллов лансфордита. Проба Холл 13.01.15/8

сквегонит $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ при $15^\circ C$. ИК-спектры несквегонита и лансфордита значительно отличаются друг от друга (см. рис. 3). Некоторые авторы [Frost & Palmer, 2011] изучали ИК-спектры поглощения и эмиссии несквегонита. По наличию высокочастотных полос в области 1511 и 1528 см^{-1} , которые относятся к колебаниям $HCO_3^{(-)}$ групп, они пришли к выводу, что формулу данного минерала лучше представлять как $Mg(OH)(HCO_3) \cdot 2H_2O$. Присутствие OH-групп хорошо объясняет узкую высокочастотную полосу в области 3568 см^{-1} . Тем не менее, несмотря на структурную перестройку, в несквегоните сохраняется большое разнообразие позиций молекул воды.

Таким образом, наши находки редкого природного кристаллогидрата лансфордита, формирующегося в настоящее время в подземных горных выработках в субэвральном условиях при температуре $+4.3^\circ C$, приурочены к зоне проявления карста и пространственно тяготеют к эллипсоидным кремневым конкрециям-септариям. Проведенные нами спектроскопические исследования подтверждают, что главным минералом изученных проб из штолен является лансфордит. Структурные перестройки, отражающие трансформацию лансфордита в несквегонит, на полученных ИК-спектрах не наблюдаются.

Авторы благодарны Е. Д. Зенович за оперативную съемку рентгенограмм и Л. В. Леоновой за работу на сканирующем электронном микроскопе.

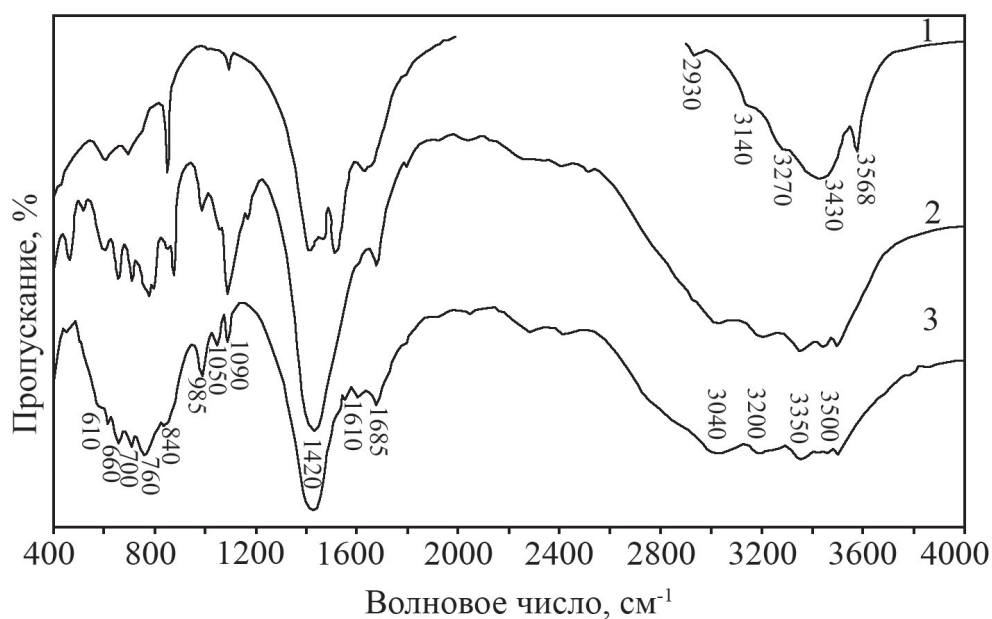


Рис. 3. ИК-спектры пропускания несквегонита из работы [White, 1971] (1), изученной пробы Холл 13.01.15/7 (2) и лансфордита из работы [Hill et al., 1982] (3)

ЛИТЕРАТУРА

1. Базарова Е. П. О криогенной минерализации в Олотских пещерах (Иркутская область) // Минералогия техногенеза – 2013. Миасс : ИМин УрО РАН, 2013. С. 140–149.
2. Потапов С. С., Паршина Н. В., Базарова Е. П., Максимович Н. Г. Находка кристаллогидратов сульфатов железа и магния – роценита, старкиита и эпсомита в пещере-руднике Кон-и-Гут (Азиатская Патагония) // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти П. Н. Чирвинского. Пермь : ПГУ, 2015а. Вып. 18. С. 95–101.
3. Потапов С. С., Паршина Н. В., Червяцова О. Я., Якубсон П. Ю. Находка лансфордита $MgCO_3 \cdot 5H_2O$ – редкого природного кристаллогидрата // Минералогия. 2015б. № 3. С. 23–30.
4. Barker G. F. Memoir of Frederick Augustus Genth. 1820–1893. Read before the National Academy. November 12, 1901. P. 201–231.
5. Coleyshaw E. E., Crump G., Griffith W. P. Vibrational spectra of the hydrated carbonate minerals ikaite, monohydrocalcite, lansfordite and nesquehonite // Spectrochimica Acta. 2003. Part A59. P. 2231–2239.
6. Frost R. J., Palmer S. J. Infrared and infrared emission spectroscopy of nesquehonite $Mg(OH)(HCO_3) \cdot 2H_2O$ – implications for the formula of nesquehonite // Spectrochim. Acta A-M. 2011. Vol. 78. № 4. P. 1255–1260.
7. Genth F. A. Z. Kristallogr. Mineral. 1888. № 14.
8. Genth F. A. Z. Kristallogr. Mineral. 1889. № 17.
9. Genth F. A., Penfield S. L. On Lansfordite, Nesquehonite, and Pseudomorphs of Nesquehonite, after Lansfordite // Am. Jour. Sci. 1890. February. XXXIX. P. 121–137.
10. Harmon R. S., Atkinson T. C., Atkinson J. L. The mineralogy of Castleguard Cave, Columbia icefield, Alberta, Canada // Arctic and Alpine Research. Vol. 15. № 4. 1983. P. 503–516.
11. Hill C., Forti P. Cave minerals of the world. Huntsville, USA., 1997. 463 p.
12. Hill R. J., Canterford J. H., Moyle F. J. New data for lansfordite // Mineralogical magazine. 1982. Vol. 46. P. 453–457.
13. Liu B. N., Zhou X. T., Cui X. S., Tang J. G. Synthesis of lansfordite $MgCO_3 \cdot 5H_2O$ and its crystal structure investigation // Science in China. 1990. B33. P. 1350–1356.
14. Nestola Fabrizio, Kasatkin A. V., Potapov S. S., Chervyatsova O. Ya. First crystal-structure determination of natural $MgCO_3 \cdot 5H_2O$ lansfordite // Mineralogical Magazin. 2016. (In press).
15. Onac B. P. Minerals of the Carpathians: first update // Acta Mineralogica-Petrographica Abstract Series 1. Szeged, 2003.
16. White W. B. Infrared characterization of water and hydroxyl ion in the basic magnesium carbonate minerals // American Mineralogist. 1971. Vol. 56. P. 46–53.
17. Кристаллическая структура лансфордита // URL: <https://www.mineralienatlas.de/jmol/jsmol/matlas-big.php?id=2130>.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ТУРМАЛИНА БЕРЕЗОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЗОЛОТА

С. В. Прибавкин, Д. С. Замятин

Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург

Турмалин является обычным акцессорным минералом горных пород, формирующихся во многих геологических обстановках: при условии наличия в системе бора он способен кристаллизоваться в широком диапазоне температур, давлений, кислотности, активности летучих компонентов. Эта способность определяется широкими возможностями кристаллической структуры к вхождению в нее ионов с разными радиусами и зарядами. По аналогии с породообразующими минералами состав турмалина может характеризовать формационные типы магматических и метасоматических пород.

Березовское месторождение – классический объект золото-кварцевой формации, сопряженной с бе-

резит-лиственитовыми метасоматитами [Бородаевский, Бородаевская, 1947; Сазонов, 1975; Сазонов, Коротеев, 2009]. Однако, как и многие крупные месторождения золота, оно характеризуется развитием разноформационных метасоматитов. Например, на месторождении широко проявлена дорудная пропилитизация, сменяемая метасоматитами гумбеитовой формации, несущими вольфрамовую минерализацию, и собственно золоторудной березит-лиственитовой формацией [Сазонов, Коротеев, 2009; Спиридонов и др., 2014]. Все эти образования могут содержать турмалин, который встречается в виде удлиненных кристаллов серой, зеленой, коричневой, черной окраски. Он развит в виде пойкилобластов в составе

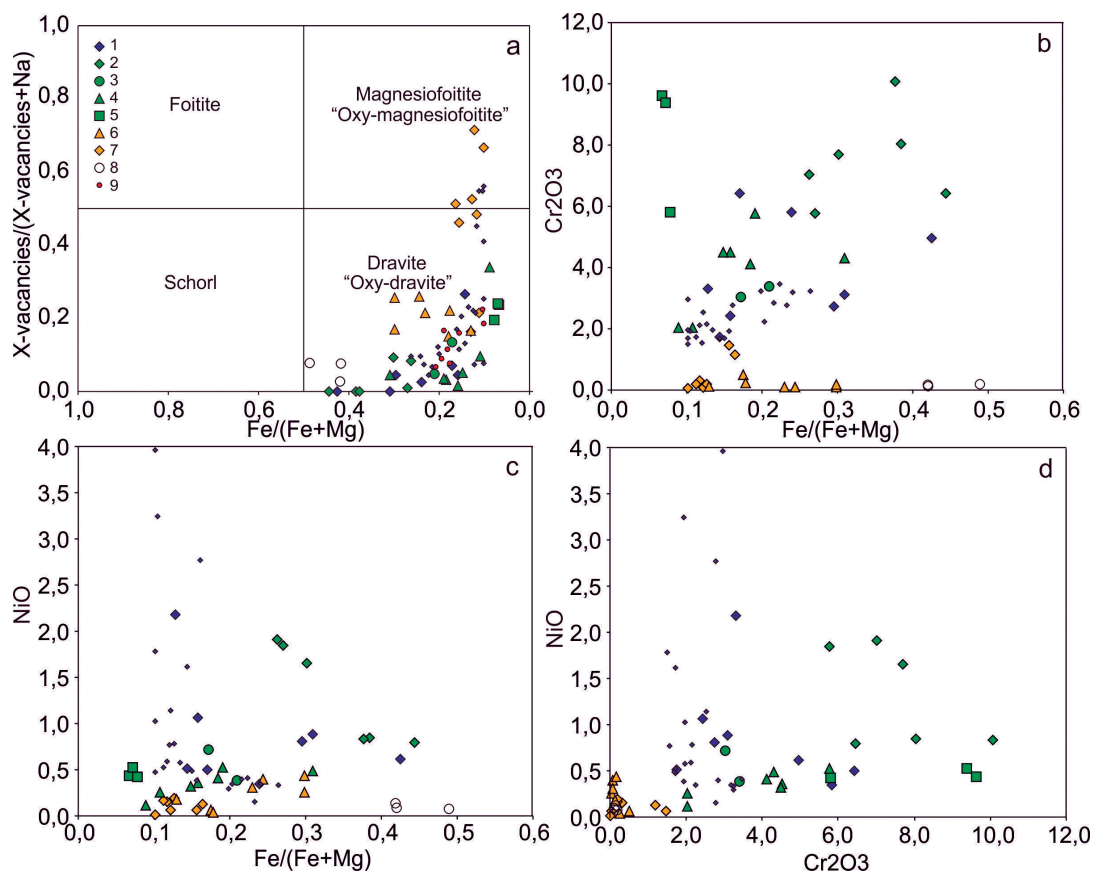


Рис. 1. Состав турмалина Березовского месторождения в координатах X-вакансия – Mg/(Mg + Fe) (a), Cr – Fe/(Fe + Mg) (b), Ni – Fe/(Fe + Mg) (c), Ni-Cr (d): 1 – турмалин-карбонат-кварцевые жилы в пропилитах «турмалиновой копи», гора Успенская (крупные значки – авторские данные Б10, Б11, мелкие значки – литературные данные (Baksheev, Kudryavtseva, 2004)); 2–6 – турмалин-карбонат-кварцевые и турмалин-карбонатные жилы в апогипербазитовых лиственитах: 2 – шахта Центральная (Б8), 3 – шахта № 5 (Б2), 4 – шахта № 5 (Б3, Б4), 5 – карьер на Золотой горке (Б5); 6 – аподиабазовый лиственит, шахта Центральная (Б1); 7 – пиррофиллит-турмалин-кварцевые жилы (Б31) и апогабровые листвениты (Б28) Кремлевского рудника; 8 – кварцевый прожилок с турмалином, рутилом, карбонатом в березите, карьер на Золотой горке (Б9); 9 – апобазальтовые гумбеиты, шахта Центральная (Спиридонов и др., 2014)

метасоматитов и кристаллов в составе гидротермальных прожилков.

Нами изучен турмалин апогипербазитовых и апобазитовых метасоматитов, а также турмалин сопряженных с ними карбонатных, карбонат-кварцевых и пиррофиллит-кварцевых жил. Турмалин метасоматитов выделен из аподиабазовых лиственитов шахты Центральная и Кремлевского рудника. Турмалин кварц-карбонатных прожилков отобран из апогипербазитовых прожилков «турмалиновой копи» и лиственитов шахты Центральная, № 5, карьера на Золотой горке. Турмалин пиррофиллит-кварцевых жил, сопряженных с лиственитами, происходит из Кремлевского рудника. Также был проанализирован турмалин кварцевых жил из березитизированных гранитов Золотой горки.

Исследованный турмалин по составу отвечает дравиту – магнезиофойтиту (рис. 1а). Турмалин из апогипербазитовых метасоматитов и сопряженных с ними жил обладает более высоким содержанием Na в сравнении с Na-дефицитным турмалином апобазитовых метасоматитов и особенно жил, содержащих пиррофиллит. Данное обстоятельство может отражать различия в кислотности водных растворов и активности в них натрия. Хорошим дискриминационным фактором между апогипербазитовыми и апобазитовыми метасоматитами является содержание Cr и Ni в турмалинах (рис. 1б, с). Максимальным содержанием Cr обладает турмалин, сопряженный с метасоматитами березит-лиственитовой формации, что связано с мобильностью Cr в кислых и щелочных растворах, по сравнению с околонейтральными. По мере развития лиственитизации растет и железистость турмалина. Это хорошо видно при сравнении турмалина из бурых и зеленых лиственитов. Поведение Ni в турмалинах более сложное. С одной стороны, отмечается слабая отрицательная корреляция между Ni и Cr (рис. 1d) или между Ni и Fe/(Fe + Mg) (рис. 1с), предполагающая влияние активности кислорода и кислотности. С другой стороны, отмечается связь с активностью серы, поскольку турмалин в ассоциации с сульфидами и сульфоарсенидами никеля содержит меньше Ni, нежели в их отсутствие.

В заключение отметим, что полученные результаты во многом дополняют и подтверждают ранее опубликованные данные [Кудрявцева, Бакшеев, 2003]. Химизм турмалина метасоматитов Березовского месторождения значимо контролируется составом исходного субстрата. Это актуально как для Cr, так и для Ni. Активность кислорода и серы оказывает влияние на вхождение Ni в структуру турмалина. Кислотно-щелочные свойства флюида влияют на содержание в турмалине Na.

Работа выполнена в Центре коллективного пользования «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН при финансовой поддержке РФФИ (соглашение № 16-17-10283 от 24 мая 2016 г.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Бородаевский Н. И., Бородаевская М. Б. Березовское рудное поле. М. : Металургиздат, 1947. 247 с.
2. Кудрявцева О. Е., Бакшеев И. А. Вариации состава турмалина Березовского золоторудного месторождения, Средний Урал // ЗВМО. 2003. № 3. С. 108–125.
3. Сазонов В. Н. Лиственитизация и оруденение. М. : Наука, 1975. 172 с.
4. Сазонов В. Н., Коротеев В. А. Основные золотопродуктивные и сопутствующие метасоматические формации Урала. Екатеринбург : ИГГ УрО РАН, 2009. 161 с.
5. Спиридонов Э. М., Сидорова Н. В., Нурмухаметов Ф. М. и др. Лиственитоподобные апопикритовые флогопит-магнезитовые гумбеиты Березовского месторождения золота с цирконом, монацитом, ксенотимом, фторопатитом, турмалином, реликтовым цинкохромитом // Уральский геологический журнал. 2014. № 1. С. 20–67.
6. Baksheev I. A., Kudryavtseva O. E. Nickeliferous tourmaline from the Berezovskoe gold deposit, Middle Urals, Russia // Canadian Mineralogist. 2004. Vol. 42. P. 1065–1078.

КР-СПЕКТРОСКОПИЯ НЬЕРЕРЕИТА ИЗ ОЛ-ДОИНЬО-ЛЕНГАИ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

А. В. Романенко^{1,2}, С. В. Ращенко^{1,2}, С. В. Горяинов¹, А. Ю. Лихачева¹, А. В. Корсаков^{1,2}

¹Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск,
romanenko.alxndr@gmail.com

²Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск

Редкий минерал ньеререйт, $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$, впервые был обнаружен в 1963 г. в продуктах извержения вулкана Ол-Доиньо-Ленгаи (Танзания) – единственном в мире действующем вулкане, извергающем натрокарбонатитовую лаву. Особый интерес, однако, ньеререйт привлек как минерал включений в минералах глубинного происхождения (алмазах и оливинах из кимберлитов) [Kaminsky et al., 2009], что позволяет использовать его как источник информации о мантийной карбонатитовой магме, тесно связанной с образованием алмазов. Учитывая значимость КР-спектроскопии для диагностики фаз и определения остаточного давления в таких включениях, важной задачей становится построение зависимости положения линий в КР-спектре ньеререйта от давления.

Для решения поставленной задачи был использован метод ячейки высокого давления с алмазными наковальнями. Были получены КР-спектры ньеререйта (Ол-Доиньо-Ленгаи, Танзания) при давлениях до 6,4 ГПа (рис. 1). В качестве передающей давление среды использовалось силиконовое масло. Линии $\nu_4(\text{CO}_3^{2-})$ (710 cm^{-1}) и $\nu_1(\text{CO}_3^{2-})$ (1078 и 1087 cm^{-1}) ньеререйта под воздействием давления продемонстрировали нелинейный сдвиг в высокочастотную область с изменением параметра $d\nu/dP$ на давлениях 0,5 и 3 ГПа (рис. 2, табл. 1).

Таблица 1. Изменение параметров $d\nu/dP$ линий в КР-спектре ньеререйта в зависимости от давления

$d\nu/dP$, $\text{cm}^{-1}/\text{ГПа}$	<0,5 ГПа	>0,5-3 ГПа	>3 ГПа
$\nu_4(\text{CO}_3^{2-})$	2,62	0,59	1,40
$\nu_1(\text{CO}_3^{2-})$ (низкочастотный)	5,97	2,44	3,67
$\nu_1(\text{CO}_3^{2-})$ (высокочастотный)	4,35		3,91

Характер наблюдаемых смещений линий КР-спектра может свидетельствовать о фазовых переходах, которые могут быть вызваны изменением ориентировки групп (CO_3^{2-}) как наиболее гибкой составляющей структуры. Также полученные данные могут быть использованы для оценки остаточных давлений в содержащих ньеререйт глубинных включениях.

Исследование выполнено в рамках государственного задания (проект 0330-2016-0004) и поддержано грантами Российского научного фонда (№ 15-17-30012), Министерства образования и науки Российской Федерации (№ 14.В25.31.0032) и Российского фонда фундаментальных исследований (№ 15-55-45070).

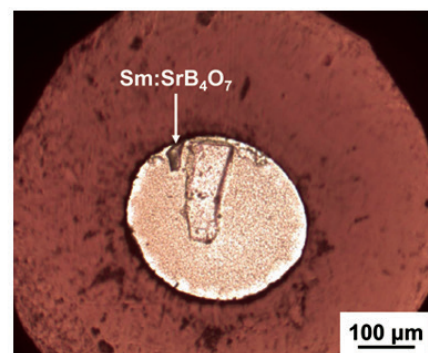
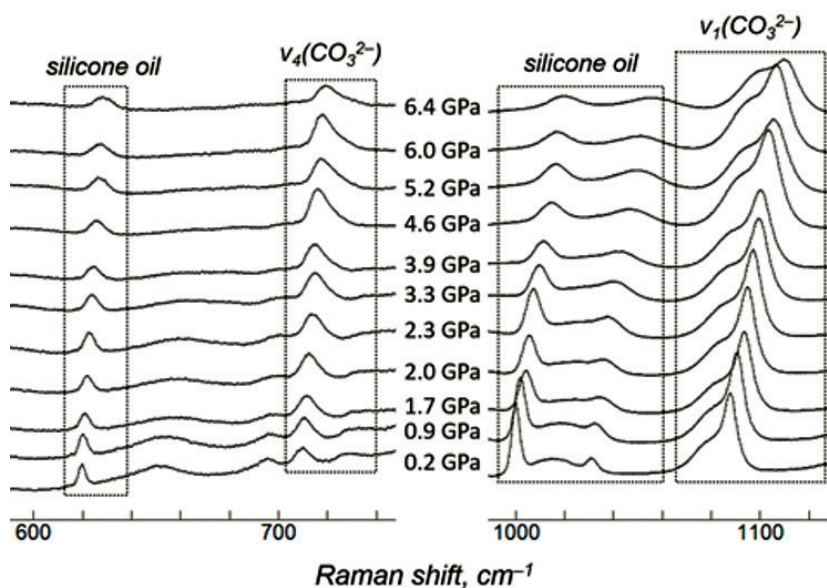


Рис. 1. Слева: смещение линий в КР-спектре в зависимости от давления; справа: кристалл ньеререйта в ячейке высокого давления

ЛИТЕРАТУРА

1. Kaminsky F., Wirth R., Matsyuk S., Schreiber A., Thomas R. Nyerereite and nahcolite inclusions in

diamond: evidence for lower-mantle carbonatitic magmas // Mineralogical Magazine. 2009. Vol. 73. P. 797–816.

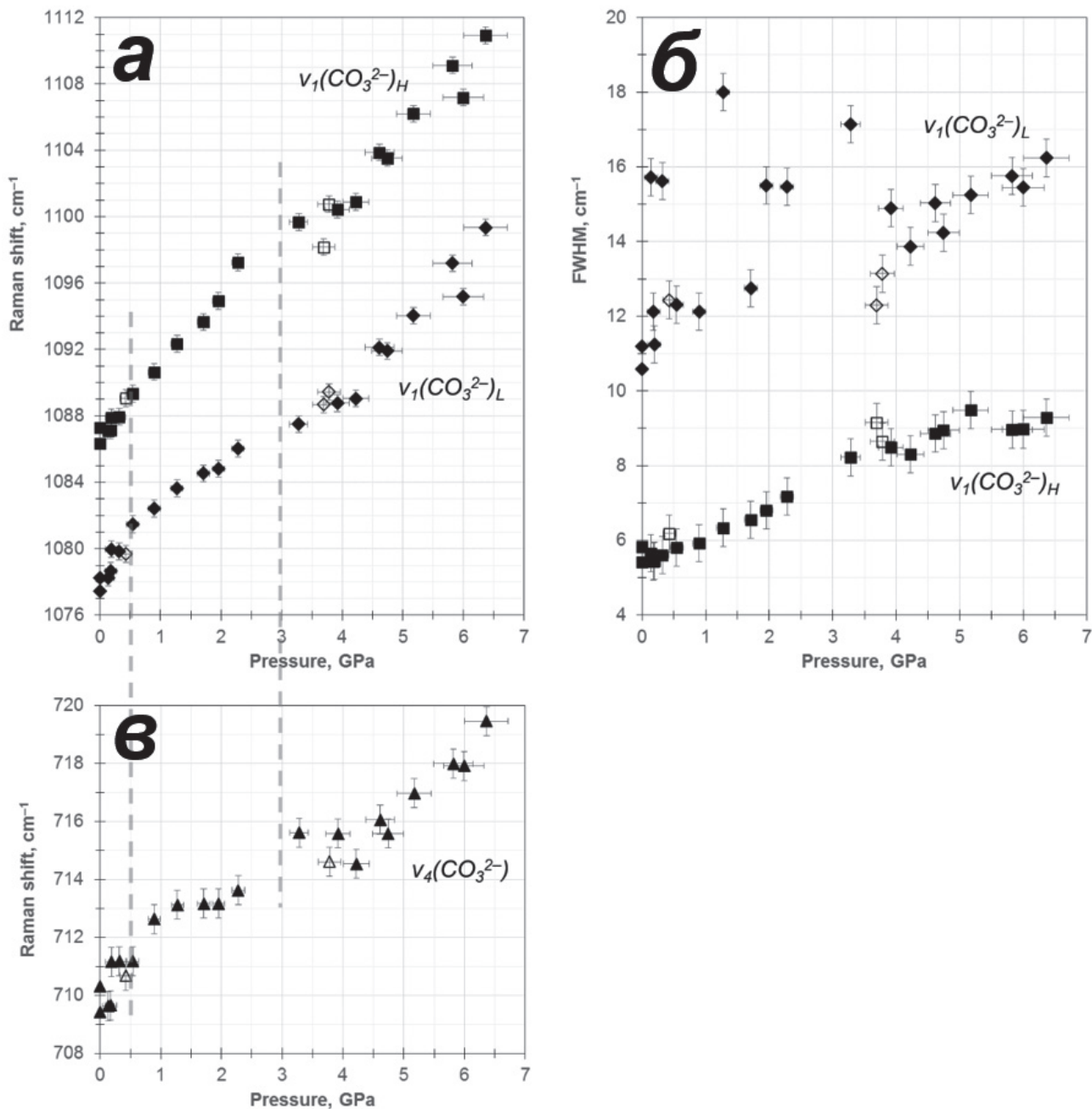


Рис. 2. Зависимость положения (а) и ширины (б) компонент дублета $\nu_1(\text{CO}_3^{2-})$ от давления, (в) – зависимость положения линии $\nu_4(\text{CO}_3^{2-})$ от давления

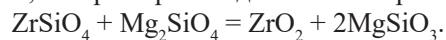
РАВНОВЕСИЕ ЦИРКОН – БАДДЕЛЕИТ В ГАББРО-ГИПЕРБАЗИТОВЫХ КОМПЛЕКСАХ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

В. М. Рыжков¹, В. Н. Анфилов¹, А. А. Краснобаев²

¹Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс, ryzhkov_v_m@mail.ru

²Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Krasnobaev@igg.uran.ru

Одна из проблем, которая возникает при изучении кристаллов циркона в дуните и определении их возраста, заключается в необходимости объяснить механизм образования зональных кристаллов. На начальном этапе, когда дунитовый материал образуется в мантии как тугоплавкий респит при выплавлении базальтового расплава, зональный кристалл циркона может образоваться в процессе его роста в расплаве. Но в массивах гипербазитов фиксируются несколько генераций кристаллов циркона или несколько зон в зональном кристалле. Проблема заключается в том, что эти генерации или зоны образуются в твердом дуните, в котором невозможен привнос ZrO_2 извне. Мы полагаем, что наиболее вероятным способом образования новых генераций циркона в твердом дуните является трансформация циркона в бадделеит и обратно, которая происходит согласно реакции:



Эта реакция имеет две важных характеристики: 1) изменение свободной энергии в этой реакции близко к нулю; 2) суммы мольных объемов фаз в левой и правой частях равны. При таких характеристиках смещение равновесия вправо или влево будет определяться только концентрациями компонентов реак-

ции. Принимая во внимание, что концентрация ZrO_2 в твердом дуните постоянна, состав равновесной ассоциации будет зависеть от концентраций MgO и SiO_2 в системе.

Этот механизм образования зональных кристаллов циркона был изучен экспериментально. Опыты вели следующим образом. На дно контейнера из дунита были помещены несколько кристаллов циркона. Контейнер с кристаллами циркона заполнялся порошком океанического базальта и нагревался выше температуры плавления базальта. После выдержки кристаллов циркона в расплаве базальта в течение двух часов в них образовалась кайма толщиной до 100 мкм, сложенная срастаниями кристаллов бадделеита и пироксена (рис. 1). В некоторых случаях кайма имела ритмически зональное строение (рис. 2).

Оксид магния, необходимый для образования в кристалле циркона каймы из пироксена и бадделеита, поступал в расплав базальта из стенок дунитового контейнера в результате взаимодействия расплава с оливином дунита. Важно отметить, что в бадделеитовой кайме присутствует только энстатит. Ни кальций, ни железо в состав пироксена, образованного при замещении циркона бадделеитом, не входят.

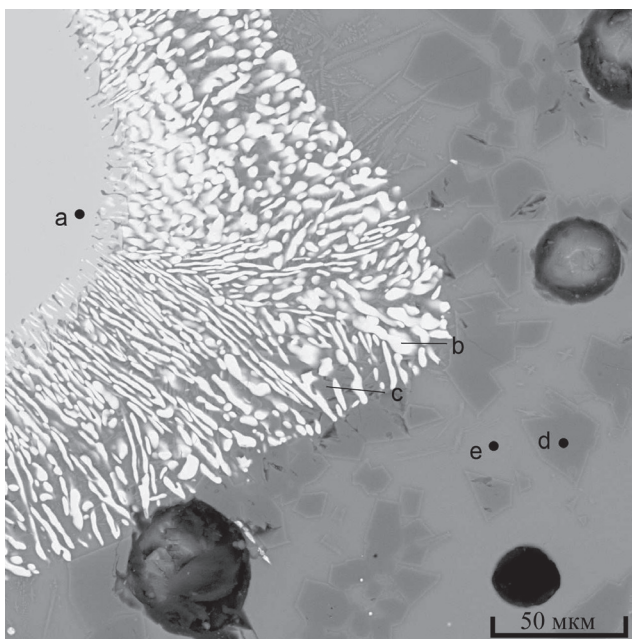


Рис. 1. Электронная фотография каймы из сростков бадделеита и пироксена, образованной в кристалле циркона: а – циркон, б – бадделеит, с – оливин

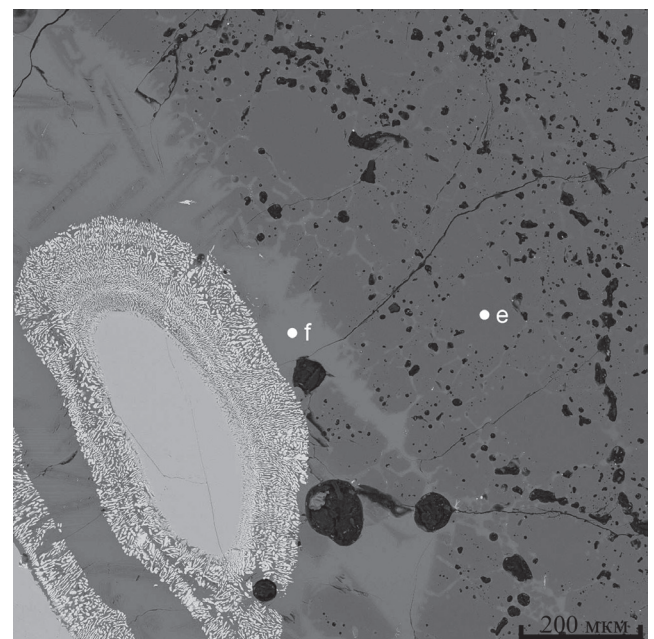


Рис. 2. Ритмическая зональность в кайме и бадделеита в зерне циркона: е – оливин, f – стекло

В кристаллах бадделеита из мафит-ультрамафитовой коматиитовой серии Фенноскандинавского щита установлен обратный процесс, в котором вокруг кристаллов бадделеита образовались кайма, сложенная цирконом [Куликова и др., 2010].

ЛИТЕРАТУРА

1. Куликова В. В., Бычкова Я. В., Куликов В. С. Бадделеит – основной минерал для изотопного датирования мафит-ультрамафитов коматиитовой серии ЮВ Фенноскандинавского щита // Современная минералогия: от теории к практике : материалы XI Съезда Российского минералогического общества. СПб., 2010. С. 212–214.

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АПАТИТА (МЕСТОРОЖДЕНИЕ КВАРТАЛЬНОЕ, АДУЙСКИЙ ГРАНИТНЫЙ МАССИВ)

А. Д. Рянская, Т. Я. Гуляева, Д. В. Киселева, С. В. Прибавкин

Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, tosenka2008@gmail.com

Минералы группы апатита представляют большой интерес в мультидисциплинарных исследованиях, особенно в области минералогии, геологии, биоминерализации, медицины и создании биоматериалов [Wopenka, Pasteris, 2005]. Геогенный апатит является самым распространенным фосфатным минералом в земной коре и обычно содержит различные концентрации OH, F и Cl, его общая формула может быть выражена как $Ca_5(PO_4)_3(F,OH,Cl)$ [Pan, Fleet, 2002; Piccoli, Candela, 2002]. Апатит выступает одним из самых распространенных акцессорных минералов.

Кристаллическая структура и переменный состав минералов группы апатита обеспечивает возможность практически неограниченных химических замещений. При высоких температурах (сотни градусов Цельсия) и широком диапазоне доступных химических элементов, характерных для геологических обстановок образования апатита, OH, F и Cl могут входить в позиции каналов и замещать друг друга почти в любых пропорциях в пределах конечных членов ряда хлорапатита, фторапатита и гидроскиапатита [Wopenka, Pasteris, 2005]. Также анионные

комплексы AsO_4^{3-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , SiO_4^{4-} могут замещать PO_4^{3-} , а катионы металлов K^+ , Na^+ , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Y^{3+} и трехвалентные ионы РЗЭ могут замещать Ca^{2+} (обычно в следовых концентрациях) [Pan, Fleet, 2002].

Рентгеновская дифракция является самым широко распространенным методом исследования структуры кристаллического вещества, а также оценки степени структурного беспорядка минеральной фазы и размеров кристаллитов [Wopenka, Pasteris, 2005]. Дифракция чувствительна к дальнему порядку в кристаллической структуре: чем более узкие пики на дифрактограмме, тем больше протяженность атомных плоскостей и больше размер кристаллитов [Elliott, 2002].

Цель данной работы – дифракционное исследование структуры апатита, а также определение микроэлементного состава методом ICP-MS на примере фторапатита из Квартального месторождения Адуйского гранитного массива.

Навеска пробы для измерения составляла около 1 г; образец имел диаметр 25 мм, толщину не более 2,5 мм. При подготовке пробы обеспечивали плоскую

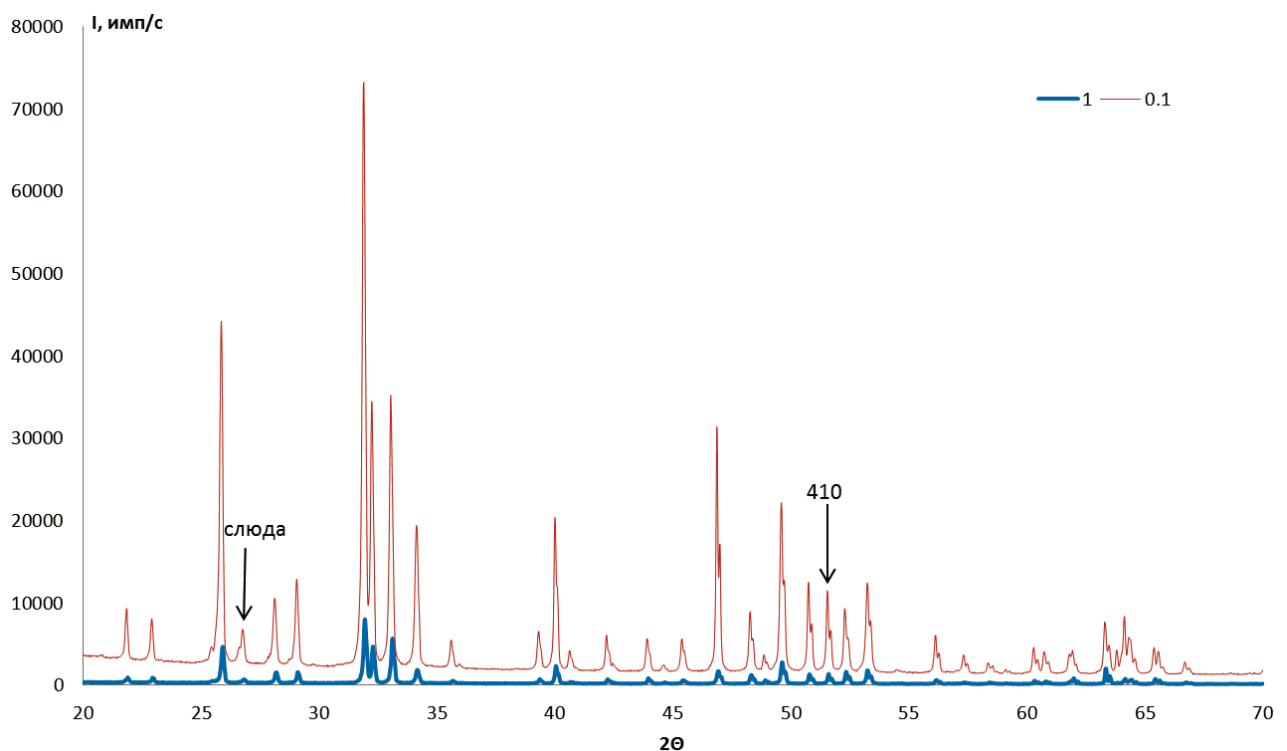


Рис. 1. Дифрактограммы исследованного фторапатита при скорости съемки 1°/мин и 0.1°/мин. Все дифракционные пики соответствуют апатиту, примесь слюдяного минерала обозначена стрелкой. Рефлекс (410) использован для расчета содержания фтора в апатите согласно [Гуляева, Шагалов, 2002]

и строго параллельную каемке кюветы поверхность образца, избегая по возможности возникновения нежелательной текстуры по граням кристаллитов за счет прессования. Образец был предварительно измельчен в агатовой ступке до состояния пудры (размер частиц не более 50 мкм).

Съемки рентгеновских дифрактограмм выполняли на дифрактометре XRD-7000, SHIMADZU; излучение – Cu K α , угловой размер отклоняющей щели – DS 1°, рассеивающей щели – SS 1°, приемной щели – RS 0,3 мм, напряжение на трубке – 40 кВ, ток – 30 мА. Для повышения интенсивности и разрешения дифрактограмм регистрацию проводили на скорости 0.1°/мин (съемка пробы около 8 ч). Сравнение качества регистрации дифрактограмм при скорости съемки 1°/мин и 0.1°/мин приведено на рис. 1.

Как видно из рис. 1, дифрактограмма, снятая при скорости 0.1°/мин, имеет более четкие и интенсивные пики, поэтому было решено использовать ее для дальнейших расчетов.

Предварительный качественный рентгенофазовый анализ проводили по основным рефлексам с использованием базы данных PowderDiffraction File-2 по методике [МИ № 88-16360-119-01.00076-2011..., 2011]. В результате было установлено, что образец апатита содержит небольшую примесь слюдистого минерала.

Для количественного полнопрофильного анализа использовали лицензионную программу SiroQuant (Sietronics, Австралия). Методика расчетов в программе детально описана в [Рянская и др., 2015].

Сравнение параметров элементарной ячейки апатита, полученных в результате подгонки, с параметрами из базы данных (PDF Number 15-876) показывает их малые различия (табл. 1), что свидетельствует об адекватности расчетной процедуры уточнения. По результатам количественного анализа образец содержит 92 % апатита и 8 % слюдистого минерала.

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки фторапатита до (из базы данных Siroquant) и после уточнения

Параметр элементарной ячейки	Значение из базы данных	После уточнения в программе SiroQuant
a	9,3684	9,36222
b	9,3684	9,36222
c	6,8841	6,86953
α	90°	90°
β	90°	90°
γ	120°	120°

Согласно методике [Гуляева, Шагалов, 2001] по межплоскостному расстоянию рефлекса d410 = 1.7707 было оценено, что содержание фтора в апатите составляет 4,5 %.

По данным масс-спектрометрического анализа (ELAN9000, PerkinElmer) был определен микроэлементный состав образца (табл. 2). Отмечены повы-

шенные содержания стронция, иттрия и РЗЭ (сотни г/т), а также марганца (почти 0,9 % мас.).

Таким образом, было проведено рентгеноструктурное исследование апатита из Квартального месторождения Адуйского гранитного массива, рассчитаны и уточнены методом Ритвельда параметры его кристаллической решетки; микроэлементный анализ показал наличие широкого ряда примесных элементов, которые могут встраиваться в решетку апатита. Данная работа является частью комплексного исследования акцессорных апатитов – концентраторов РЗЭ.

Работа выполнена в Центре коллективного пользования «Геоаналитик» УрО РАН при поддержке гранта РФФИ № 16-17-10283.

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. 9 с.
2. Гуляева Т. Я., Шагалов Е. С. Экспрессный рентгенографический метод определения F и Cl во фторапатитах // Ежегодник-2001. Труды ИГГ УрО РАН. 2001. С. 309–311.
3. Рянская А. Д., Щапова Ю. В., Гуляева Т. Я., Галахова О. Л., Петрищева В. Г., Горбунова Н. П., Татарина Л. А. Полнопрофильный рентгенодифракционный анализ фазово-минерального состава пород-коллекторов нефти и газа с использованием программы Siroquant (на примере искусственных смесей) // Ежегодник-2014. Труды ИГГ УрО РАН. 2015. Вып. 162. С. 267–275.
4. Wopenka B. T., Pasteris J. D. A mineralogical perspective on the apatite in bone // Materials Science and Engineering C. 2005. Vol. 25. P. 131–143.
5. Pan Y., Fleet M. E. Compositions of the apatite-group minerals: substitution mechanisms and controlling factors // M. J. Kohn, J. Rakovan, J. M. Hughes (eds.). Phosphates: Geochemical, Geobiological and Material Importance, Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Vol. 48. Washington, DC : Mineralogical Society of America, 2002. P. 13–50.
6. Piccoli P. M., Candela P. A. Apatite in igneous systems // M. J. Kohn, J. Rakovan, J. M. Hughes (eds.). Phosphates: Geochemical, Geobiological and Material Importance, Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Vol. 48. Washington, DC : Mineralogical Society of America, 2002. P. 255–292.
7. Elliott J. C. Calcium phosphate biominerals // M. J. Kohn, J. Rakovan, J. M. Hughes (eds.). Phosphates: Geochemical, Geobiological and Material Importance, Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Vol. 48. Washington, DC : Mineralogical Society of America, 2002. P. 427–454.

КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ И ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ЖЕЛЕЗА ВБЛИЗИ ЭКВИАТОМНОГО СОСТАВА

Н. В. Селезнева¹, Е. М. Шерокалова¹, Д. А. Шишкин², В. А. Казанцев², Н. В. Баранов^{1,2}

¹ Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург
² Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург, hope_s@mail.ru

Сульфиды железа $Fe_{1-y}S$ ($0.05 < y \leq 0.125$) распространены в природе и составляют группу минералов – пирротинов, исследования которых представляют интерес для палеомагнетизма, метеоритики, металлургии, физики и химии твердого тела. Халькогениды железа вблизи эквиатомного состава привлекли большое внимание исследователей из-за обнаружения высокотемпературной сверхпроводимости в соединениях на основе FeSe, имеющих небольшой избыток Fe и тетрагональную кристаллическую структуру типа PbO. Характерной особенностью этих материалов является близость сверхпроводимости к магнетизму. Сильная связь между структурой и магнетизмом характерна также для соединений $Fe_{1-y}X$ ($X = S, Se, Te$) с недостатком атомов железа, имеющих гексагональную структуру типа NiAs [Wang, 2005]. Установлено, что приложение давления приводит к исчезновению магнитного момента на атомах железа в гексагональных соединениях $Fe_{1-y}X$. Так, в пирротине Fe_7S_8 , обладающем дефектной слоистой структурой типа NiAs, исчезновение дальнего магнитного порядка наблюдается при давлении около 5 ГПа [Takele, 2001]. Исчезновение дальнего магнитного порядка и переход к парамагнетизму Паули в соединениях Fe_7X_8 может быть вызван также замещением атомов Fe кобальтом. При увеличении содержания кобальта в сульфидах $(Fe_{1-y}Co_y)_7S_8$ и селенидах $(Fe_{1-y}Co_y)_7Se_8$ наблюдается переход от дальнего ферромагнитного порядка в Fe_7X_8 к парамагнетизму Паули в Co_7X_8 [Baranov, 2015]. Эти вопросы о причинах нестабильности магнитного состояния 3d атомов в соединениях типа M_7X_8 , вызванных приложением давления или замещениями, до сих пор остаются открытыми. Гексагональная фаза типа Fe_7Se_8 часто присутствует в сверхпроводящих материалах на основе FeSe. Учитывая несовпадение межатомных расстояний в этих двух фазах, важным вопросом является их взаимодействие и влияние на сверхпроводящие и магнитные свойства.

Цель настоящей работы – установление роли химического состава, особенностей кристаллической структуры, характера распределения катионов и анионов разного сорта в слоях и упорядочения вакансий в формировании магнитных моментов, магнитного упорядочения и транспортных свойств слоистых халькогенидов переходных металлов вблизи эквиатомного состава.

Поликристаллические образцы $Fe_{1-y}M_y(S, Se, Te)$ ($M = 3d$ -металлы) были получены методом твердофазного ампульного синтеза в вакуумированных кварцевых ампулах. Аттестация полученных образцов осуществлялась на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE (Cu- α -излучение). Нейтроннографические исследования выполнены в Институте Пауля Шеррера (Швейцария) на дифрактометре высокого разрешения HRPT на разных длинах волн $l = 1.15 \text{ \AA}$ и $l = 2.46 \text{ \AA}$. Уточнения кристаллических и магнитных структур проведены методом полнопрофильного анализа с помощью программы FullProf. Полевые и температурные зависимости намагниченности образцов измерялись на СКВИД-магнитометре MPMS (QuantumDesign) в температурном интервале 2–370 К и в магнитных полях до 70 kOe, а также с помощью вибромагнетометра Lake Shore VSM 7407 в температурном интервале 300–1000 К. Зависимость коэффициента термического линейного расширения (КТЛР) от температуры измеряли на кварцевом dilatометре DL-1500 RHP компании ULVAC-SINKU RIKO (Япония) в динамическом режиме «нагрев / охлаждение» с постоянной скоростью 2 К/мин в атмосфере гелия (давление $P = 55\text{--}70$ kPa). Измерения температурных зависимостей электрического сопротивления проводились четырехконтактным методом от 4 К до 300 К.

Все синтезированные образцы обладают слоистыми сверхструктурами типа NiAs с различными периодами в направлении, перпендикулярном плоскости слоев в зависимости от концентрации и сорта замещающих атомов. При замещении селена теллуром возможно образование второй фазы с тетрагональной структурой типа $\beta\text{-}Fe_{1+8}Se$. Замещение железа атомами других 3d-элементов в соседних катионных слоях происходит неравновероятно. Степень разделения ионов железа и замещающих ионов по соседним катионным слоям тем выше, чем дальше эти ионы отстоят друг от друга в ряду 3d переходных металлов, что, по-видимому, обусловлено снижением пространственной протяженности 3d-орбиталей при увеличении атомного номера в ряду 3d-элементов.

По итогам комплексного исследования установлено влияние замещающих элементов на фазовый состав и свойства этого класса соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 16-02-00480 и 16-03-00733) программы УрО РАН (проект № 15-17-2-22).

ЛИТЕРАТУРА

1. Baranov N. V., Ibrahim P. N. G., Selezneva N. V., Gubkin A. F., Volegov A. S., Shishkin D. A., Keller L., Sheptyakov D., Sherstobitova E. A. Layer-preferential substitutions and magnetic properties of pyrrhotite-type $\text{Fe}_{7-y}\text{M}_y\text{X}_8$ chalcogenides ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$; $\text{M} = \text{Ti}, \text{Co}$) // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2015. Vol. 27.
2. Wang H., Salveson I. A review on the mineral chemistry of the non-stoichiometric iron sulphide, Fe_{1-x}S ($0 \leq x \leq 0.125$): Polymorphs, phase relations and transitions, electronic and magnetic structures // *Phase Transit*. 2005. Vol. 78. P. 547–567.
3. Takele S., Hearne G. R. Magnetic–electronic properties of FeS and Fe_7S_8 studied by ^{57}Fe Mössbauer and electrical measurements at high pressure and variable temperatures // *J. Phys.: Cond. Matter*. 2001. Vol. 13.

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ВЫСОКОНАТРИЕВОГО ВИНДУКИТА ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЯ АРИС, НАМИБИЯ

Е. А. Сироткина^{1,2,3}, С. М. Аксёнов^{2,3}, Н. В. Чуканов⁴, Р. К. Расцветаева²

¹ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, г. Москва

² Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН, г. Москва

³ Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова, г. Москва

⁴ Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, skatty.ea@mail.ru, aks.crys@gmail.com

Сепиолит и палыгорскит – широко распространенные минералы, характерные для осадочных пород, характеризующиеся строением, промежуточным между слоистым и ленточным, в кристаллических структурах которых комбинируются гофрированные тетраэдрические кремнекислородные *T*-слои и ленты из реберно-связанных октаэдров – *O*-фрагменты. Ширина октаэдрических лент варьирует, образуя полисоматическую серию палыгорскита-сепиолита [Расцветаева, Аксёнов, 2011; Suarez, Garcia-Romero, 2013], характеризующуюся общей формулой $[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{Mg}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_y[\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{Mg}_2\text{Fe}_2)_x(\text{Mg}_2\text{Al}_2)_{(1-x)}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{2(1-y)}] \times n\text{H}_2\text{O}$.

В настоящее время группа палыгорскита включает девять самостоятельных минеральных видов: палыгорскит, сепиолит, феррисепиолит, раит, туперссуатсиаит, йофортерит, лохлинит, фалкондоит и виндукуит. Они широко распространены среди поздних минеральных ассоциаций фонолитовой интрузии месторождения Арис (Намибия), среди которых преобладают высоконатриевые Fe- и Mn-доминантные представители, и впервые был установлен новый минерал виндукуит ($Z = 2$) $\text{Ca}_2\text{Fe}^{3+}_{3-x}(\text{Si}_8\text{O}_{20})(\text{OH})_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, а также несколько новых разновидностей [Chukanov et al., 2012].

Нами изучена высоконатриевая разновидность виндукуита. Исследуемый минерал был образован в результате низкотемпературных гидротермальных процессов в полости эффузивной породы (фонолита), вскрытой карьером Арис (Намибия), в ассоциации с магнезиальной разновидностью виндукуита, эгирином, микроклином и фторапофиллитом [Chukanov et al., 2012].

Химический состав определен электронно-зондовым методом, а эмпирическая формула (средняя по 10 анализам, $Z = 2$) имеет вид: $\text{K}_{0,08}\text{Na}_{0,42}\text{Ca}_{1,15}\text{Fe}^{3+}_{3,52}\text{Mn}_{0,41}\text{Cr}_{0,04}\text{Ti}_{0,10}(\text{Si}_{7,44}\text{Al}_{0,56})\text{O}_{20}(\text{OH},\text{H}_2\text{O})_x \times n\text{H}_2\text{O}$.

Кристаллическая структура высоконатриевого виндукуита изучена методом рентгеноструктурного анализа с использованием монокристалльного дифрактометра Xcalibur Oxford Diffraction (CCD-детектор, MoK_α -излучение). Параметры моноклинной элементарной ячейки: $a = 14.0626(3)$, $b = 17.9007(8)$, $c = 5.2527(2)$ Å, $V = 1280.3(11)$ Å³, пр. гр. $C2/m$. Структура уточнена до итогового $R = 7.97$ % в изотропно-анизотропном приближении атомных смещений с использованием $2364I > 3\sigma(I)$. Кристаллохимическая формула ($Z = 2$): ${}^{M(1)}\text{Fe}^{3+} {}^{M(2)}\text{Fe}^{3+} {}^{M(3)}(\text{Ca}_{0,72}\text{Fe}_{0,52}\text{Mn}_{0,4}) {}^{M(4)}(\text{Ca}_{0,4}\text{Na}_{0,4})[\text{T}(\text{Si}_{7,44}\text{Al}_{0,56})\text{O}_{20}] \text{O}_2(\text{OH},\text{H}_2\text{O})_{0,4}$. Соотношение OH-групп и молекул воды установлено расчетом локального баланса валентностей.

Кристаллическая структура высоконатриевого виндукуита в целом аналогична структуре собственно виндукуита. Структура состоит из лент *M*(1)- и *M*(2)-октаэдров (заселенных Fe^{3+}), формирующих стержень структуры. По краям к ним примыкает октаэдр *M*(3), заселенный кальцием с примесью марганца. Заселенная *M*(4)-позиция, располагающаяся по краям ленты, представляет собой пятивершинник (в отличие от октаэдров *M*(4) магнезиальной разновидности виндукуита), частично заселенный кальцием и натрием. *M*(3)- и *M*(4) позиции координируются молекулами воды и гидроксильными группами. В крупных каналах структуры располагаются «цеолитные» молекулы воды, сильно разупорядоченные вдоль параметра *c*.

Для структуры Na-виндукуита характерны две тетраэдрические позиции (со средними расстояниями $\langle T-O \rangle$ 1.6197 и 1.6189 Å), заселенные кремнием, с небольшой примесью алюминия, что подтверждается расчетами *bvs*. Средние расстояния $\langle M(1)-O \rangle = 2.0280$ Å, $\langle M(2)-O \rangle = 2.0501$ Å соответствуют таковым (2.0222 Å и 2.0551 Å соответственно) в богатой магнием разновидности виндукуита [Chukanov et al., 2012]. Октаэдры *M*(3) также частично заселены трехвалентным железом, однако средние расстояния $\langle M(3)-O \rangle$ гораздо больше, чем $\langle M(1)-O \rangle$ и $\langle M(2)-O \rangle$ (2.1930 Å против 2.0280 и 2.0501 Å соответственно). Данный факт очень важен и говорит о присутствии в данной позиции больших по размеру катионов Ca^{2+} и Mn^{2+} . Дополнительный пятивершинник *M*(4), который располагается по краям ленты, частично заселен катионами Na^+ и Ca^{2+} . Эта позиция отсутствует в структуре туперссуатсиаита, йофортерита и других представителей минералов группы палыгорскита. Средние расстояния $\langle M(4)-O \rangle = 2.1162$.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта МК-8033.2016.5.

ЛИТЕРАТУРА

1. Расцветаева Р. К., Аксёнов С. М. Кристаллохимия силикатов с трехслойными TOT- и NOH-модулями слоистого, ленточного и смешанного типа // Кристаллография. 2011. Т. 56. С. 975–1000.
2. Suarez M., Garcia-Romero E. Crystallochemical Complexity of Magnesic Clays from the Tajo Basin // Clay and Clay Minerals. 2013. Vol. 61. P. 461–472.
3. Chukanov N. V., Britvin S. N., Blass G. et al. // Eur. J. Mineral. 2012. Vol. 24. P. 171–179.

ИЗУЧЕНИЕ МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ОСТАТКОВ ФОРАМИНИФЕР МЕТОДАМИ СЭМ И МИКРОЗОНДОВОГО АНАЛИЗА

Е. И. Сорока¹, Л. В. Леонова¹, Д. А. Замятин¹, М. Е. Притчин¹, Н. С. Архиреева²

¹ Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, soroka@igg.uran.ru

² Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс

Некарбонатные секреторные раковины девонских (эйфель-живет) фораминифер *Parathurammina aff. tamarae* L. Petrovae, 1981 обнаружены в углеродисто-кремнистых породах рудовмещающей толщи Сафьяновского медноколчеданного месторождения. Породы залегают в разрезе в виде пачек мощностью от 0.1 до 1.5 м и вскрыты карьером [Чувазов и др., 2011; Ярославцева и др., 2012]. Основная тонкодисперсная масса состоит из кварца, хлорита, плагиоклаза, слюды, каолинита, карбонатов.

Первоначально [Сорока и др., 2012] была выдвинута гипотеза, что карбонат стенок раковин фораминифер был замещен апатитом после их захоронения. Однако детальные исследования при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-6390LV (JEOL) с ЭДС-спектрометром Inca Energy 450 и электронно-зондового микроанализатора Cameca SX100 (лаборатория ФХМИ ИГГ УрО РАН) не выявили следов реликтовых частиц карбоната в составе стенок раковин, что ставит под сомнение процесс замещения и может указывать на первично апатитовый состав раковин исследуемых фораминифер. Кроме того, в процессе позднедиагенетического псевдоморфного замещения минералами многослойных остатков биоты упрощается строение получаемых окаменелостей. Тем не менее, стенки изучаемых раковин сложные, дву- и трехслойные (рис. 1а). Слои образованы столбчатыми микрокристаллами апатита, которые ориентированы перпендикулярно поверхности тела организма и параллельно друг другу, что характерно для первичного (прижизненного) строения раковин. Пространство между слоями апатита представлено минералами двуокиси кремния (рис. 1б). Было исследовано более 10 раковин и выполнено 114 определений. Получены изображения в отраженных электронах (BSE), и сняты энергодисперсионные спектры с участков стенок раковин (всего 58 спектров с 8 участков). Атомное соотношение Ca/P в стенках раковин – от 1.6 до 1.9. Исследования на микрозондовом анализаторе позволили уточнить содержания F и подтвердили предположения, что стенка раковины состоит из фторапатита (табл. 1).

В табл. 1 приведены составы стенок раковин, в которых содержится и некоторое количество SiO₂, а также анализ фторапатита из матрицы породы (см. табл. 1, анализ 5). Нужно отметить, что количество P и O несколько занижено по сравнению с эталонным фторапатитом (анализ 1) и апатитом из углеродисто-кремнистой породы (анализ 5). Можно предпо-

ложить, что позиции фосфора в решетке апатита стенки раковины частично могут быть заняты карбонат-ионом, что характерно для костных остатков [Дир и др., 1966], в том числе современных костей и зубов.

Известно, что конодонтовые элементы, представляющие собой фоссилии частей ротового аппарата конодонтоносителей (вымершей группы морских организмов), состоят из различных по строению слоев фторапатита и коллагенового белка, которые образовывались в течение жизни организма. По данным [Журавлев, 2016], изучение состава минеральной компоненты твердых тканей позднедевонских коно-

Таблица 1. Состав стенки раковины *Parathurammina aff. tamarae* L. Petrovae по данным микрозондового анализа

Компоненты, мас. %	Порядковый номер анализа				
	1	2 (4)	3 (5)	4 (7)	5 (4)
SiO ₂	0.43	1.35	2.32	0.15	0.03
P ₂ O ₅	40.98	36.86	35.46	32.81	41.97
Al ₂ O ₃	0.02	0.24	0.35	0.36	0.04
MgO	0.02	0.14	0.21	0.16	0.05
CaO	53.98	52.4	51.1	46.45	55.64
MnO	0.01	0.04	0.03	0.02	0.2
FeO	0	0.06	0.13	0.96	0.55
Na ₂ O	0.27	0.25	0.35	0.35	0
SrO	0.09	0.12	0.08	0.26	0.03
F	3.32	4.35	4.13	4.01	2.29
Cl	0.43	0.05	0.03	0.05	0.41
SO ₃	0.59	0.42	0.43	1.07	0.04
Сумма	100.14	96.28	94.85	86.65	101.24
Элементы, атом. %					
Si	0.17	0.56	0.97	0.07	0.01
P	13.74	12.85	12.56	12.76	14.04
Al	0.01	0.01	0.17	0.2	0.02
Mg	0.01	0.08	0.13	0.11	0.03
Ca	22.92	23.13	22.91	22.86	23.55
Mn	0	0.01	0.01	0.01	0.07
Fe	0	0.02	0.04	0.37	0.18
Na	0.21	0.2	0.28	0.32	0
Sr	0.02	0.03	0.02	0.07	0.01
F	4.16	5.67	5.47	5.83	2.86
Cl	0.29	0.02	0.04	0.04	0.27
S	0.18	0.3	0.14	0.37	0.01
O	58.3	57.18	57.26	57.01	58.99

Примечание: в круглых скобках – номера точек микрозондовых анализов

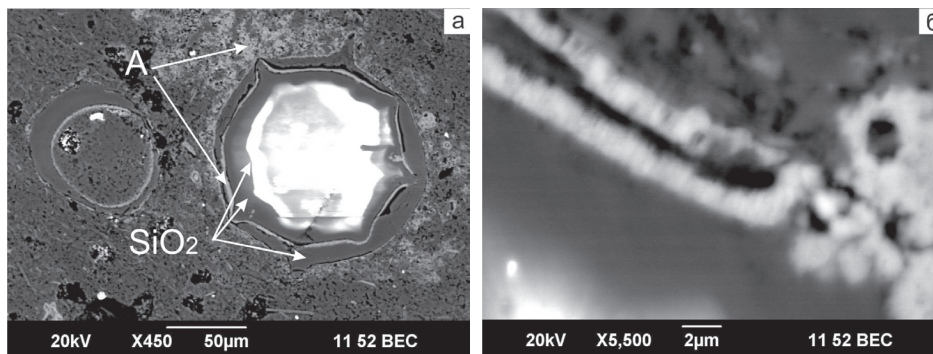


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок раковины *Parathuramina aff. tamarae* L. Petrovae, 1981. Средний Урал, Сафьяновское месторождение, обр. 1432: а – сложное строение раковин, где А – фторапатит, SiO_2 – минералы двуокиси кремния; б – столбчатая структура фторапатита

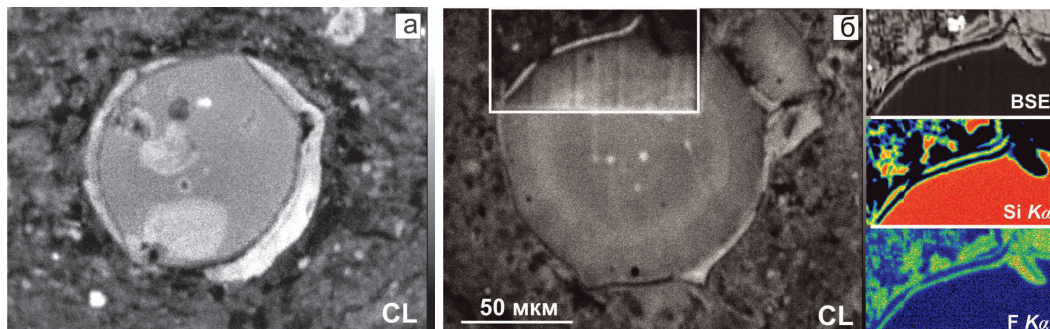


Рис. 2. Катодолюминесцентные изображения минералов двуокиси кремния. Прямоугольником выделен участок картирования по BSE, $\text{Si K}\alpha$, $\text{F K}\alpha$; карты приведены справа

донтовых элементов показало фторапатит с атомным соотношением $\text{Ca/P} = 1.60\text{--}1.65$. Кроме того, отмечены колебания содержания Sr. Стронций присутствует и в стенках раковин изучаемых апатитовых фораминифер (табл. 1). Таким образом, сделан вывод, что фторапатит в стенках секреторных раковин девонских фораминифер образовался в процессе их жизнедеятельности.

Внутренняя часть раковин и пространство между слоями стенок сложены SiO_2 (рис. 1а, 2б). Однако минералы двуокиси кремния, заполняющие внутреннюю полость раковин и межслойное пространство, различаются по некоторым свойствам: на поверхности субстрата, слагающего полости раковин, наблюдается интенсивное накопление электронов (несмотря на достаточное напыление углеродом), что не характерно для минерала межслоевого пространства. При применении микрозондового анализа выяснилось, что они также отличаются по интенсивности катодолюминесценции (рис. 2а, б). По-видимому, фоссилии закономерно включают два минерала двуокиси кремния: в центральной части – опал, в стенках – халцедон или кварц. Традиционно считается, что опал в столь древних породах не может существовать, дегидратируя и переходя в халцедон.

Для того чтобы понять, с чем связана такая специфика распределения соединений двуокиси кремния в пределах раковин, необходимо использовать методы рамановской спектроскопии и фотолюминесценции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. М. : МИР, 1966. Т. 5. 405 с.
2. Журавлев А. В. Распределение стронция в биоапатите конодонтовых элементов // Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения – 2016). Сыктывкар, 2016. С. 142.
3. Сорока Е. И., Анфимов А.Л. , Главатских С. П. Апатит в раковинах девонских фораминифер из рудовмещающей толщи Сафьяновского медно-колчеданного месторождения (Средний Урал) // Кристаллическое и твердое некристаллическое состояние минерального вещества : сб. материалов. Сыктывкар, 2012. С. 191–192.
4. Чувашов Б. И, Анфимов А. Л., Сорока Е. И., Ярославцева Н. С. Новые данные о возрасте рудовмещающей толщи Сафьяновского месторождения (Средний Урал) на основе фораминифер // ДАН. 2011. Т. 439. № 5. С. 648–650.
5. Ярославцева Н. С., Масленников В. В., Сафина Н. П. и др. Углеродсодержащие алевропелиты Сафьяновского медно-цинково-колчеданного месторождения (Средний Урал) // Литосфера. 2012. № 2. С. 106–123.

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ СМОЛЫ SR ДЛЯ ПОДГОТОВКИ ПРОБ К ИЗОТОПНОМУ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ СТРОНЦИЯ

М. В. Стрелецкая, М. В. Зайцева, Д. В. Киселёва, Н. Г. Солошенко

Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, isotop-igg@mail.ru

Изотопные отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ крайне важны в археологических, экологических и палеонтологических исследованиях; по ним можно судить о процессах миграции животных и человека. Изотопное отношение стронция переходит в окружающую биосферу из горных пород практически без фракционирования и фиксируется в зубах и костях животных и человека, употребляющих растительную пищу, при замещении кальция стронцием [Copeland et al., 2008].

Основная задача лабораторий, занимающихся подготовкой образцов для масс-спектрометрического изотопного анализа стронция, – получение моноэлементной фракции стронция, максимально свободной от присутствия других элементов, в частности рубидия и кальция. В то время как наличие рубидия влечет возникновение изобарных наложений при измерении изотопных отношений стронция, наличие кальция ухудшает параметры ионизации и стабильность сигнала в термо-ионизационной масс-спектрометрии (ТИМС). Предварительная хроматографическая подготовка позволяет получать готовый для измерения максимально «изолированный» стронций, исключая тем самым возможность влияния рубидия и стронция на результаты изотопного анализа.

Смола DOWEX 50x8 – широко известный катионит, состоящий из полистирола, сополимеризованного с дивинилбензолом (ДВБ) и обладающий хорошей степенью сродства к различным катионам в солянокислой среде. Данная смола имеет различие в степени сродства к рубидию и стронцию, за счет чего достигается практически полное их разделение. Однако для кальция и стронция такое различие весьма незначительно. Более того для максимально полной очистки стронция необходимым условием является значительная высота слоя смолы при небольшом диаметре, а следовательно, и скорость элюирования.

Смола SR (TRISKEM, Франция) используется главным образом для выделения стронция. В качестве экстрагента применяется краун-эфир (4,4'-(5'-ди-т-бутилциклогексил-18-краун-6), разбавленный октанолом). В работах [Horwitz, 1992; De Muynck, 2009] было показано, что сродство стронция к смоле SR возрастает с увеличением концентрации азотной кислоты, достигая максимума при концентрации HNO_3 порядка 3–8М. Все щелочные и щелочноземельные (кроме бария) элементы не обладают сродством к смоле, особенно в 8М HNO_3 . Кальций, химический аналог стронция, не обладает никаким сродством к смоле SR на всем интервале кислотности.

В данной работе мы провели сравнение свойств хроматографических смол DOWEX 50x8 и SR для подготовки образцов к изотопному анализу стронция методом масс-спектрометрии. В Институте геологии и геохимии УрО РАН (г. Екатеринбург) уже в течение многих лет успешно применяется смола DOWEX 50x8. В этом году были проведены лабораторные испытания смолы SR, любезно предоставленной компанией TRISKEM.

Для эксперимента мы подготовили две кварцевые и одну полипропиленовую колонки, заполненные смолой DOWEX 50x8, а также одну полипропиленовую колонку, заполненную смолой SR, с параметрами слоя, указанными в табл. 1. Сбор элюата после загрузки образца проводили порциями объемом 0.5 мл. Анализ порций элюата проводили на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой ELAN 9000 в ИГГ УрО РАН.

Анализ полученных кривых элюирования для смолы DOWEX показал, что для данной смолы предпочтительнее невысокая скорость элюирования, а следовательно, большая величина отношения высоты слоя к его диаметру (в нашем случае $D = 0.4$ см, $h = 16$ см). При работе с такой геометрией фильтрующего слоя наблюдается хорошее разрешение пиков рубидия и стронция. При этом пики стронция и кальция практически не разрешаются, что обуславливает значительное количество кальция во фракции стронция.

Таблица 1. Параметры хроматографических колонок

Тип смолы	Материал хроматографической колонки	Параметры слоя смолы	Используемые реагенты (указаны в последовательности применения)
DOWEX 1	Полипропилен BioRad	$D = 0.9$ см $h = 1.5$ см $V = 1000$ мкл	2.3 М HCl 4 М HCl
DOWEX 2	Кварц	$D = 0.4$ см $h = 10$ см $V = 1260$ мкл	2.3 М HCl
DOWEX 3	Кварц	$D = 0.4$ см $h = 16$ см $V = 2000$ мкл	2.3 М HCl
SR	Полипропилен	$D = 0.4$ см $h = 2$ см $V = 250$ мкл	7 М HNO_3 0.05 М HNO_3

Для фракции стронция, получаемой на смоле SR, характерно содержание рубидия на уровне фоновых

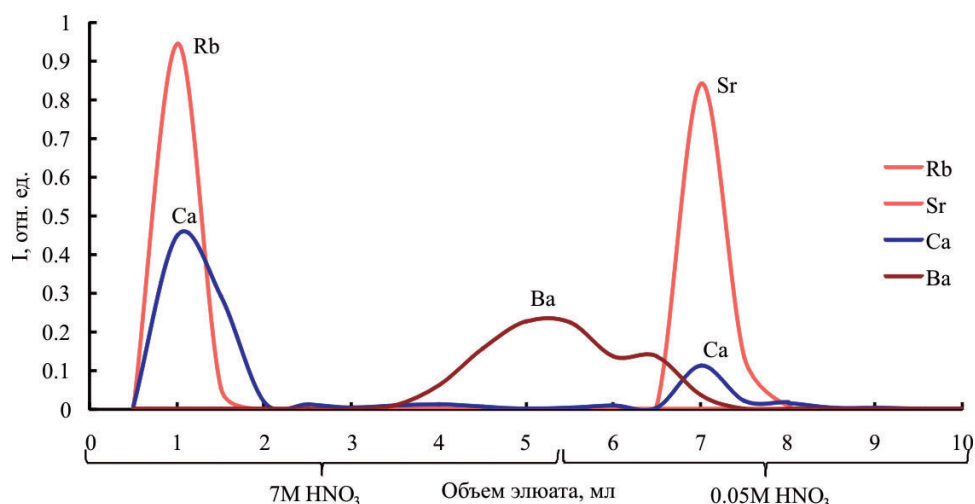


Рис. 1. Кривые элюирования рубидия, стронция и кальция на смоле SR, где I (отн. ед.) – величина отношения массы анализируемого вещества в порции элюата к суммарной массе во всех порциях

значений и весьма незначительное наличие кальция (рис. 1). При этом все матричные элементы, кроме бария, не имеют сродства к смоле в среде $7M HNO_3$ и выходят с первой порцией элюата.

Данные о «загрязненности» фракции стронция рубидием и кальцием для двух типов хроматографических колонок, а именно отношение количества рубидия и кальция (мкг) к количеству стронция (мкг) во фракции стронция, выраженное в процентах, выглядят следующим образом: DOWEX 3 – Rb 0.027 %, Ca 48.64 %, SR – Rb 0.002 %, Ca 15.42 %.

Таким образом, схема выделения стронция на смоле SR имеет явные преимущества: более низкое содержание кальция и практически полное отсутствие рубидия в стронциевом элюате, а также значительное сокращение временных и материальных затрат на проведение хроматографии. Особенно хорошо такая схема будет проявлять себя при работе с биогенным апатитом костной и зубной ткани, содержащим значительное количество кальция. Определение критической величины присутствия кальция в стронциевом элюате без ухудшения качества ионизации и стабильности сигнала на данный момент является темой дальнейших исследований.

Работа выполнена в Центре коллективного пользования УрО РАН «Геоаналитик» при поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации НШ-9723.2016.5.

ЛИТЕРАТУРА

1. Copeland S. R., Sponheimer M., Roux P. J. le, Grimes V., Lee-Thorp J. A., Ruitter D. J. de, Richards M. P. Strontium isotope ratios ($^{87}Sr/^{86}Sr$) of tooth enamel: a comparison of solution and laser ablation multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry methods // *Rapid communications in mass spectrometry*. 2008. Vol. 22. P. 3187–3194.
2. 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. Vol. 24. P. 1498–1510.
3. Horwitz P., Chiarizia R., Dietz M. A novel strontium selective extraction chromatographic resin // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 1992. Vol. 10. № 2. P. 313–336.

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СМОЛ TRU, LN, DOWEX 50X8 ДЛЯ ПОДГОТОВКИ ПРОБ К ИЗОТОПНОМУ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ Sm И Nd

М. В. Стрелецкая, М. В. Зайцева, Д. В. Киселёва, Н. Г. Солошенко

Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, isotop-igg@mail.ru

Современная промышленность предоставляет широкий спектр материалов для проведения хроматографической подготовки образцов для решения задач геохронологии: от простых ионообменных смол до смешанных экстрагентов, специфичных к конкретным элементам. В лабораториях, занимающихся подготовкой образцов для масс-спектрометрического изотопного анализа самария и неодима, где основная цель работы – это получение максимально «чистого» и концентрированного вещества для измерения, нашли применение и хорошо зарекомендовали себя смолы TRU, LN, DOWEX 50x8.

Характеристики и свойства смолы TRU обусловлены синергетическим сочетанием экстрагента СМРО (октифенил-N,N-диизобутил карбамоилфосфиоксид), разбавленного ТБФ. Смола применяется для извлечения и разделения трансураниевых элементов (TRansUranian). В работе [Horwitz, 1993] было показано, что трехвалентное железо не обладает сродством к смоле в интервале кислотности 0.05-2M HNO₃. Выше 2M HNO₃ сродство увеличивается с повышением концентрации HNO₃. Также было установлено, что коэффициент распределения уменьшается с уменьшением концентрации HNO₃. Таким образом, при сочетании растворов HNO₃ различной концентрации можно достичь выделения чистой фракции РЗЭ без присутствия основных элементов.

Смола LN содержит экстрагент диалкил-фосфорную (LN) кислоту и используется главным образом для решения двух типов задач: выделения и определения радия и выделения легких редкоземельных элементов для их количественного определения [McAlister, 2007]. Смола показывает хорошее сродство к целой группе РЗЭ в азотнокислой среде низкой концентрации, с увеличением концентрации коэффициенты распределения падают. Также для смолы характерно существенное различие коэффициентов распределения индивидуальных РЗЭ в солянокислой среде, что с успехом применяется для решения целей геохронологии (выделение самария и неодима) [Pin, 1997].

Смола DOWEX 50x8 – широко известный катионит, проявляющий сродство к различным катионам в солянокислой среде. В основе структуры большинства ионитов DOWEX лежит полистирол, сополимеризованный с дивинилбензолом (ДВБ). Полимерная структура «стирол/ДВБ» предпочтительна для матриц ионообменных смол, поскольку она обеспечивает значительную емкость и стабильность. 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.

В данной работе мы провели сравнение свойств хроматографических смол DOWEX 50x8, LN, TRU с позиции использования в подготовке образцов для изотопного анализа самария и неодима методом масс-спектрометрии. В Институте геологии и геохимии УрО РАН (г. Екатеринбург) уже в течение многих лет успешно применяются смолы DOWEX 50x8, LN resin. В этом году были проведены лабораторные испытания смолы TRU, любезно предоставленной компанией TRISKEM.

Подготовка пробы для изотопного анализа самария и неодима методом масс-спектрометрии включает следующие этапы:

- 1) выделение суммы РЗЭ;
- 2) выделение чистых фракций самария и неодима для измерения.

В работе рассматриваются варианты проведения первого этапа подготовки проб для изотопного анализа самария и неодима.

Для эксперимента были подготовлены три хроматографические колонки со следующими параметрами (табл. 1).

Таблица 1. Параметры хроматографических колонок

Тип смолы	Материал хроматографической колонки	Параметры слоя смолы	Используемые реагенты (указаны в последовательности применения)
DOWEX 50x8	Полипропилен BioRad	D = 0.9 см h = 1.2 см V = 760 мкл	2.3 M HCl 3.9 M HCl
LN	кварц	D = 0.4 см h = 2.2 см V = 300 мкл	0.05 M HNO ₃ 1 M HNO ₃
TRU	кварц	D = 0.4 см h = 2.2 см V = 300 мкл	1 M HNO ₃ 0.05 M HNO ₃

В качестве стандартного раствора для получения кривых элюирования использовали смесь мультиэлементных водных растворов производства Perkin Elmer № 9300232, № 9300233, № 9300234 и № 9300235, содержащие среди прочих элементы Ti,

Таблица 2. Протокол получения кривых элюирования

Этапы элюирования	DOWEX 50x8	LN resin	TRU resin
Подготовка смолы	5 мл 2.3M HCl	5 мл 0.05M HNO ₃	5 мл 1M HNO ₃
Внесение образца	0.5 мл 2.3M HCl	0.5 мл 0.05M HNO ₃	0.5 мл 1M HNO ₃
Отбрасываемые порции элюата	0.5 мл 2.3M HCl 0.5 мл 2.3M HCl 3.5 мл 2.3M HCl*	–	–
Сбор анализируемых порций элюата	8x1 мл 2.3M HCl	10x0.5 мл 0.05M HNO ₃ 10x0.5 мл 1M HNO ₃	10x0.5 мл 1M HNO ₃ 10x0.5 мл 0.05M HNO ₃

Примечание: * в данной работе порции 2.3M HCl на смоле Dowex 50x8 не анализировали с учетом опыта предыдущих работ [Шелюг, 2014].

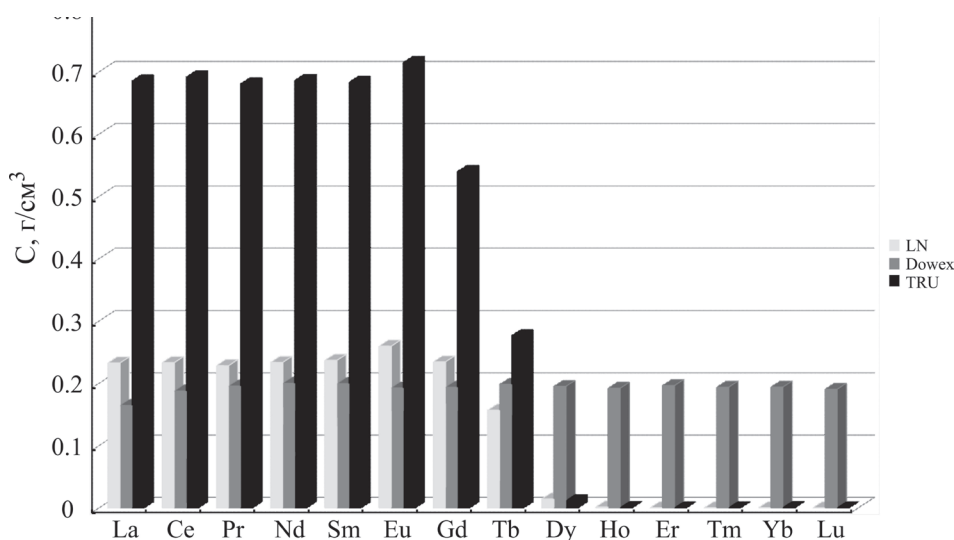


Рис. 1. Величина отношения выхода элемента (мас. %) к объему элюата (см³) для хроматографических смол LN, DOWEX 50x8, TRU

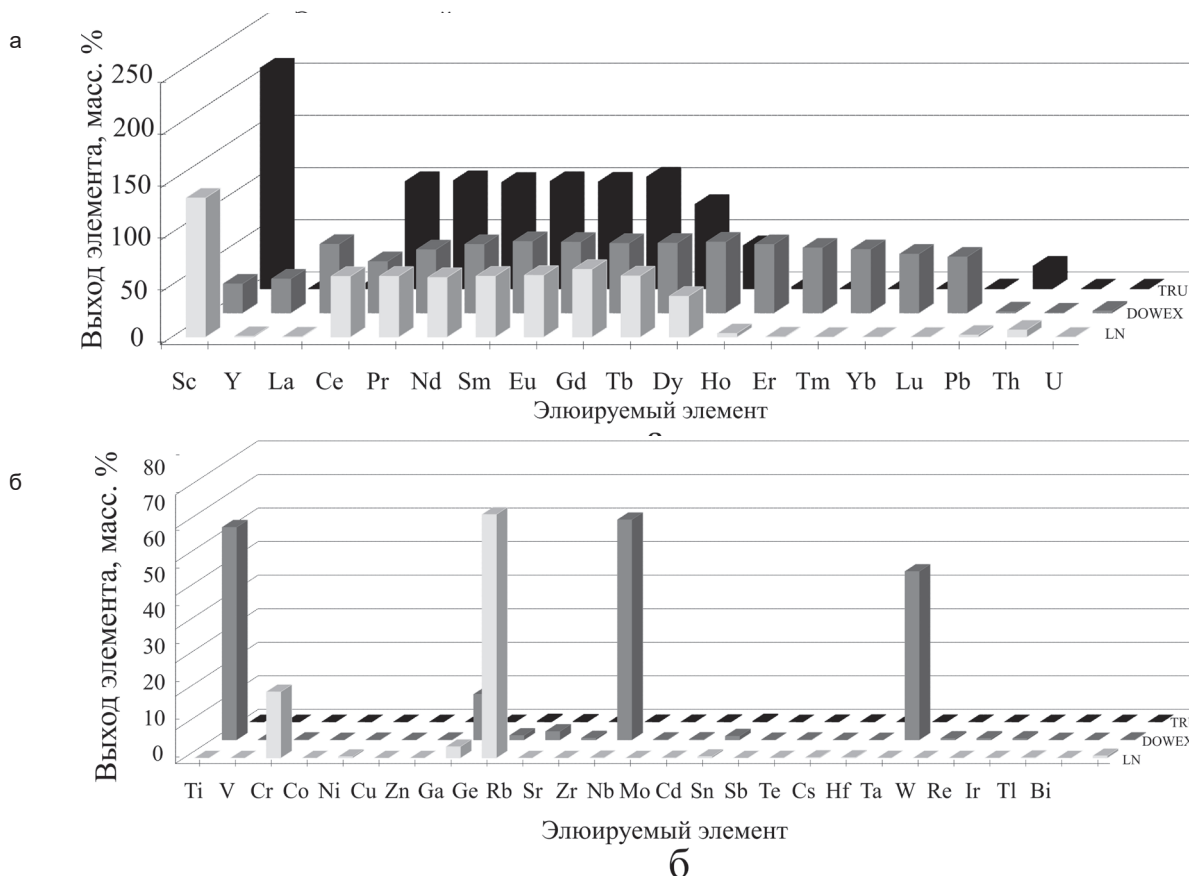


Рис. 2. Величина выхода (мас. %) элюируемых элементов (а) РЗЭ, Pb, Th, U и (б) остальных рассматриваемых элементов в собираемой порции элюата для хроматографических смол LN, DOWEX 50x8, TRU

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 2.5 мкг каждого элемента. Выпаренные до сухого остатка аликвоты вносили в колонку в соответствии с протоколами получения кривых элюирования для каждого типа смолы. Протоколы элюирования приведены в табл. 2. Анализ порций элюата проводили на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой ELAN 9000 в ИГГ УрО РАН.

В ходе проделанной работы получили следующие результаты. По объему собираемой фракции лучше всех показала себя смола TRU – 1.5 мл против 2.5 мл на LN resin и 8 мл DOWEX. Также эта смола оказалась лидером по выходу (мас. %) редкоземельных элементов, достигающему 100 % (DOWEX 50x8 ~ 70 %, LN ~ 60 %).

По спектру элюируемых элементов собираемая фракция на смоле DOWEX 50x8 отличается наличием всех редкоземельных элементов – тяжелых и легких, а также бария, стронция и скандия, в то время как фракции на смолах LN и TRU содержат только легкие РЗЭ.

Таким образом, по результатам эксперимента была предложена схема выделения группы РЗЭ с использованием смолы TRU ($D = 0,4$ см, $h = 2,2$ см, $V = 300$ мкл).

Таблица 3. Схема выделения РЗЭ на смоле TRU ($D = 0,4$ см, $h = 2,2$ см, $V = 300$ мкл)

Этап элюирования	TRU resin
Подготовка смолы	5 мл 1M HNO ₃
Образец	0.5 мл 1M HNO ₃
Элюирование матричных элементов	0.5 мл 1M HNO ₃ 0.5 мл 1M HNO ₃ 4 мл 1M HNO ₃ 0.5 мл 0.05M HNO ₃
Элюирование РЗЭ	1.5 мл 0.05M HNO ₃

Предлагаемая схема выделения РЗЭ отличается высоким выходом элементов по массе в сочетании с малым объемом получаемого элюата и малым количеством извлекаемых элементов – легких РЗЭ. Отсутствие большого числа матричных элементов и тяжелых редкоземельных элементов в получаемом элюате позволяет снизить нагрузку на хроматографическую смолу для разделения самария и неодима (второй этап хроматографической подготовки проб для изотопного анализа) и продлить срок ее службы. Также малый объем элюата снижает величину холостого опыта и сокращает время подготовки образцов.

Работа выполнена в Центре коллективного пользования «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН при финансовой поддержке РФФ (соглашение № 16-17-10283 от 24 мая 2016 г.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Шелюг А. С. Оптимизация пробоподготовки базальтовых пород для измерения изотопных отношений самария и неодима методом масс-спектрометрии. Екатеринбург, 2014.
2. Horwitz P., Chiarizia R., Dietz M., Diamond H., Nelson D. Separation and preconcentration of actinides from acidic media by extraction chromatography // Analytica Chimica Acta. 1993. Vol. 281. P. 361–372.
3. McAlister D., Horwitz P. Characterization of Extraction of Chromatographic Materials Containing Bis(2-ethyl-1-hexyl)Phosphoric Acid, 2-Ethyl-1-Hexyl (2-Ethyl-1-Hexyl) Phosphonic Acid and Bis(2,4,4-Trimethyl-1-Pentyl)Phosphinic Acid // Solvent extraction and Ion exchange. 2007. Vol. 25. № 6. P. 757–769.
4. Pin Ch., Zaldueguil J. F. C. Sequential separation of light rare-earth elements, thorium and uranium by miniaturized extraction chromatography: application to isotopic analyses of silicate rocks // Analytica Chimica Acta. 1997. Vol. 399. P. 79–89.

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СМОЛЫ TRU ДЛЯ ПОДГОТОВКИ ПРОБ К ИЗОТОПНОМУ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ U И Th

М. В. Стрелецкая, М. В. Зайцева, Д. В. Киселёва, Н. Г. Солошенко

Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, isotope-igg@mail.ru

В U-Pb, Pb-Pb методах датирования важной является задача определения не только изотопных отношений, но и точных концентраций урана и тория. С поставленной задачей хорошо справляется метод ИР (изотопное разбавление), позволяющий с высокой точностью определить концентрацию элемента путем измерения измененных изотопных отношений после добавления к анализируемой пробе метки (spike), обогащенной определенным изотопом анализируемого элемента. Для применения метода ИР на практике необходимо выполнение следующего условия – выделение из исходного образца фракции элемента, концентрацию которого необходимо определить, в идеальном случае представляющей фракцию моноэлемента.

В данной работе мы рассмотрели возможность использования хроматографической смолы TRU (Triskem, Франция) [Pin, 1997] для получения моноэлементных фракций урана и тория. Для проведения эксперимента были подготовлены кварцевые хроматографические колонки со следующими параметрами слоя смолы TRU: $D = 0.4$ см, $h = 2.2$ см, $V = 300$ мкл. В качестве элюентов были использованы растворы 1M HNO₃, 0.25M HCl, 0.1M HCl, а также смесь кислот HCl и HF (HCl 0.1M, HF 0.29M). Сбор элюата после загрузки образца проводили порциями объемом 0.5 мл. Анализ порций элюата проводили на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой ELAN 9000 в ИГГ УрО РАН.

Результаты эксперимента приведены на рис. 1, 2. Как видно из рисунков, при одинаковом объеме фракции 3 мл выход тория в 0.25M HCl составляет порядка 90 %, тогда как в 0.1M HCl выход составляет 95.5 %. Таким образом, при необходимости получения фракции тория, свободной от урана, использование 0.1M HCl в качестве элюента предпочтительнее, так как высокая величина выхода достигается в меньшем объеме элюата. Более того, в среде 0.1M HCl уран обладает большим сродством к смоле и прочно на ней удерживается.

Если использовать схему извлечения с сочетанием двух типов элюентов, в первой порции элюата после смены элюента на 0.1M HCl + 0.29M HF выход тория несколько возрастает. Что подтверждает данные, полученные в [Horwitz, 1993], об уменьшении сродства тория к смоле при уменьшении концентрации элюента (в нашем эксперименте с 0.25M до 0.1M).

Как правило, современные многоколлекторные масс-спектрометры высокого разрешения предостав-

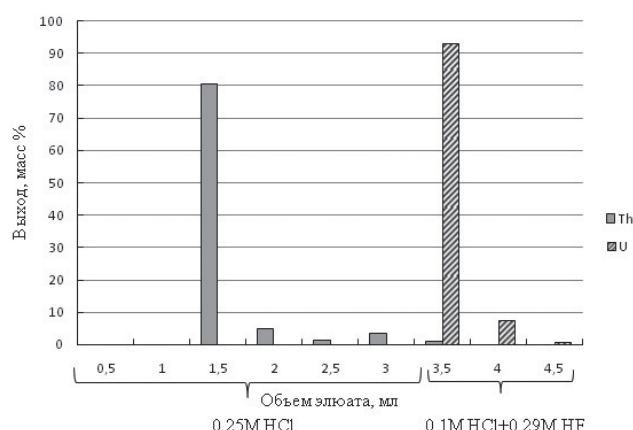


Рис. 1. Величина выхода (масс. %) Th и U в анализируемой порции элюата

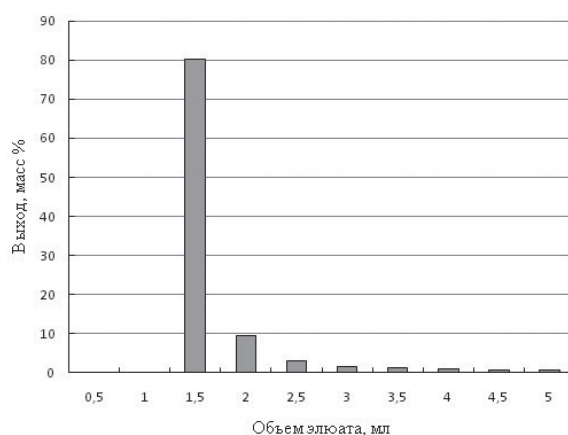


Рис. 2. Величина выхода (масс. %) Th в анализируемой порции элюата (0.1M HCl)

ляют возможность одновременного измерения изотопных отношений урана и тория, поэтому для определения точных концентраций урана и тория методом ИР в изолировании друг от друга тория и урана нет необходимости. В таком случае последовательное применение двух элюентов (0.25 M HCl и 0.1M HCl + 0.29M HF) будет нецелесообразно, поскольку уран хорошо извлекается со смолы только в присутствии в элюенте фторид-ионов, а более низкая концентрация соляной кислоты способствует более полному извлечению тория.

Также на смоле TRU возможно одновременное извлечение из анализируемой пробы РЗЭ, урана, тория, а также свинца (Pb-Pb датирование). В ходе допол-

Таблица 1. Предлагаемая схема выделения РЗЭ, урана и тория

Этап элюирования	Объем и тип элюэнта	Выход целевого компонента в собираемой фракции, мас. %
Подготовка смолы	5 мл 1М HNO ₃	
Внесение образца	0.5 мл 1М HNO ₃	
Сбор фракции, содержащей свинец	2x0.5 мл 1М HNO ₃	100 %
Несобираемые порции элюата	4 мл 1М HNO ₃ 0.5 мл 0.05М HNO ₃	
Фракция РЗЭ	1.5 мл 0.05 HNO ₃	100 %
Несобираемые порции элюата	0.5 мл смеси 0.1М HCl + 0.29М HF	
Фракция урана и тория	3 мл смеси 0.1М HCl + 0.29М HF	U – 100 % Th – 95.5 %

нительных экспериментов нами было установлено, что свинец с основной массой матричных элементов извлекается со смолы в первых порциях 1М HNO₃. Полученный элюат, содержащий свинец, может использоваться для дальнейшего хроматографического выделения чистой фракции свинца на анионите HBr-HCl методом [Методика измерений..., 2014]. Ниже приведена предлагаемая нами схема выделения РЗЭ, урана и тория из одного образца с возможностью сбора фракции, содержащей свинец (табл. 1).

Предлагаемая схема отличается экспрессностью и высокой степенью экономичности – позволяет получать фракции урана, тория и РЗЭ с высокими качественными и количественными характеристиками при небольших временных и материальных затратах.

Работа выполнена в Центре коллективного пользования «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН при финансовой поддержке РФФ (соглашение № 16-17-10283 от 24 мая 2016 г.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Методика измерений изотопных отношений свинца в горных породах и минералах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с использованием масс-спектрометра высокого разрешения Neptune Plus № 88-16360-009-2014. Екатеринбург, 2014.
2. Horwitz P., Chiarizia R. Dietz M., Diamond H., Nelson. D. Separation and preconcentration of actinides from acidic media by extraction chromatography // Analytica Chimica Acta. 1993. Vol. 281. P. 361–372.
3. Pin Ch., Zaldueguil J. F. C. Sequential separation of light rare-earth elements, thorium and uranium by miniaturized extraction chromatography: application to isotopic analyses of silicate rocks // Analytica Chimica Acta. 1997. Vol. 399. P. 79–89.

О ВОЗМОЖНОСТИ УЧЕТА ВЛИЯНИЯ МАСШТАБНОГО ФАКТОРА НА ОСОБЕННОСТИ ДЕФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ ГРАНИТА

Ш. Ж. Токтогулов¹, Д. В. Зайцев², А. Н. Кочанов¹, П. Е. Панфилов²

¹ Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, toksham@mail.ru

² Институт проблем комплексного освоения недр РАН, г. Москва, kochanov@mail.ru

На примере гранита рассмотрены механизмы проявления масштабного фактора при механических испытаниях образцов магматических горных пород. Разработана методика, и проведены испытания цилиндрических образцов диаметром 6 мм и высотой 3 мм. Описано деформационное поведение образцов гранита в условиях одноосного сжатия и непрямого растяжения. Обсуждается возможность использования полученных экспериментальных данных для определения прочностных и упругих свойств массивов горных пород.

Разрушение горных пород зависит от многих факторов, одним из которых является масштабный эффект, т. е. влияние размеров образцов на их механические свойства. Этот вопрос имеет большое практическое значение, так как без учета влияния масштабного фактора нельзя обоснованно перенести данные испытаний образцов разных размеров. Как правило, в горном деле прочность образца породы определяется степенью прочности самого слабого его участка-дефекта, при этом, чем больше объем образца, тем больше вероятность дефектов. Статистические теории объединяют общность качественных выводов и следствий из них, основными из которых являются: а) существование закономерного разброса экспериментально определяемых значений прочности; б) зависимость разброса значений прочности от размеров образца и рассеяние для малых образцов всегда больше, чем при испытании крупных из одного и того же материала [1–2]. Для тождественных образцов горных пород, лишенных каких-либо видимых нарушений и испытываемых строго по одной и той же методике, часто наблюдается значительный разброс значений прочности, и коэффициент вариации может достигать 30 % и более.

Цель настоящей работы – изучение деформационного поведения малогабаритных лабораторных образцов гранита в условиях одноосного сжатия и диаметрального сжатия (непрямого растяжения). Обсуждается возможность построения модели разрушения горной породы, учитывающей масштабный фактор. Образцы из серого гранита Исетского (Свердловская область) и Мансуровского (Башкирия) месторождений высверливали полым алмазным сверлом с внутренним диаметром 6 мм из пластинок толщиной 3 мм. Часть образцов содержала большое количество трещин (микродефектов), которые образовались в граните в результате взрывного воздействия. Рабочие поверхности образцов полировали до состоя-

ния, позволяющего проводить металлографическую аттестацию. Механические испытания по схемам одноосного и диаметрального сжатия (бразильского теста) [3] проводили на разрывной машине Shimadzu AG-50 kNXD со скоростью 0,1 мм/мин. на воздухе. Нагружение прекращали после появления изгиба на деформационных кривых, означающего зарождение трещин в образцах. Боковые поверхности образцов изучали на световом микроскопе МИМ-8М, а изломы – на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390LV.

Деформационное поведение образцов гранита было схожим, а механические характеристики, за исключением образцов с трещинами, близкими друг другу: упругая деформация до начала разрушения 6–9 % при нагрузках 350–500 МПа. Разрушение образцов при одноосном сжатии происходило по единому механизму (рис. 1).

Данное деформационное поведение можно называть вязкоупругим. При непрямом растяжении поведение гранитов различных месторождений также было схожим, но существенным образом отличалось от поведения при одноосном сжатии. Разрушение образцов происходило при деформациях, не превышающих 1 % при нагрузке 10–15 МПа, что позволяет характеризовать их тип поведения как хрупкое. Развитие трещин и морфология поверхности изломов подтверждают этот вывод. Образцы разрушаются за счет роста одной опасной трещины, возникающей в точках контакта захватов разрывной машины с образцом (рис. 2), а по морфологии изломы гранитных образцов близки к транскристаллитному сколу в металлах (рис. 3). Поведение гранита с трещинами при одноосном сжатии и непрямом растяжении было качественно подобным поведению образцов без дефектов. Различие состояло в значительном разбросе механических характеристик образцов с трещинами, которое следует связать с различным их распределе-



Рис. 1. Разрушение образца при одноосном сжатии: (а) исходное состояние; (б) после сжатия

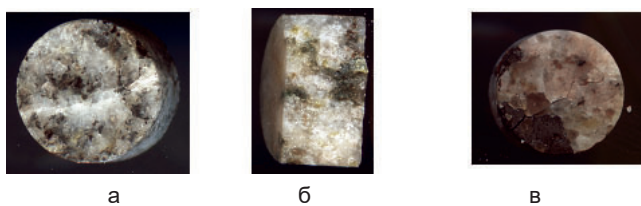


Рис. 2. Разрушение гранита при диаметральном сжатии: (а) гранит Исетского месторождения; (б) Мансуровского месторождения; (в) гранит с трещинами

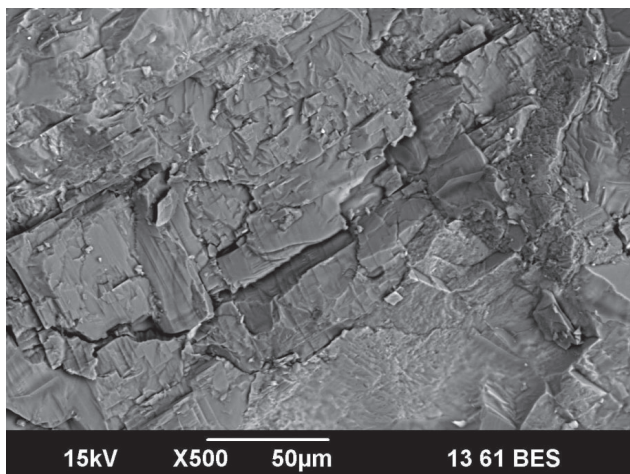


Рис. 3. Характерная поверхность излома образца гранита при диаметральном сжатии

нием в образцах. Основные прочностные и упругие характеристики образцов, которые были получены в результате испытаний, представлены в табл. 1. Сопоставление этих данных по упругим и прочностным показателям с данными кадастра физико-механических свойств горных пород (предел прочности образцов гранита при испытании образцов стандартных размеров составляет 140–350 МПа) позволяет заключить, что масштабный эффект проявляется, как и следовало ожидать, в увеличении прочностных по-

казателей для образцов малых размеров, но результаты получаются сопоставимыми. Это свидетельствует о возможности и перспективности использования данной методики для определения параметров прочностных и упругих свойств горных пород.

Следовательно, полученные данные о механических свойствах малогабаритных образцов гранита достаточно полно характеризуют прочность данной породы и могут быть использованы в качестве материальных параметров при расчетах прочностных свойств гранитных массивов.

Таблица 1. Механические свойства образцов гранитов по данным испытаний

№	Образец	Модуль упругости E, ГПа	Предел прочности σ, МПа	Деформация δ, %
Одноосное сжатие				
1	Исетский	6,94 ± 0,30	364 ± 23	6,7 ± 0,3
2	Мансуровский	7,03 ± 0,21	382 ± 50	6,7 ± 0,7
3	С трещинами	5,58 ± 0,47	272 ± 85	6,2 ± 1,4
Непрямое растяжение (диаметральное сжатие)				
1	Исетский	2,24 ± 0,27	14,8 ± 1,1	0,8 ± 0,1
2	Мансуровский	2,17 ± 0,36	10,1 ± 0,9	0,6 ± 0,1
3	С трещинами	1,42 ± 0,20	9,0 ± 2,5	0,8 ± 0,1

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 15-19-10007).

ЛИТЕРАТУРА

1. Шашенко А. Н., Сдвижкова Е. А., Кужель С. В. Масштабный эффект в горных породах. Донецк : Норд-Пресс, 2004.
2. Сухонос С. И. Масштабный эффект – неразгаданная угроза. М. : Новый центр, 2001.
3. Briševac Z. The Mining-Geology-Petroleum Engineering Bulletin. 2015.

СИНТЕТИЧЕСКИЙ МИКРОПОРИСТЫЙ ДЖЕРЕНИТ $\text{Na}_3\text{Tb}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]\cdot\text{H}_2\text{O}$

А. П. Топникова¹, Е. Л. Белоконева¹, О. В. Димитрова¹, А. С. Волков¹, Ю. В. Нелюбина²

¹Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, г. Москва, elbel@geol.msu.ru

²Институт элементоорганических соединений РАН, г. Москва

Кристаллы нового силиката $\text{Na}_3\text{Tb}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (пр. гр. *P*-1, $a = 5.5074(4)$ Å, $b = 9.3612(8)$ Å, $c = 9.7425(8)$ Å, $\alpha = 117.3568(13)^\circ$, $\beta = 96.8612(15)^\circ$, $\gamma = 100.4326(14)^\circ$) были получены в гидротермальных условиях при $T = 270$ °C и $P \sim 70$ атм. Отношение жидкой и твердой фаз составляло 1 : 5, соотношение оксидов в системе – $\text{Tb}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3 = 1:1:1:1$.

Параметры новой фазы определены на дифрактометре Xcalibur S с CCD-детектором. Определялась триклинная ячейка, близкая по параметрам ячейке минерала джеренита $(\text{Ca}_{1.21}\text{Na}_{0.57})(\text{Y}_{2.24}\text{Dy}_{0.68})\text{Si}_6\text{O}_{18}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [Groat, 1998]. Трехмерный экспериментальный набор интенсивностей для определения структуры получен в полной сфере обратного пространства на дифрактометре Bruker SMART APEX DUO, оснащенный двухкоординатным CCD-детектором и низкотемпературной приставкой, при температуре 120 К. Обработка данных выполнена по программе APEX2. За исходную модель были взяты координаты из [Groat, 1998] с учетом выбранной установки осей ($x_{\text{нов.}} = z_{\text{джер.}}$, $y_{\text{нов.}} = x_{\text{джер.}}$, $z_{\text{нов.}} = y_{\text{джер.}}$). В позиции атомов Y был задан атом Tb, в позиции Ca – Na, остальные позиции совпадали. На разностном синтезе электронной плотности проявились также два дополнительных пика – Na2 и Ow молекулы воды, которая была расщеплена на две O10w и O11w. Уточнение позиционных и анизотропных тепловых параметров атомов выполнено методом наименьших квадратов с использованием комплекса программ SHELXL с учетом аномального рассеяния Mo-излучения до $R_{\text{hkl}} = 0.0284$.

Новый силикат представляет собой структурный аналог природного минерала джеренита $(\text{Ca},\text{Na})_2(\text{Y},\text{REE})_3\text{Si}_6\text{O}_{18}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Атомы Tb (как и атомы Y джеренита) координированы шестью атомами кислорода, образующими октаэдр. Октаэдры соединены ребрами в зигзагообразные цепочки, вытянутые вдоль оси *b* (рис. 1). Анионная часть структур представлена атомами кремния в тетраэдрической координации. Три независимых SiO_4 -тетраэдра соединены вершинами и при размножении центрами инверсии образуют шестичленные кольца $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, ориентированные параллельно плоскости *bc* (рис. 1). Кольца объединяются с помощью колонок $\text{TbO}_6(\text{YO}_6)$ -октаэдров, формируя смешанный микропористый каркас, пустоты которого заполнены атомами Na(Ca) и молекулами воды.

Отличие изученного соединения от джеренита заключается в заселении позиции Ca атомами Na, а также в заполнении пустот между шестичленными

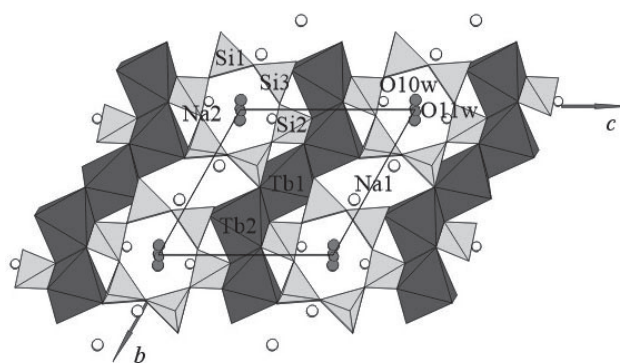


Рис. 1. Проекция кристаллической структуры $\text{Na}_3\text{Tb}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ на плоскость *bc*

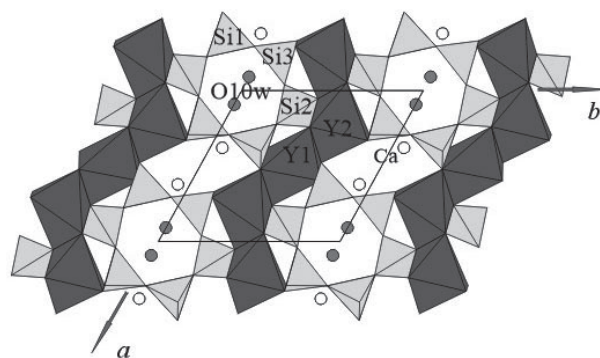


Рис. 2. Проекция кристаллической структуры джеренита на плоскость *ab*

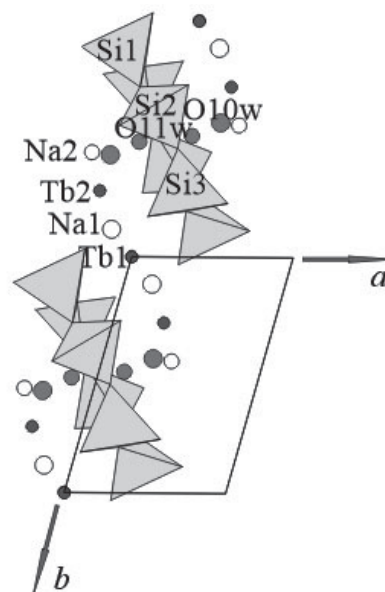


Рис. 3. Проекция фрагмента кристаллической структуры $\text{Na}_3\text{Tb}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ на плоскость *ab*

ми кольцами. Структурные детали заселения пустот в смешанном каркасе были выявлены благодаря низкотемпературному дифракционному эксперименту. В обеих структурах в пустотах расположены молекулы воды, однако в новой структуре эта позиция расщеплена на две: O10w и O11w. Молекулы воды O10w располагаются чуть ближе к центру инверсии и слегка развернуты в плоскости bc в диагональном направлении относительно ячейки, тогда как в минерале они немного ближе к стенкам колец и вытянуты вдоль оси a (рис. 1, 2). Молекулы воды O11w в Тб-силикате находятся вблизи центра инверсии. Атомы Na(Ca) и молекулы H_2O не лежат в плоскости колец, а расположены в пустотах между кольцами. В силу условий гидротермального синтеза при отсутствии в системе Ca и избытке Na в новой структуре появляется дополнительная позиция Na2. Атомы Na2 располагаются в той же полости, что и молекулы воды, но ближе к стенкам. Вследствие коротких расстояний между Na2 и O10w (1.95 и 2.16 Å) данные позиции

заняты статистически: в случае занятости позиции Na2 позиция Ow остается незаселенной, а в случае занятости позиции Ow свободной оказывается позиция Na2.

Вхождение атомов Na в дополнительные позиции в порах каркаса и их заметные тепловые колебания демонстрируют ионообменные свойства структуры. Пути возможного ионного обмена для обеих структур можно представить проходящими вдоль каналов, вытянутых вдоль оси a , через шестерные кольца и пустоты под ними с поворотом в пространство между кольцами с последующей миграцией в почти перпендикулярном направлении вдоль оси b (рис. 3).

ЛИТЕРАТУРА

1. Groat L. A. The crystal structure of gerenite – $(Ca,Na)_2(Y,REE)_3Si_6O_{18} \cdot 2H_2O$ a cyclosilicate mineral // Can. Mineral. 1998. Vol. 36. P. 801.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ГИДРАТАЦИИ МИНЕРАЛОВ ЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА

Р. С. Федюк, А. С. Муравьев, Д. А. Храмов, А. М. Чернеев, Ю. Г. Евдокимова

Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, roman44@yandex.ru

Твердение портландцемента происходит за счет химического взаимодействия (гидратация и гидролиз) минералов клинкера с водой. Результатом этих процессов является образование сложных по составу кристаллогидратов. Они со временем срастаются и образуют пространственную решетку, которая обеспечивает прочность цементного камня.

Гидросиликат кальция C_2SH (A) образуется при температурах выше $120^\circ C$ в ранние сроки твердения. Время образования фазы C_2SH (A) зависит от вида системы (вяжущего) и температуры твердения (табл. 1).

Таблица 1. Время образования C_2SH (A) в вяжущих системах

Вяжущая система	Время образования C_2SH (A) (час) при температурах, $^\circ C$			
	120	140	160	180
βC_2S	–	73–75	27–29	7–9
C_3S	–	менее 8	–	менее 4
$CaO+SiO_2$	менее 36	менее 12	–	–

Как видно из табл. 1, времени в 36 ч достаточно для образования C_2SH (A) в смеси $CaO + SiO_2$ при температуре $120^\circ C$ и выше [Комилов, 2012].

Продукты взаимодействия трехкальциевого силиката в первые минуты представляют собой силикагель, высокоосновный гидросиликат – двуводный трехкальциевый силикат (C_3SH_2), неустойчивые (метастабильные) новообразования, постепенно превращающиеся в более стабильные гидросиликаты сложного состава типа $nCaO \times yH_2O$.

При обычных условиях они образуются преимущественно в виде $3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$. Если же в системе щелочность среды изменяется, то гидросиликаты тут же реагируют на это и изменяют свой состав. Это обстоятельство является важным фактором регулирования вида продуктов гидратации. При концентрации гидроксида кальция в жидкой среде (в расчете на CaO) от 0,05 до 1,1 г/л возникают новообразования типа $(0,6 \div 1,5) CaO \cdot SiO_2 (0,5 \div 2,5) H_2O$, CSH (I) или CSH (B). При этом основность этих продуктов будет тем выше, чем больше концентрация CaO в жидкой фазе.

Образующиеся продукты гидратации представляют собой новообразования в виде частиц-чешуек или лепестков, которые вследствие их слабой закристаллизованности и большого количества воды, адсорбированной на поверхности, называют цементным гелем. Лепестки толщиной 2–3 нм (2–3 молекулярных слоя), шириной 40–50 нм при средней длине около нескольких сотен нанометров формируют слоистую структуру, похожую на структуру пластинчатого природного минерала – тоберморита: $5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 3H_2O (C_5S_6H_3)$,

поэтому цементный гель часто называют тоберморитовым или тоберморитоподобным гелем. Чешуйки срастаются в отдельные блоки различного строения с плотнейшей упаковкой. Некоторые блоки образованы игольчатыми кристаллами, сросшимися в двойниковом положении. Размер кристаллов ограничен размерами блоков, а те в свою очередь формой и расположением близких цементных зерен.

В микроструктуре цементного камня свойства каждого блока зависят от формы, размеров и состава поверхности клинкерного зерна, которые, в свою очередь, определяются условиями обжига, помола клинкера и его микроструктурой. Важно и то, что кристаллизация гидросиликата кальция сопровождается локальным выделением тепла в микрообъеме, что вызывает нагрев жидкой фазы и способствует изменению вязкости раствора, поверхностного натяжения и резкому уменьшению концентрации CaO в кристаллизационной фазе (последнее связано с возникновением новых зародышей) [Федюк, 2016].

С увеличением концентрации CaO в растворе выше 1,25 г/л в пространстве между зернами создаются условия для формирования внешних гидросиликатов кальция состава (высокоосновные гидросиликаты) $(1,5 \div 2) CaO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$ CSH (II) и C_2SH_2 . При этом чешуйки гидросиликатов способны сворачиваться в трубочки – тончайшие иглы и волокна, особенно при соотношении $CaO/SiO_2 > 1,3$, отличающиеся более высокой степенью закристаллизованности по сравнению с CSH (I).

За счет того, что внутренние ритмические структуры формируются в объемах растворенного клинкера и представляют собой слои из зародышей кристаллов – чешуек, а наружные ритмические структуры образуются в результате выноса вещества на поверхность, подчиняясь законам коллективного роста, в итоге после многократных циклических повторений появляется блочно-ритмичная структура цементного камня C_3S .

Различия в структуре низко- и высокоосновных гидросиликатов (более плотной и более пористой) определяют различия их свойств. По данным исследований, низкоосновные гидросиликаты обладают большей прочностью, и присутствие их в структуре цементного камня весьма желательно.

Объяснением этому может служить следующее обстоятельство. У низкоосновных гидросиликатов система насыщена элементами с более высокими ковалентными связями. Здесь присутствуют более сильные кремнекислородные атомные связи. В высокоосновных же гидросиликатах преобладают кальцийкислородные ионные связи, что приводит к снижению прочностных свойств цементного камня.

Таким образом, низкоосновные гидросиликаты кальция придают цементному камню высокую устойчивость против гидротермальной перекристаллизации, а такие гидросиликаты, как C-S-H (I), ксонотлит и тоберморит, – высокую прочность и низкую водогазопроницаемость.

Вместе с тем морозостойкость низкоосновных гидросиликатов кальция ниже, чем высокоосновных. Это связано с тем, что гидросиликаты кальция группы CSH (B) и тоберморит имеют сложную кристаллическую структуру с меняющимся количеством молекул воды, размещенной между слоями кристаллической решетки.

Процесс гидратации двухкальциевого силиката (C₂S) идет аналогично вышеописанному, но гораздо медленнее и при намного меньшем выделении тепла.

Структура внешнего ритма, образующаяся наружу от исходной поверхности цементного зерна и состоящая из кристаллов, подчиняющаяся законам коллективного роста, формируется не только из гидросиликатов. Она состоит из небольшого количества гидросиликатов, крупных кристаллов гидроксида (СН) и этtringита (продукта взаимодействия гидроалюминатов с гипсом, вводимым в цемент при помеле для регулирования сроков схватывания).

Ввиду большого размера по сравнению с гидросиликатами кристаллы этtringита на ранней стадии гидратации оказывают преимущественное влияние на формирование микроструктуры цементного камня [Федюк и др., 2015].

В результате взаимодействия трехкальциевого алюмината C₃A с водой в зависимости от температуры и щелочности среды, влажности окружающей среды и длительности твердения образуются *гидроалюминаты переменного состава*. Первоначально здесь формируются кристаллы продуктов гидратации алюминатов, представляющих собой рыхлый слой *неустойчивых гидратов* 4CaOAl₂O₃·13H₂O(C₄AH₁₃) и 2CaOAl₂O₃·6H₂O (C₂AH₆) в виде тонких гексагональных пластинок, образующих структуру «карточного домика». Затем они быстро перекристаллизуются в стабильную форму гидроалюмината 3CaOAl₂O₃·6H₂O(C₃AH₆) с кристаллами кубической формы. Для микроструктуры камня C₃A различного возраста твердения характерна чрезвычайная гетерогенность. Его структура, как правило, пористая, благоприятствующая росту кристаллов правильной кубической формы. В некоторых местах кубические кристаллы приобретают форму параллелепипедов, октаэдрических и кривогранных кристаллов. Одновременно встречаются гнезда с достаточно плотной структурой сросшихся кривогранных кристаллов, гексагональных пластинок и удлиненных, частично растворенных по вертикали, пластинчатых кристаллов. Подобная гетерогенность микроструктуры камня C₃A свидетельствует о различных условиях кристаллизации, которые он создает зачастую сам себе, обладая стремительным взаимодействием с водой, выделением большого количества тепла, что связано со значительно большей растворимостью C₃A по сравнению с продуктами гидратации.

Уже через несколько минут температура теста C₃A поднимается до 84°C, выделяется большое количе-

ство пара. На этом этапе происходит кристаллизация первичных наиболее крупных кубических кристаллов правильной и удлиненной формы. Через 10–15 мин температура снижается до 30 °C, появляется возможность для кристаллизации гексагональных гидроалюминатов кальция. Большое количество тепла и пара в начальный период способствует разрыхлению структуры, создает предпосылки для роста кристаллов в свободном пространстве, вследствие чего значительно снижается прочность камня. Через сутки твердения алюминатов количество H₂O в камне уменьшается вдвое, причем большая часть ее находится в связанном состоянии и лишь 5,2 % – в виде адсорбированной воды. Этого количества недостаточно для интенсивной гидратации остальных 32 % негидратированного C₃A. Поэтому наблюдается снижение скорости его твердения по сравнению, например, с C₂S. В итоге рыхлая крупнокристаллическая структура камня C₃A является причиной его низкой прочности.

Для продуктов гидратации C₄AF [твердого раствора C₂(A,F)] во все сроки твердения характерна чрезвычайно высокая неоднородность. Основными элементами структуры в начальный период твердения являются сростки кубических и октаэдрических кристаллов, а также небольшое количество кристаллов гексагональной формы, растущих в стесненных условиях, поэтому находящихся на различных стадиях геометрического отбора. Гексагональные пластинки растут на поверхности минералов перпендикулярно к ней. Процесс гидратации, сопровождающийся выделением тепла, способствует переходу гексагональных кристаллов в кубические. С возрастом твердения в структуре аллюмоферритов кальция начинают преобладать крупные сросшиеся кристаллы в основном кубической и октаэдрической форм, находящиеся на стадии растворения. Размер некоторых из них достигает 1 мк. При кристаллизации гидроаллюмоферритов кальция в небольшом количестве воды и ограниченном объеме формируются структуры обтекания, в которых один кристалл как бы охватывает и повторяет форму другого, рядом расположенного кристалла. Поэтому отдельные грани таких кристаллов не имеют правильного и четкого ограничения. При таких структурах обтекания характерна наиболее плотная упаковка кристаллов, обеспечивающая сцепление частиц и прочность камня.

ЛИТЕРАТУРА

1. Комилов А. Х. Физико-химические и технологические основы структурообразования бетонов из глинистого грунтоцемента : автореф. дис. ... канд. техн. наук. Душанбе, 2012.
2. Федюк Р. С. Проектирование цементных композиций повышенной непроницаемости // Вестник МГСУ. 2016. № 5. С. 72–81.
3. Федюк Р. С., Мочалов А. В., Тимохин А. М., Муталибов З. А., Ильинский Ю. Ю. Проектирование композиционного вяжущего для уплотнения структуры цементного камня // Безопасность строительного фонда России. Проблемы и решения : материалы Междунар. академ. чтений / ред. кол. : С. И. Меркулов (отв. ред.) и др. Курск, 2015. С. 115–121.

СТРУКТУРНЫЙ КРИТЕРИЙ ИЗОМОРФИЗМА (К 200-ЛЕТИЮ ОТКРЫТИЯ Э. МИТЧЕРЛИХА)

С. К. Филатов, Р. С. Бубнова

Подводятся итоги двум столетиям развития учения об изоморфизме. Первоначально круг факторов, которые считались ответственными за пределы замещений, был заужен – принимались во внимание прежде всего относительные свойства замещающихся частиц: их различия в размере и типе химической связи. Но в наши дни все отчетливее проявляется другая и, как показывает опыт, не менее важная компонента теории изоморфизма – среда замещения, т. е. кристаллическая структура.

В настоящей работе обосновывается необходимость использования в качестве критерия заместимо-

сти, помимо размера замещающихся частиц, фактора структурного разнообразия. Для количественной оценки этого фактора требуется расшифровка (или уточнение по монокристалльным или порошковым данным) структуры, выявление координационных полиэдров, пригодных для замещения, вычисление средней длины связи для каждого полиэдра, сопоставление размера полиэдров и внедряемого атома. Даются примеры замещений от 0 до 100 % в разных полиэдрах структуры в случае ионов (атомов), различающихся по радиусу на 30–40 %. Освещаются основные достижения теории изоморфизма.

ЗАМЕЩЕНИЕ ПО КАТИОННОЙ ПОДРЕШЕТКЕ В СИСТЕМЕ $\text{Fe}_{7-y}\text{V}_y\text{Se}_8$: СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

У. А. Л. Хоссени¹, Н. В. Селезнева¹, Е. М. Шерокалова¹, Д. А. Шишкин²,

В. А. Казанцев², Н. В. Баранов^{1,2}

¹ Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург

² Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург, hope_s@mail.ru

Халькогениды переходных (М) металлов состава M_7Se_8 обладают дефектной слоистой структурой типа NiAs. Анионы селена образуют гексагональную плотнейшую упаковку, а катионы металлов занимают октаэдрические пустоты. При этом позиции катионов и анионов в этой структуре неравноценны. Наличие вакансий в катионных слоях и их упорядочение, так же как и замещение по обеим подрешеткам, оказывает сильное влияние на физические свойства таких соединений. Например, замещение железа атомами кобальта $\text{Fe}_{7-y}\text{M}_y\text{Se}_8$ может осуществляться во всем интервале концентраций до $y = 7$ и приводит к сильному уменьшению (до $\sim 10\%$ при $y = 7$) параметра решетки c_0 , характеризующего среднее межслоевое расстояние. Замещение атомами титана является ограниченным концентрацией $y = 3$, и наблюдается рост межслоевого расстояния с увеличением концентрации титана. Магнитные измерения образцов $\text{Fe}_{7-y}\text{M}_y\text{Se}_8$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Co}$) показали, что температура магнитного упорядочения монотонно уменьшается с ростом концентрации кобальта, как и при замещении атомов железа титаном в соединениях, несмотря на кардинальное различие в поведении межслоевого расстояния в этих системах. Из полученных данных следует, что атомы кобальта в соединениях $\text{Fe}_{7-y}\text{Co}_y\text{X}_8$, как и атомы титана в системах $\text{Fe}_{7-y}\text{Ti}_y\text{X}_8$, обладают нулевым или очень маленьким магнитным моментом и выступают в качестве разбавителей магнитной подсистемы железа [Baranov, 2015].

Цель настоящей работы – комплексное исследование влияния замещения атомов железа в системе $\text{Fe}_{7-y}\text{V}_y\text{Se}_8$ на кристаллическую структуру и физические свойства.

Поликристаллические образцы $\text{Fe}_{7-y}\text{V}_y\text{Se}_8$ ($y = 0 - 7$ с шагом 1) были получены методом твердофазного ампульного синтеза в вакуумированных кварцевых ампулах. Смесь исходных элементов нагревали постепенно с выдержкой 1 день при температурах 200 °С, 400 °С и 600 °С до 950 °С, затем отжигали при этой температуре в течение 2 недель. Гомогенизационный отжиг проводился при $T = 800$ °С в течение одной недели с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Аттестация полученных образцов осуществлялась на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE (Cu- α -излучение). Полевые и температурные зависимости намагниченности образцов измерялись на СКВИД-магнитометре MPMS (QuantumDesign) в температурном интервале 2–370 К и

в магнитных полях до 70 kOe, а также с помощью вибромагнетометра Lake Shore VSM 7407 в температурном интервале 300–1000 К. Зависимость коэффициента термического линейного расширения (КТЛР) от температуры измеряли на кварцевом dilatометре DL-1500 RHP компании ULVAC-SINKU RIKO (Япония) в динамическом режиме «нагрев / охлаждение» с постоянной скоростью 2 К/мин в атмосфере гелия (давление $P = 55 - 70$ kPa).

Установлено, что при замещении железа атомами ванадия в системе $\text{Fe}_{7-y}\text{V}_y\text{Se}_8$ происходит трансформация структуры, прежде всего из-за изменений в упорядочении вакансий. В отличие от соединения Fe_7Se_8 , которое имеет сверхструктуру типа 3С, при концентрации ванадия до $y = 1$ наблюдается переход к разупорядоченному состоянию со структурой 1С типа NiAs, а затем при дальнейшем увеличении концентрации V наблюдается формирование различных сверхструктур, вплоть до 4С, характерной для V_7Se_8 . Частичное замещение железа ванадием, по-видимому, препятствует упорядочению вакансий и приводит к сокращению периода сверхструктуры в направлении, перпендикулярном плоскости слоев из-за беспорядка в катионных слоях и локальных напряжений в решетке, возникающих при замещении.

Для незамещенного образца Fe_7Se_8 на кривой $M(T)$ наблюдается резкое изменение при температуре около 110 К, что хорошо согласуется с литературными данными [Kamimura, 1977] и связано со спиновой переориентацией от направления параллельно плоскости [001] к направлению почти перпендикулярно этой плоскости при охлаждении. В замещенных образцах эта аномалия не наблюдалась, возможно, из-за изменения магнитокристаллической анизотропии при замещении железа ванадием. Замещение ванадием, как и титаном, приводит к уменьшению температуры магнитного упорядочения, что, очевидно, вызвано меньшим магнитным моментом атомов ванадия по сравнению с железом. На температурных зависимостях обратной восприимчивости соединений $\text{Fe}_{7-y}\text{V}_y\text{Se}_8$ наблюдаются отклонения от линейной зависимости в области температур 450–800 К. Эти аномалии могут быть связаны со структурными изменениями или фазовыми превращениями. В результате аппроксимации экспериментальных зависимостей $\chi(T)$, полученных в парамагнитной области в соответствии с законом Кюри – Вейсса, была определена величина эффективного магнитного момента

в расчете на формульную единицу, которая монотонно уменьшается от $15 \mu_B$ до $10 \mu_B$, что обусловлено меньшим значением магнитного момента на атомах ванадия. Наличие спонтанной намагниченности в соединениях $Fe_{7-y}V_ySe_8$ указывает на отсутствие полной компенсации магнитных моментов подрешеток и сохранение ферромагнитного порядка при замещении.

Исследования теплового расширения показали, что во всех замещенных образцах наблюдаются структурные переходы от различного типа сверхструктур с упорядочением вакансий к структуре типа 1С без упорядочения вакансий. Показано, что на тепловое расширение образцов $Fe_{7-y}V_ySe_8$ сильное влияние оказывает магнитоупругое взаимодействие. Установлено, что критическая температура структурного перехода увеличивается, а величина коэффициента линейного теплового расширения в упорядоченной области (при 500 К) уменьшается с ростом содержания замещающего элемента. Такое поведение может

быть связано с увеличением энергии связи и жесткости решетки при замещении.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 16-02-00480 и 16-03-00733) программы УрО РАН (проект № 15-17-2-22).

ЛИТЕРАТУРА

1. Baranov N. V., Ibrahim P. N. G., Selezneva N. V., Gubkin A. F., Volegov A. S., Shishkin D. A., Keller L., Sheptyakov D., Sherstobitova E. A. Layer-preferential substitutions and magnetic properties of pyrrhotite-type $Fe_{7-y}M_yX_8$ chalcogenides (X = S, Se; M = Ti, Co) // Journal of Physics: Condensed Matter. 2015. Vol. 27.
2. Kamimura T. On the spin axis transition in Fe_7Se_8 (3c) // J. Physical Society of Japan. 1977. Vol. 43. P. 1594–1599.

МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ СВИДЕТЕЛЬСТВА ГОЛОЦЕНОВЫХ КАТАСТРОФ, ХРАНЯЩИЕСЯ В ТОРФЕ

В. А. Цельмович¹, Д. М. Кузина², А. Ю. Куражковский¹, А. А. Щетников³,
Т. А. Бляхарчук⁴, И. И. Амелин⁵, А. Ю. Казанский⁶, В. В. Чегис⁷

¹ Геофизическая обсерватория «Борок» Института физики Земли РАН, tselm@mail.ru

² Казанский (Приволжский) федеральный университет

³ Институт земной коры СО РАН

⁴ Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН

⁵ Институт вычислительной математики и математической геофизики СО РАН

⁶ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

⁷ Институт земного магнетизма, ионосферы и распространения радиоволн им. Н. В. Пушкова РАН

В истории Земли известны множественные катастрофические события локального и планетарного масштаба, приводившие к значительным изменениям в биоте, вплоть до массовых вымираний. Следы этих катастроф запечатлены в геологической летописи Земли в виде грандиозных вымираний организмов. Основными причинами были либо вулканическая деятельность, либо импактные события (столкновение Земли с крупными космическими телами – астероидами и кометами). Как вулканические, так и космические события приводили к появлению огромного количества пылевых микрочастиц, морфология и состав которых соответствуют характеру происшедших катастроф. Эти частицы накапливались в определенном горизонте осадочных пород, маркируя тем самым происшедшее событие [Grachev et al., 2005]. Авторами был накоплен опыт идентификации подобных событий на границах геологических эпох [Корчагин и др., 2010].

Особый интерес для понимания истории человечества имеют катастрофные события, происшедшие в голоцене. Хотя эти события не приводили к вымираниям биоты планетарного масштаба, как это было при переходе из одной геологической эры в другую (пермь-триас, юра-мел и др.), тем не менее, их влияние на становление и развитие человеческой цивилизации оказалось значимым. Свидетельства таких событий накапливаются и хранятся в торфе. Авторами накоплен богатый опыт выделения частиц-индикаторов катастрофных событий в осадочных породах. Он был успешно перенесен на торф [Цельмович, 2015].

Однако торф как объект для исследования представляется достаточно сложным. Требуются методические работы, позволяющие установить: 1) из какого материала и в ходе каких процессов образуются пылевидные частицы; 2) как микрочастицы фиксируются в нем; 3) как микрочастицы изменяются в процессе жизни торфяника (консервируются или разлагаются); 4) как выделить наиболее важные слои торфа. Также крайне важен процесс пробоподготовки, в ходе которого выделяются анализируемые частицы-индикаторы различных процессов. В ходе экстракции важно не внести загрязнения в образец, при

этом необходим опыт по идентификации возможных загрязнений, чтобы адекватно интерпретировать результаты в том случае, если это случится. Комплекс этих непростых задач поставлен и решается в ходе анализа различных коллекций торфа.

Намагниченность насыщения I_{rs} является параметром, характеризующим условия торфонакопления. Изучались изменения I_{rs} образцов, отобранных по мощности (глубине) двух голоценовых торфяных отложений. Разрез 1 был отобран из осушенного калтуса (верхового болота) на дельте р. Селенги (Бурятия), координаты $52^{\circ} 0'32.29''$ с. ш. и $106^{\circ}22'21.08''$ в. д.). Изучено 306 образцов. Разрез 2 – болото Тундра (Кемеровская область, Междуреченский р-н, Кузнецкий Алатау). Мезотрофно-олиготрофное кустарниково-сфагновое болото Тундра расположено в пойме р. Уса. Образцы были взяты из речного обнажения торфяника в точке с координатами $54,78649^{\circ}$ с. ш., $88,27233^{\circ}$ в. д., высота над уровнем моря -273 м. Мощность торфяника – 260 см. Для этих разрезов были построены графики зависимости I_{rs} от глубины. На графиках (рис. 1, 2) видны как высокие значения I_{rs} (пики), так и резкие провалы значений I_{rs} . Причиной возраста-

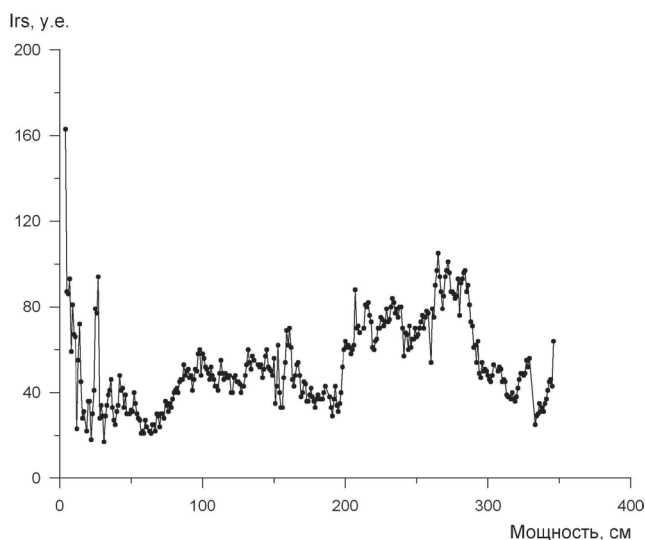


Рис. 1. Разрез 1. Верховое болото на дельте р. Селенги, зависимость I_{rs} от глубины

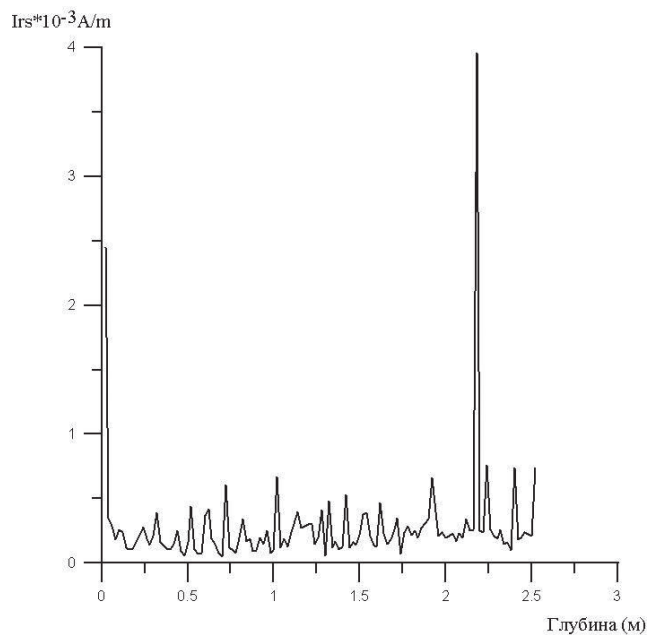


Рис. 2. Разрез 2. Болото в Кемеровской обл., зависимость Irs от глубины

ний Irs выступает увеличение содержания минерального вещества в образцах по сравнению с органическим веществом и наличие магнитного вещества катастрофного происхождения. Вариации Irs могут свидетельствовать и о климатических изменениях. В нижней и верхней частях обоих разрезов были обнаружены повышенные значения Irs. В первом случае высокие значения Irs свидетельствуют об изменении условий осадконакопления (от озерных к болотным). В верхней части колонки высокие значения Irs связаны с интенсификацией современных промышленных загрязнений, что подтверждается находками антропогенных микрочастиц. В основном это Mt и силикатные сфероиды, но были и специфические находки Ni микроглобул и даже чистого Se.

Ранее была показана возможность микроскопической диагностики космической пыли в торфе [Цельмович, 2015]. Микроминералогический анализ, проведенный с помощью микроанализатора ТЕСКАН ВЕГА 2, показал, что в зависимости от глубины залегания исследованных горизонтов меняется химический состав и форма минеральных частиц,

обладающих Irs. Минералы техногенного происхождения из верхних горизонтов имеют явные отличия по составу и форме от терригенных минералов. Микросферы техногенного происхождения из горизонта 1 см множественны. Особенность техногенных проявлений – обилие алюмосиликатных частиц разнообразного состава несовершенной формы, часто с выделениями Mt. В нижележащих горизонтах подобных частиц нет. Магнитные свойства нижних горизонтов либо связаны с наличием обломочных частиц титаномагнетитового и гематитового рядов, либо определяются присутствием чистого Fe, Mt шариков, камасита, тэнита, Ni. Например, в разрезе 1 в горизонте 27 см имел место всплеск значений Irs, его состав отличается от минералогического состава соседних горизонтов. Так, магнитные свойства соседних горизонтов определяются в основном наличием Mt, Il, Tm и маггемитов. Горизонт 27 см обогащен минералами, имеющими либо космическое (найден камасит и шрейберзит, рис. 3а), либо эксплозивно-вулканическое происхождение. В данном случае это Mt шарики, камасит, самородные: Fe, W, Ti (рис. 3б), S, Ag, Bi, корунд с частицами наноалмазов (рис. 3в, подтверждено катодолюминесцентным спектрами). По результатам предварительной датировки ^{14}C AMS это событие произошло ~795 календарных лет тому назад (в доиндустриальное время). Особенности минералогического состава горизонта 27 см свидетельствуют о кратковременном (катастрофическом) событии. Особенностью обладают отложения горизонта 14 см. В нем обнаружено большое количество углеродистых микросфер размером 5–10 мкм, природа их неизвестна. В горизонтах с минимальным значением Irs в обоих разрезах отмечены частицы, которые можно идентифицировать как фоновую космическую пыль. Горизонт 277 см с макс. Irs содержит типичные вулканогенные минералы. В разрезе 2 отмечено два важных факта. Первый – в горизонтах с минимальным Irs обнаружены в основном частицы фоновой космической пыли. Возможно, последующая аридизация климата и связанная с этим процессом интенсификация эолового переноса ведут к росту Irs. Второй – в горизонте 218 см имеется резкий всплеск по Irs, а обнаруженные минералы можно

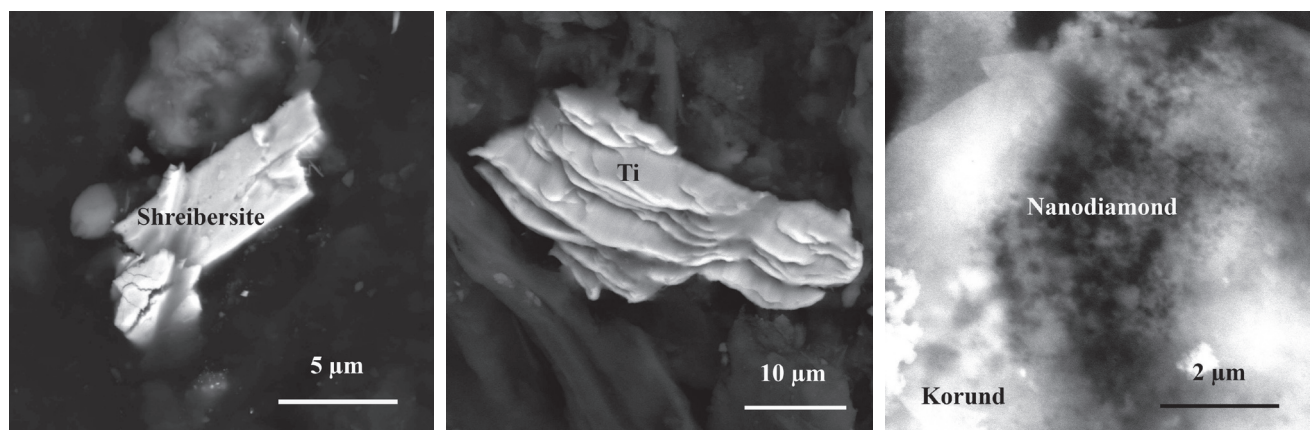


Рис. 3. Разрез 1, гор. 27 см: а) шрейберзит; б) самородный Ti; в) корунд (светлое) и наноалмазы

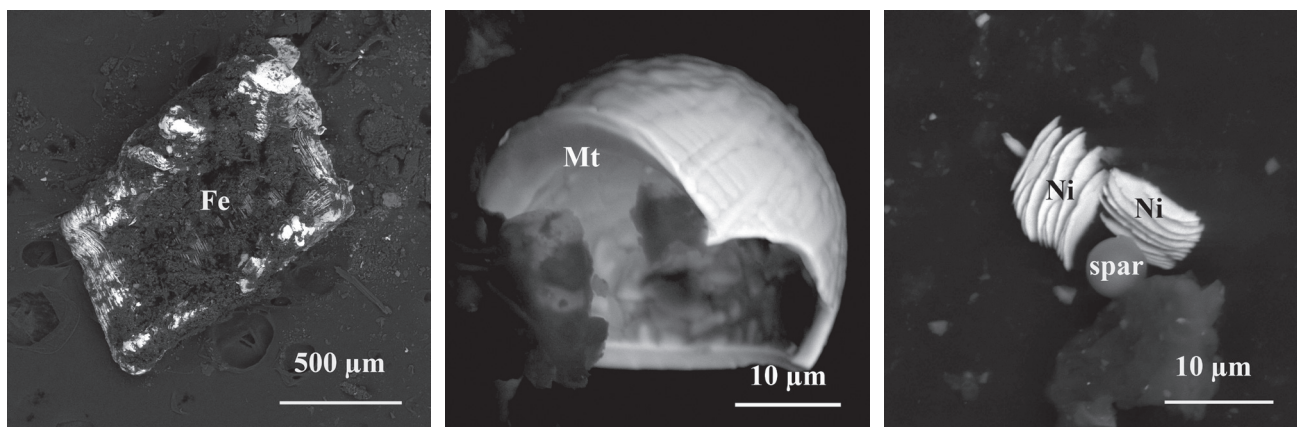


Рис. 4. Разрез 2, гор. 218 см: а) частица чешуйчатого Fe; б) фрагмент Mt «космического» шарика; в) чешуйчатый Ni и микросфера из полевого шпата

отнести к космическим. Это чешуйчатые Fe (рис. 4а), Ni (рис. 4в – свидетельство высоковосстановительных условий), Zn; FeCr, FeNi – тэнит и вторичные, возникшие в результате импакта (например, микросферы апатита и полевого шпата, рис. 4в.), в также полые магнетитовые микросферы – спутники полета болида (рис. 4б).

Представленные первые результаты петромагнитного исследования кернов двух торфяных отложений показали, что используемый нами метод позволяет получать информацию как о плавных, циклических, так и резких кратковременных воздействиях на исследуемую экосистему. Выделены и датированы первые слои, содержащие частицы-индикаторы катастрофных явлений. При исследовании торфяных кернов нами используется сочетание петромагнитных и микронзондовых методов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проекты № 16-05-00703а, 15-05-01644а.

ЛИТЕРАТУРА

1. Корчагин О. А., Цельмович В. А., Поспелов И. И., Цяньтао Бянь. Космические магнетитовые микросферы и металлические частицы вблизи границы Пермь-Триас в точке глобального стратотипа границы (слой 27, Мэйшань, Китай) // Доклады Академии наук. 2010. Т. 432. № 2. С. 1–7.
2. Цельмович В. А. Возможности микроскопической диагностики космической пыли в торфе // Метеориты, астероиды, кометы : материалы междунар. конф. и школы молодых ученых «Чебаркуль 2015». Челябинск, 2015. С. 193–196.
3. Grachev A. F., Korchagin O. A., Kollmann H. A., Pechersky D. M., Tselmovich V. A. A New Look at the Nature of the Transitional Layer at the K/T Boundary near Gams, Eastern Alps, Austria, and the Problem of the Mass Extinction of the Biota // Russian Journal of Earth Sciences. 2005. Vol. 7. № 6. P. 1–45.

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ГИДРОКСИАПАТИТА ПРИ КОСТНЫХ ПАТОЛОГИЯХ

К. В. Черкасская, Е. М. Максимова, И. А. Наухацкий

Физико-технический институт Крымского федерального университета им. В. И. Вернадского, г. Симферополь, kristina_cherkasskaya@mail.ru

Костные патологии составляют обширную группу болезней, угнетающих человеческую жизнедеятельность. Одним из путей решения этой проблемы является применение комплексного подхода в изучении костных тканей с привлечением современных научных методов.

В последние годы заметно возросло число обращений в челюстно-лицевые отделения стационаров пациентов с нетипичными формами воспалительных заболеваний челюстей. При этом основная масса таких пациентов употребляет психотропные препараты суррогатного производства [Маланчук, 2013; Медведев, 2012]. Ряд аналогичных случаев отмечается и в зарубежных публикациях [Rustemeye, 2014].

Ранее было проведено исследование, связывающее этиологию данного заболевания с действием примесей аминофосфонатной природы. В качестве объекта исследования использовались только бедренные кости [Мостовой, 2012], что было недостаточно для корректного обоснования патоморфологии данного заболевания.

В данной работе методами рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии исследованы изменения кристаллической структуры костной ткани при воздействии «модельного» препарата, приводящего к возникновению остеонекрозов нижних челюстей.

Объект исследования – нижние челюсти лабораторных белых крыс, подвергнутые воздействию ненаркотического препарата, моделирующего примеси, образующиеся при синтезе метамфетамина в кустарных условиях. Для сравнения часть животных была выделена в контрольную группу, не подвергающуюся действию исследуемого препарата.

Данные по минеральному составу исследуемой костной ткани были получены с помощью рентгенофазового анализа образцов нижнечелюстных костей,

проводимого на дифрактометре общего назначения ДРОН-3. Съемка производилась в угловом диапазоне 2θ от 10 до 100° с использованием медного монохроматического излучения с $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,542 \text{ \AA}$ (рис. 1).

По данным рентгенофазового анализа кристаллическая фаза исследуемой костной ткани представлена гидроксиапатитом $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, основным интенсивным линиям которого соответствуют межплоскостные расстояния d , \AA : 3,45; 2,71; 2,26; 2,08; 1,94; 1,83; 1,8; 1,45 [МИНКРИСТ, 1997]. Уменьшение интенсивности и уширение пиков на дифрактограмме пораженной кости свидетельствует о меньшей окристаллизованности и структурной упорядоченности минеральной основы костной ткани при патологии. Наблюдается также увеличение аморфной составляющей в малоугловой зоне дифрактограммы пораженной кости по сравнению с контрольным материалом.

Группа симметрии гидроксиапатита $R6_3/m$. Расчет параметров «а» и «с» кристаллических решеток исследуемого костного гидроксиапатита проводился по квадратичной формуле для кристаллов гексагональной сингонии:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (1)$$

где d – межплоскостное расстояние; h, k, l – индексы интерференции; a, c – постоянные решетки.

Величина d рассчитывалась из уравнения Вульфа – Брегга:

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (2)$$

где θ – угловое положение пика; λ – длина волны рентгеновского излучения.

Параметры кристаллической решетки неизменного гидроксиапатита животных контрольной группы, определенные по пикам типа (001) и (hk0): $a_{\text{к}} = 9,39 \pm 0,01 \text{ \AA}$; $c_{\text{к}} = 6,90 \pm 0,02 \text{ \AA}$. Параметры решетки

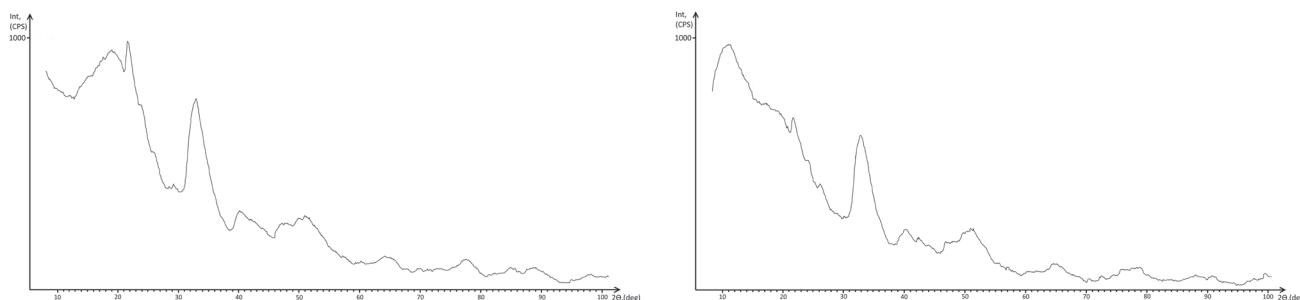


Рис. 1. Дифрактограммы образцов нижних челюстей исследуемых животных: а) контроль; б) исследуемый препарат

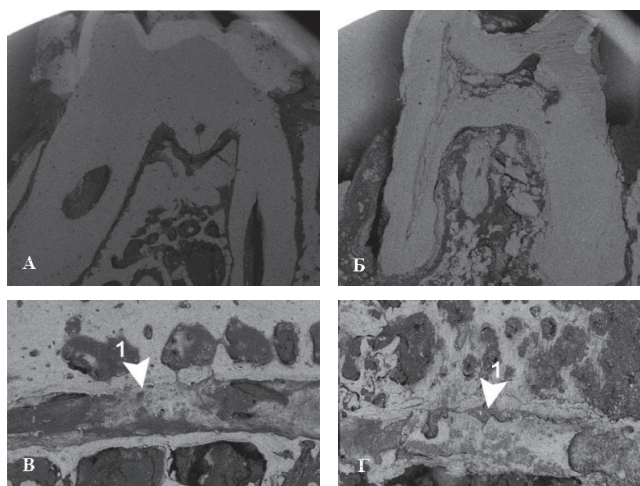


Рис. 2. Микрофотографии внутренней и наружной поверхности нижнечелюстных костей: а) зона первого моляра нижней челюсти контрольной группы животных (×25); б) зона первого моляра нижней челюсти группы животных, принимавшей модельный препарат (×25); в) участок продольного распила нижней челюсти контрольной группы животных: 1 – нижнечелюстной канал (×50); г) участок продольного распила нижней челюсти группы животных, принимавшей модельный препарат: 1 – нижнечелюстной канал с явлениями полной деструктуризации (×50)

гидроксиапатита животных группы, получавших модельный препарат: $a = 9,32 \pm 0,01 \text{ \AA}$; $c = 6,80 \pm 0,02 \text{ \AA}$.

Для увеличения точности определения параметров элементарной ячейки был применен метод графической экстраполяции [Франк-Каменецкий, 1975]. Соответствующие значения величин ячейки кристаллической решетки гидроксиапатита приведены в табл. 1.

Таблица 1. Размеры элементарной ячейки костного гидроксиапатита

Контроль	Модельный препарат
$a = 9,404 \pm 0,006 \text{ \AA}$; $c = 6,834 \pm 0,02 \text{ \AA}$.	$a = 9,328 \pm 0,04 \text{ \AA}$; $c = 6,733 \pm 0,01 \text{ \AA}$.

С помощью растрового электронного микроскопа РЭМ-106 методом сканирующей электронной микроскопии были проведены исследования морфологии

наружной поверхности и внутренней структуры образцов (рис. 2).

На микрофотографиях пораженной костной ткани отмечается более плотная степень упаковки костного вещества и меньшие размеры костных ячеек в отличие от таковых для контрольных проб. Наблюдается полная деструктуризация альвеолярного отростка и полная облитерация нижнечелюстного канала костей животных, принимавших модельный препарат.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (базовая часть государственного задания в сфере научной деятельности 2015/701, тема № 3874 «Металлоорганические и биоорганические комплексы и конъюгаты как основа функциональных материалов и лекарственных препаратов нового поколения»).

ЛИТЕРАТУРА

1. Кристаллографическая и кристаллохимическая база данных для минералов и их структурных аналогов // ИЭМ РАН. 1997. № 2089. URL : <http://database.iem.ac.ru/mincryst/rus>.
2. Маланчук В. А., Бродецкий И. С. Остеомиелит челюстей у больных на фоне наркотической зависимости : учеб. пособие. Киев, 2013. 252 с.
3. Медведев Ю., Басин Е. Остеонекрозы костей лицевого скелета у лиц с наркотической зависимостью: клиника, диагностика, принципы лечения // Врач. 2012. № 2. С. 55–60.
4. Мостовой С. О., Остапенко О. В., Шульгин В. Ф. Идентификация этиологического фактора, вызывающего «винтовые остеомизелиты», и оценка его воздействия на костную ткань и мочевыделительную систему лабораторных белых крыс // Ученые записки ТНУ им. В. И. Вернадского. 2012. Т. 25. № 2. С. 244–251.
5. Франк-Каменецкий В. А. Руководство по рентгеноструктурному исследованию минералов. Л. : Недра, 1975. 396 с.
6. Rustemeye J., Melenberg A., Junker K., Sari-Rieger A. Osteonecrosis of the maxilla related to long-standing methamphetamine abuse: a possible new aspect in the etiology of osteonecrosis of the jaw // Oral and Maxillofacial Surgery. 2014. Vol. 18. Issue 2. P. 237–241.

МИНЕРАЛОГИЯ И ГЕОХИМИЯ СУЛЬФИДНЫХ КОНКРЕЦИЙ ТРОИЦКО-БАЙНОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ГЛИН

Е. С. Шагалов^{1,2}, С. Г. Суставов¹, Д. В. Киселёва², А. С. Русаков¹

¹ Уральский государственный горный университет, г. Екатеринбург

² Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург

Среди огнеупорных глин Троицко-Байновского месторождения часто встречаются конкреции (рис. 1, 2) сульфидов железа (пирит, марказит и параморфозы этих минералов) и их псевдоморфозы по древесине. При этом сохраняется макроструктура дерева, а в некоторых случаях и клеточная структура (рис. 3, 4). Около конкреций древесина может замещаться сидеритом с высоким содержанием марганца (до 12,5 % MnO).

Нами проведено изучение методом ИСП-МС микроэлементного состава углефицированной древесины, псевдоморфозы по ней с выделением внутренней «сердцевины», замещенной тонкозернистым агрегатом FeS_2 (20–50 мкм), и «древесины», замещенной мелкозернистым агрегатом (100–400 мкм). Кроме того, исследован состав вмещающих глин. Результаты приведены в табл. 1 и на рис. 5.

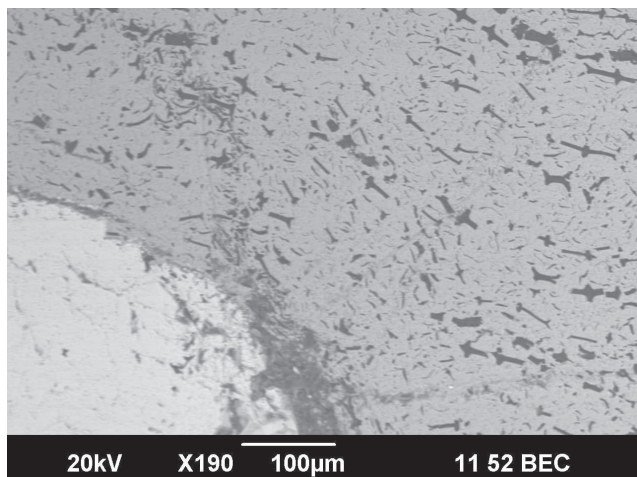


Рис. 1. Бактериальная конкреция, выполненная параморфозой (рентгеноструктурное определение) пирита по марказиту (белое) в углефицированной древесине, замещенной сидеритом (серое), черное – углистое вещество

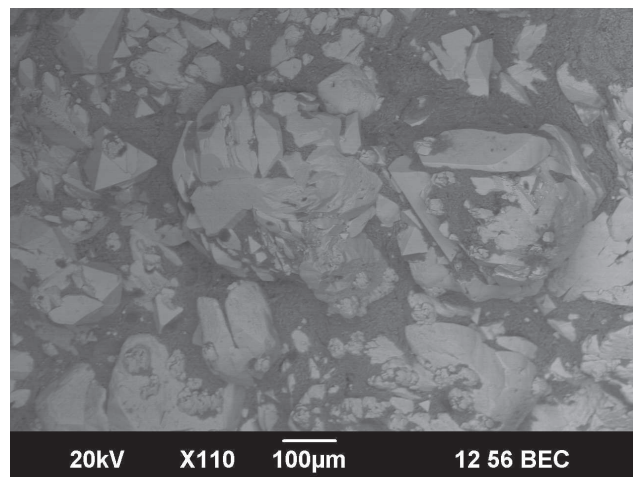


Рис. 2. Кристаллы марказита, замещенные пиритом на поверхности конкреции

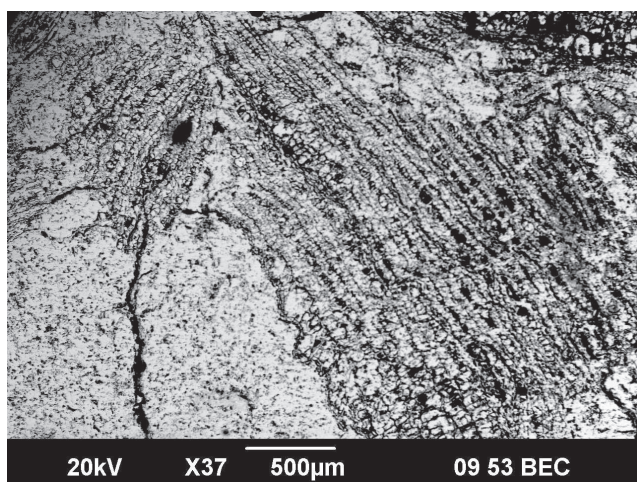
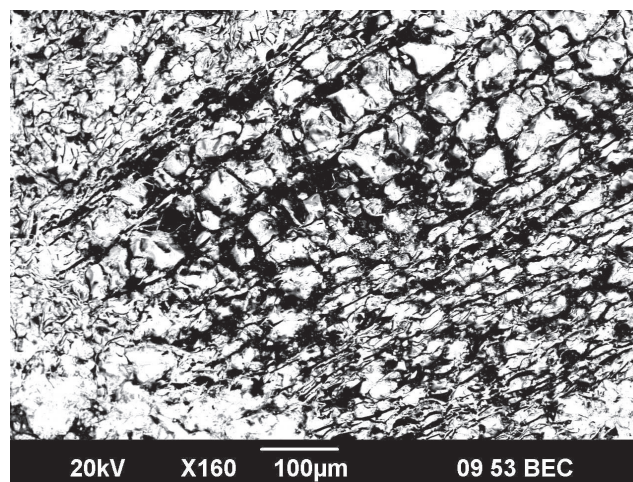


Рис. 3. Клеточная структура древесины, частично замещенная сульфидами железа, черное – углистое вещество



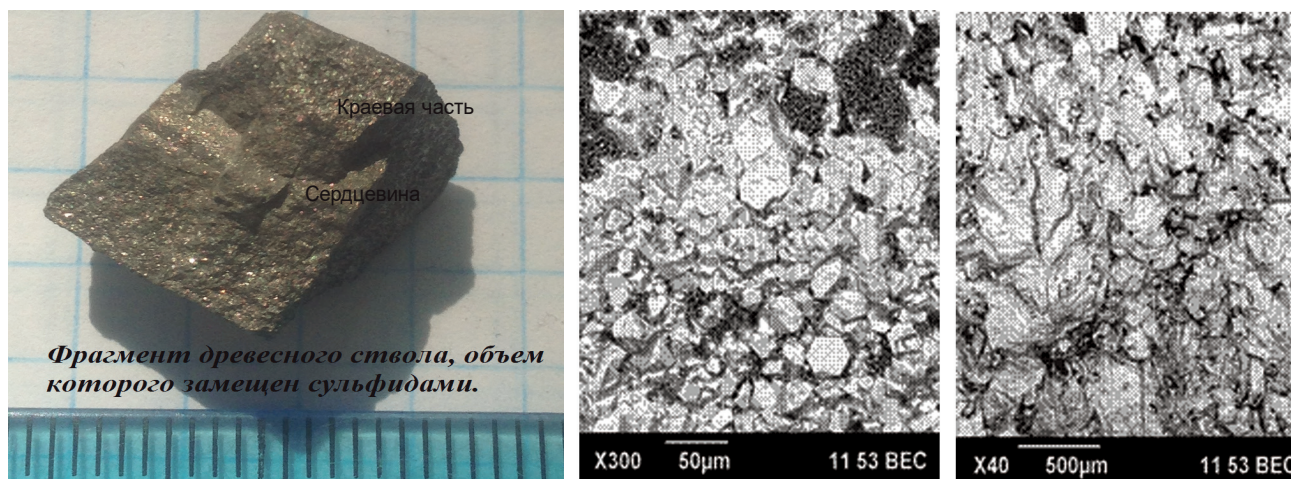


Рис. 4. Продольное сечение обломка полной псевдоморфозы FeS₂ по древесному стволу, изображения в обратно рассеянных электронах сердцевины (среднее фото) и древесины (правое фото)

Таблица 1. Содержание рассеянных элементов в образцах Троицко-Байновского месторождения (1–4 на рис. 5)

	1	2	3	4		1	2	3	4
Li	83.393	2.332	1.077	1.084	Sr	12.956	40.828	2.398	2.622
Be	1.000	0.485	0.017	0.037	Y	5.076	21.702	1.892	0.720
P	112.227	587.557	1.353	2.745	Zr	129.812	6.284	6.760	4.248
Sc	10.642	32.933	2.596	1.734	Nb	15.432	0.169	0.398	0.365
Ti	7494.823	146.437	256.339	242.327	Mo	1.622	5.679	69.823	65.310
V	154.364	62.234	9.100	7.400	Cd	0.023	0.104	0.135	0.290
Cr	138.435	19.710	8.769	5.294	Sn	2.306	0.707	0.076	0.078
Mn	20.166	38107.439	15.136	18.532	Sb	1.912	0.590	7.320	46.960
Co	23.290	11.148	182.601	115.310	Te	0.051	0.115	0.201	0.051
Ni	66.690	27.126	1089.759	475.556	Ba	51.279	316.034	4.678	4.454
Cu	49.966	16.445	4.301	12.335	Hf	4.172	0.158	0.167	0.191
Zn	21.406	475.952	8.210	7.339	W	2.161	1.513	0.378	0.431
Ga	30.860	1.814	1.055	1.056	Tl	0.168	0.602	16.592	13.665
Ge	1.726	0.280	0.407	0.400	Pb	13.655	3.504	56.390	46.258
As	16.775	22.998	4277.833	673.486	Bi	0.229	н/о	0.084	0.347
Se	0.201	1.479	1.393	1.625	Th	4.503	0.397	0.235	0.225
Rb	4.336	0.584	1.058	1.409	U	11.070	1.561	0.123	0.108

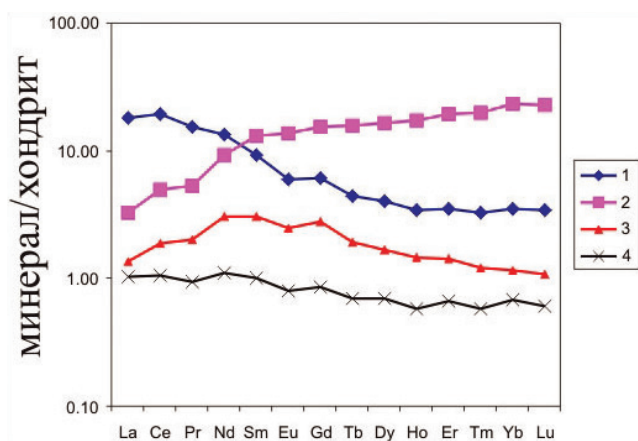


Рис. 5. Нормированное на хондрит распределение РЗЭ в глине (1), углефицированной древесине (2) и псевдоморфозе марказита по древесине (3 – тонкозернистая «сердцевина», 4 – мелкозернистая «древесина»)

Из данных табл. 1 видно, что при общей обогащенности Pb, Tl, Sb, Cd, Mo, As, Ni, Co, распределение элементов по псевдоморфозам неравномерно: «сердцевина» резко обогащена As, Ni, в небольшом количестве Co и РЗЭ, в то же время внешняя «древесная» зона «веточки» обогащена Sb и Cu. Данная зональность может быть связана со многими факторами: проницаемостью среды, стабильностью элементов и их соединений и комплексов в водном растворе, параметрах Eh-pH среды образующихся вокруг сульфатредуцирующих бактерий. Углистое вещество сконцентрировало на себе Zn, P, Y, ТРЗЭ, что не очень характерно для углей. Mn, Ba и Sr сконцентрированы в карбонатной части и в виде мелких (менее 1 мкм) зерен барита. Глины, вмещающие перечисленные агрегаты, по-видимому, образованы по гранитоидным массивам (с небольшой примесью ма-

териала основного и ультраосновного состава) и содержат характерные для них элементы Li, Ti, Nb, Zr, Cu, Ga, Rb, Pb, Bi, Th, U, Hf, W, ЛРЗЭ.

Таким образом, при комплексной переработке глин данного месторождения и переделе хвостов обогащения возможна организация попутного извлечения редких металлов и других ценных компонентов, содержащихся в них и вмещающих компонентах

(углефицированных органических останках и сульфидах), может обеспечить существенное повышение экономической эффективности разработки месторождения.

Работа выполнена в Центре коллективного пользования «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН.

СОСТАВ И СВОЙСТВА ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИОНАМИ КАЛИЯ

А. Е. Шевченко, С. А. Герк, О. А. Голованова

Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского, г. Омск, alisa_shevchenko@list.ru

В последние годы в регенеративной медицине приоритетным направлением является использование резорбируемых материалов, способных инициировать остеогенез и замещаться вновь образованной костной тканью [Сафронова, 2013]. Важной характеристикой имплантата является его способность к растворению в организме человека. В связи с этим разрабатываются различные способы улучшения резорбции биологически совместимых материалов на основе гидроксиапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГА) [Баринов, 2010]. Одним из таких подходов выступает понижение энергии кристаллической решетки фосфата вследствие ее деформирования, например, при анионном или катионном замещении в структуре ГА. В ряде случаев замена вакансий ГА может также привести к образованию фазы с отличной от исходной структурой [Сафронова, 2013].

Цель работы: изучение влияния ионов калия на состав и свойства фосфатов кальция, полученных из прототипов синовии человека.

Объекты и методы исследования. Синтез фосфатов кальция осуществлялся из прототипа синовиального раствора, соответствующего по ионно-электролитному составу, рН ($7,40 \pm 0,05$), и ионной силе синовиальной жидкости человека при пятидесятикратном пересыщении по ионам Ca^{2+} и HPO_4^{2-} [Голованова, 2012]. Проведено три серии синтезов, в ходе которых одновременно увеличивали исходную концентрацию ионов калия и уменьшали исходную концентрацию ионов кальция на 25 и 50 мас. %: $C_{\text{K}^+} / C_{\text{Ca}^{2+}} = 1 : 3 : 7$. Рентгенофазовый анализ полученных порошков проводили на дифрактометре ДРОН-3. Идентификация пиков на дифрактограммах осуществлялась с помощью картотеки JCPDS, программных пакетов Crystallographica Search-Match и DifWin4.0. Содержание присутствующих фаз в образцах определяли по методу корундовых чисел (метод Чанга, программа Crystallographica Search-Match). Размеры кристаллитов считали по формуле Дебая-Шеррера. ИК-спектры осадков регистрировали на спектрофотометре «ФТ-02». Пробы готовили прессованием в таблетки с KBr. Морфологию образцов изучали с помощью оптических микроскопов: стереоскопического – MC-2 ZOOM и бинокулярного – XSP-104. Для моделирования активной фазы резорбции порошков остеокластами проводилось динамическое растворение образцов (масса навески 0,1000 г) при постоянном перемешивании в ацетатном буфере (рН = 5,5) при комнатной температуре (20–22 °С). Че-

рез каждую минуту в определенном интервале времени с помощью прямой потенциометрии фиксировали значение рН и рСа в растворе (иономер И-160МИ). Кинетические кривые обработаны с помощью регрессионного анализа по методике, предложенной в работах [Баринов, 2010; Измайлов, 2015].

Результаты и их обсуждение. С помощью РФА установлено, что с ростом содержания ионов K^+ в исходном модельном растворе образуются твердые фазы, содержащие более растворимые фосфаты, чем ГА (табл. 1), а именно увеличение содержания катионов калия в исходном растворе способствует образованию витлокита.

Таблица 1. Характеристика синтетических образцов

№ образца	С (K^+)*, мас. %	Фазовый состав	Содержание фаз, мас. %	Размеры кристаллитов, нм	Произведение растворимости при 37 °С [Вересов, 2004]
1	100	ГА	100	2,37	117,2
2	+25	ГА Витлокит	73 27	1,75 –	117,2 29,5
3	+50	ГА Витлокит	81 19	2,53 –	117,2 29,5

Примечание: * «+» указано избыточное содержание ионов калия в модельном растворе.

Полученные результаты свидетельствуют об ингибирующем действии ионов калия на процесс кристаллизации ГА. Возможно, что при повышении содержания данных катионов в растворе часть ионов диффундируют в поверхностный гидратный слой и концентрируются на поверхности кристаллов ГА, частично замещая катионы Ca^{2+} в его структуре. При этом замедляются процессы кристаллизации, и происходит формирование менее кристаллического ГА и осаждение метастабильных твердых фаз. Такое замещение возможно из-за близких эффективных ионных радиусов кальция (0,98 Å) и калия (1,33 Å). Однако, поскольку ионы калия обладают слабо выраженными гидратационными свойствами и высокой подвижностью [Бурмистров, 2003], на поверхности кристаллов остается лишь незначительная часть катионов, а основная доля K^+ вновь переходит в раствор. По данной причине ингибирование в большей степени наблюдается при увеличении содержания добавки до 30 мас. %. Так, при данной концентрации в растворе ионов калия формируются кристаллиты наименьших размеров (табл. 1).

Таблица 2. Характеристики растворения образцов в ацетатном буфере в зависимости от содержания ионов калия в модельном растворе

№	C (K ⁺)*, мас. %	Этапы растворения	t _{нач} , с	Уравнение	R ²
1	100	1	60	pCa = 4,588 - 0,0001 × 10 ⁻¹ × t	0,973
		2	840	pCa = 4,487 + 4,496 e ^{-4×t}	0,928
2	+25	1	60	pCa = 3,611 - 0,098 × lnt	0,978
		2	1020	pCa = 2,947 + 2,9514 e ^{-t}	0,921
3	+50	1	60	pCa = 4,551 - 0,039 lnt	0,894
		2	240	pCa = 4,341 + 0,001 × 10 ⁻¹ × t	0,948
		3	1860	pCa = 4,511 + 4,490 e ^{3×t}	0,967

Примечание: * «+» указано избыточное содержание ионов калия в модельном растворе.

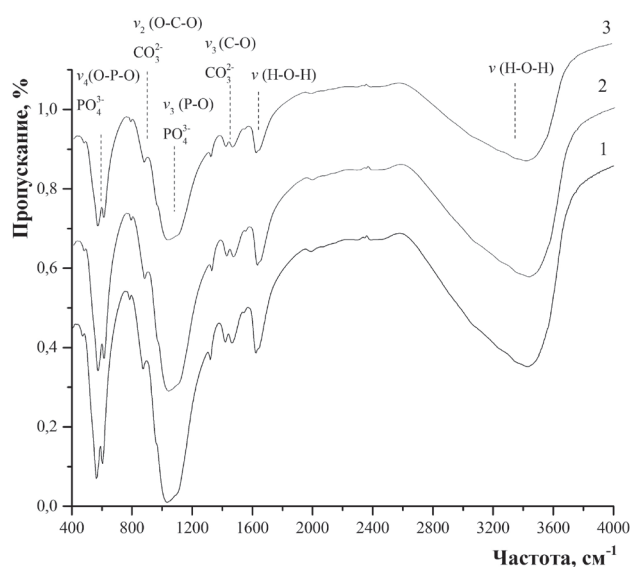


Рис. 1. ИК-спектры образцов, полученных при содержании ионов калия, мас. %: 100 (1); +25 (2); +50 (3)

На ИК-спектрах образцов присутствуют основные полосы поглощения, обусловленные колебаниями связей групп PO₄³⁻, CO₃²⁻ и воды (рис. 1). Все образцы представлены карбонатзамещенным гидроксипатитом Б-типа. С ростом концентрации ионов K⁺ увеличивается интенсивность дублета, характеризующего асимметричные валентные колебания ν₃(C–O) в CO₃²⁻ Б-типа, а моды, соответствующие асимметричным валентным и деформационным колебаниям ν₃(P–O) и ν₄(O–P–O) в PO₄³⁻, уменьшаются. Полученные экспериментальные результаты косвенно свидетельствуют о повышении содержания карбонатных групп в структуре ГА, следовательно, о снижении кристалличности образцов, синтезированных при повышенном содержании катионов калия в растворе.

Наличие в составе осадков более растворимых фаз, чем ГА, подтверждают результаты, полученные при изучении их биоактивности. Установлено, что растворение порошков в ацетатном буферном растворе – многостадийный процесс (рис. 2., табл. 2). На кривой, соответствующей образцу без добавки, начальный участок зависимости концентрации ионов кальция в растворе от времени описывается линейной функцией. На кривой растворения образца с добав-

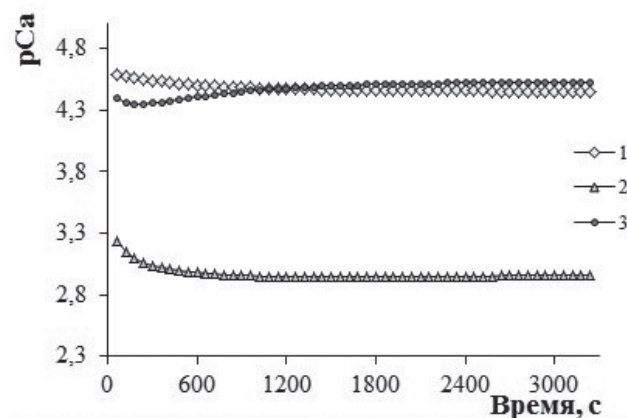


Рис. 2. Зависимости pCa от времени растворения образцов, полученных при содержании ионов калия, мас. %: 100 (1); +25 (2); +50 (3)

кой ионов калия 25 % – логарифмической функцией. Начальный этап кривой, соответствующей образцу с добавкой ионов калия 50 %, можно разделить на два участка: первый описывается логарифмической функцией, а второй – линейной.

С течением времени растворение полученных порошков замедляется, и кинетика подчиняется экспоненциальной зависимости. Максимальная скорость растворения на данном этапе характерна для образца, синтезированного при содержании ионов калия 25 мас. %, в составе которого содержится больше витлокита.

Таким образом, установлено, что при варьировании концентрации ионов калия и кальция в модельном растворе синовиальной жидкости человека образуются двухфазные порошки, состав которых представлен витлокитом и ГА. Изучены кинетические закономерности растворения порошков в ацетатном буфере. Получено, что при повышении на 25 мас. % ионов калия в модельном растворе формируются наиболее растворимые порошки с меньшими размерами кристаллитов.

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (проект № СП-933.2015.4), РФФИ (проект № 16-33-0053 и № 15-29-04839 офи_м).

ЛИТЕРАТУРА

1. Баринов С. М. Керамические и композиционные материалы на основе фосфатов кальция для медицины // Успехи химии. 2010. № 1. С. 15–32.
2. Бурмистров В. А., Захарьевич Д. А. Образование ионопроводящих фаз со структурой дефектного пирохлора в системе $K_2O-Sb_2O_3-WO_3$ // Неорганические материалы. 2003. Т. 39. № 1. С. 68–71.
3. Вересов А. Г., Путляев В. И., Третьяков Ю. Д. Химия неорганических биоматериалов на основе фосфатов кальция // Российский химический журнал. 2004. № 4. С. 52–64.
4. Голованова О. А., Лемешева (Герк) С. А., Измайлов Р. Р. Способ моделирования костной кристаллизации при коксартрозе in vitro : патент № 2496150(379), опубл. 20.10.2013 г.
5. Измайлов Р. Р., Голованова О. А. Биорезорбируемость гранулированного композита на основе карбонатгидроксилапатита и желатина в средах с различными значениями pH // Вестник Омского университета. 2015. № 2. С. 61–65.
6. Сафронова Т. В., Путляев В. И. Медицинское неорганическое материаловедение в России: кальцийфосфатные материалы // Наносистемы: физика, химия, математика. 2013. № 4. С. 24–47.

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ ГЕРМАНАТОВ

М. В. Штенберг¹, Н. М. Коробатова¹, О. Н. Королева¹, В. А. Бычинский²

¹ Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс, shtenberg@mineralogy.ru

² Институт геохимии СО РАН, г. Иркутск

Германатные системы могут рассматриваться как аналог высокобарических силикатных систем. Германий может находиться, помимо тетраэдрической координации, в пента- и октаэдрической координации при атмосферном давлении, тогда как кремний изменяет свое координационное число лишь при высоких давлениях. Свойство германия изменять свое координационное число при добавлении оксида щелочного металла известно как германатная аномалия [Henderson, Wang, 2002].

Исследование физико-химических свойств германатных и силикатных систем важно для получения корректной модели магматического расплава и организации высокотемпературных технологических процессов. Одним из наиболее эффективных методов изучения структуры расплавов *in situ* является метод высокотемпературной спектроскопии [Анфилов и др., 2005]. Однако экспериментальные исследования расплавов достаточно трудоемки и могут быть выполнены только на относительно простых по составу системах. В связи с этим эффективно использовать методы физико-химического моделирования для определения зависимости структуры расплавов от химического состава и температуры.

Формирование физико-химической модели подразумевает существование базы термодинамических свойств веществ, согласованных с результатами спектроскопии комбинационного рассеивания, что делает математическое прогнозирование структуры расплавов экспериментально обоснованным. Для силикатов подобное согласование было выполнено нами ранее [Koroleva et al., 2015].

Известно большое количество научных исследований, где приводятся данные по термодинамическим свойствам различных соединений [Медведев и др., 1981; Гурвич и др., 1982]. В работе [Тупицын и др., 2009], показано, что термодинамические данные для силикатов, взятые из разных источников, сильно отличаются друг от друга, а точность некоторых из них сильно завышена. Кроме того, несмотря на обширные экспериментальные возможности, многие соединения до сих пор слабо изучены. Таким образом, необходима теоретическая оценка свойств соединений, не изученных экспериментально. Данные расчеты термодинамических свойств выполнялись с помощью регрессионного анализа на основе классического аддитивного метода Неймана-Коппа:

$$F(A_k B) = kF(A) + lF(B), \quad (1)$$

где F – произвольный термодинамический или термохимический потенциал; А и В – структурные единицы (элементы, ионы, оксиды и т. д.), на которые могут быть разложены исследуемые вещества; k и l – количество структурных единиц.

Уравнение множественной регрессии, устанавливающее зависимость между величинами термодинамических (термохимических) потенциалов и структурой веществ (базовых веществ), имеет вид:

$$y_i = \sum_{j=1}^m b_j x_j, \quad (2)$$

где y_i – i -тое зависимое значение известного потенциала (численная величина исследуемого термодинамического свойства i -того базового вещества); b_j – коэффициенты множественной регрессии; x_{ij} – независимые параметры известного потенциала (количество i -той структурной единицы).

Выбор единственного решения системы (2) не может быть произведен на основании только математических критериев, таких как коэффициент корреляции, среднеквадратичное отклонение и т. п. Необходимо введение дополнительных термодинамических ограничений, обусловленных свойствами базовых компонентов. В работе [Тупицын и др., 2009] показано, что для термодинамических потенциалов (например, стандартной энтропии) изоструктурных соединений величины b_j структурных составляющих имеют ярко выраженную зависимость от молекулярной массы структурных единиц. Такая особенность позволяет выбрать единственное решение системы (2).

В виду небольшого количества данных по термодинамическим свойствам щелочных германатов в качестве исходных соединений для построения матрицы были выбраны щелочные силикаты, щелочноземельные силикаты, алюминаты и германаты. На основании регрессионного анализа с использованием весов (величина, обратная погрешности значения функции для данного соединения) были получены зависимости энтальпии образования и энтропии от состава (уравнения (3) и (4)). В табл. 1 и 2 представлены результаты расчета энтальпии образования и энтропии для германатов.

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\kappa; 298.15 \text{ K}) = & -947.424 \cdot x(\text{SiO}_2) - 1679.738 \cdot \\ & \cdot x(\text{Al}_2\text{O}_3) - 626.676 \cdot x(\text{GeO}_2) - 698.569 \cdot x(\text{Li}_2\text{O}) - \\ & - 579.601 \cdot x(\text{Na}_2\text{O}) - 569.652 \cdot x(\text{K}_2\text{O}) - 603.083 \cdot \\ & \cdot x(\text{BeO}) - 608.983 \cdot x(\text{MgO}) - 660.548 \cdot x(\text{CaO}) - \\ & - 678.177 \cdot x(\text{SrO}) - 656.570 \cdot x(\text{BaO}) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \end{aligned} \quad (3)$$

$$S^{\circ}(к; 298.15 K) = 34.238 \cdot x(\text{SiO}_2) + 52.860 \cdot x(\text{Al}_2\text{O}_3) + 51.202 \cdot x(\text{GeO}_2) + 45.308 \cdot x(\text{Li}_2\text{O}) + 87.532 \cdot x(\text{Na}_2\text{O}) + 117.432 \cdot x(\text{K}_2\text{O}) + 14.348 \cdot x(\text{BeO}) + 29.079 \cdot x(\text{MgO}) + 48.882 \cdot x(\text{CaO}) + 60.331 \cdot x(\text{SrO}) + 75.055 \cdot x(\text{BaO}) \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}. \quad (4)$$

Таблица 1. Стандартная энтальпия образования некоторых германатов в кристаллическом состоянии, кДж·моль⁻¹

Германат	Интервал вариаций литературных данных*	Расчет по (3)	Отклонение от среднего, %
MgGeO ₃	-1200 ± 4 (± 0.33%)	-1236	3.0
Mg ₂ GeO ₄	-1825 ± 6 (± 0.33%)	-1845	1.1
CaGeO ₃	-1295 ± 2.6 (± 0.2%)	-1287	-0.6
Ca ₂ GeO ₄	-1999 ± 4 (± 0.2%)	-1948	-2.5
Ca ₃ GeO ₅	-2612 ± 5.4 (± 0.21%)	-2608	-0.2
BaGeO ₃	-1235 ± 7 (± 0.57%)	-1283	3.8
Ba ₂ GeO ₄	-1860 ± 15 (± 0.81%)	-1940	4.3
Ba ₃ GeO ₅	-2455 ± 21 (± 0.86%)	-2596	5.8
Не вошедшие в регрессионную матрицу			
Li ₃ GeO ₃	–	-1325	–
Na ₃ GeO ₃	–	-1206	–
K ₂ GeO ₃	–	-1196	–
Li ₃ Ge ₂ O ₅	–	-1952	–
Na ₃ Ge ₂ O ₅	–	-1833	–
K ₂ Ge ₂ O ₅	–	-1823	–

Примечание: * значения взяты из справочников [Медведев и др., 1981; Гурвич и др., 1982].

Таблица 2. Стандартная энтропия некоторых германатов в кристаллическом состоянии, Дж·К⁻¹·моль⁻¹

Германат	Интервал вариаций литературных данных*	Расчет по (4)	Отклонение от среднего, %
MgGeO ₃	81.59 ± 1.25 (± 1.54%)	80.3	-1.6
Mg ₂ GeO ₄	102.51 ± 4.2 (± 4.08%)	109.4	6.7
CaGeO ₃	100.83 ± 1.25 (± 1.24%)	100.1	-0.7
Ca ₂ GeO ₄	142.26 ± 12.5 (± 8.82%)	149.0	4.7
Ca ₃ GeO ₅	188.28 ± 16.7 (± 8.9%)	197.8	5.1
BaGeO ₃	123 ± 2.1 (± 1.7%)	126.3	2.6
Ba ₂ GeO ₄	184.1 ± 16.74 (± 9.09%)	201.3	9.4
Ba ₃ GeO ₅	255.22 ± 25.1 (± 9.84%)	276.4	8.3
Не вошедшие в регрессионную матрицу			
Li ₃ GeO ₃	–	96.5	–
Na ₃ GeO ₃	–	138.7	–
K ₂ GeO ₃	–	168.6	–
Li ₃ Ge ₂ O ₅	–	147.7	–
Na ₃ Ge ₂ O ₅	–	189.9	–
K ₂ Ge ₂ O ₅	–	219.8	–

Примечание: * значения взяты из справочников [Медведев и др., 1981; Гурвич и др., 1982].

Как видно из данных табл. 1, отклонение расчетного значения энтальпии образования отличается от литературных данных не более чем на 6 %, в среднем ~ 2.5 %. Отклонения расчетных величин для энтропии (табл. 2) практически во всех случаях лежат в пределах отклонений литературных данных. Полученные значения для щелочных германатов в дальнейшем будут использованы при построении физико-химической модели и дополнены результатами спектроскопии комбинационного рассеяния, полученными ранее [Koroleva, Ivanova, 2014].

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (№ 16-35-60045 и № 15-05-02216), а также гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых (МК-5863.2016.5).

ЛИТЕРАТУРА

- Henderson S., Wang H. M. Germanium coordination and the germinate anomaly // Eur. J. Mineral. 2002. № 14. P. 733–744.
- Koroleva O. N., Bychinskii V. A., Tupitsyn A. A., Shtenberg M. V., Krenev V. A., Fomichev S. V. Physicochemical model as a method for calculating and making consistent thermodynamic properties of structural units in alkali silicate melts // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. Vol. 60. № 9. P. 1104–1109.
- Koroleva O. N., Ivanova T. N., Raman Spectroscopy of the Structures of Li₂O – SiO₂ and Li₂O – GeO₂ Melts // Russ. Metallurgy (Metally). 2014. № 2. P. 140–146.
- Анфилогов В. Н., Быков В. Н., Осипов А. А. Силикатные расплавы. М.: Наука, 2005. 361 с.
- Гурвич Л. В., Вейц И. В., Медведев В. А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справ. изд.: в 4 т. / под ред. В. П. Глушко. 3-е изд., перераб. и расшир. М.: Наука, 1982. Т. IV. Кн. 1. 623 с. М.: Наука, 1982. Т. IV. Кн. 2. 560 с.
- Медведев В. А., Бергман Г. А., Васильев В. П. и др. Термические константы веществ: справ. изд.: в 10 т. / под ред. В. П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1981. Вып. 10. Ч. 1. 299 с. М.: ВИНТИ, 1981. Вып. 10. Ч. 2. 441 с.
- Тупицын А. А., Мухетдинова А. В., Бычинский В. А. Подготовка термодинамических свойств индивидуальных веществ к физико-химическому моделированию высокотемпературных технологических процессов. Иркутск: Изд-во Иркутского гос. ун-та, 2009. 303 с.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАДИАЦИОННО-ПОВРЕЖДЕННЫХ ЦИРКОНОВ: РАМАНОВСКАЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Ю. В. Щапова^{1,2}, Д. А. Замятин^{1,2}, С. Л. Вотяков¹, Д. В. Чайкин², И. А. Вайнштейн²

¹ Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург

² Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург

Радиационное повреждение кристаллической структуры основного минерала-геохронометра циркона $ZrSiO_4$ в процессе альфа-распада изоморфных примесей U и Th является предпосылкой вторичных преобразований и в ряде случаев потери геохронологической информации. Актуально развитие спектроскопических методик, позволяющих характеризовать структурное состояние и особенности динамики решетки поврежденных цирконов, поскольку именно динамические свойства решетки в значительной степени ответственны за реакцию минерала на внешние воздействия (температура, давление, агрессивная среда). Необходимость низкотемпературных исследований обусловлена тем, что они, с одной стороны, позволяют получать при варьировании температуры важную физическую информацию об электронной структуре и колебательных свойствах минералов и, с другой стороны, не приводят к структурным преобразованиям исследуемых образцов циркона в процессе измерения (таким, как залечивание дефектов, рекристаллизация).

В данной работе рассмотрены результаты изучения природных цирконов различной степени радиационного повреждения, в том числе образцов, используемых в качестве международных стандартов в геохронологических определениях, методами рамановской (при 100–473 K) и люминесцентной (при 7–295 K) спектроскопии. Исследованы особенности спектров возбуждения и свечения собственных центров желтой люминесценции, имеющих радиационную природу (так называемая полоса С), в зависимости от накопленной дозы; оценена пороговая степень повреждения, выше которой данные центры не проявляются; исследованы эффекты их температурного тушения (рис. 1). Проанализированы Т-зависимости положения и ширины основных пиков колебаний в рамановском спектре циркона слабой степени повреждения (рис. 2); выявлены особенности температурного поведения мод различной природы и симметрии; рассчитаны модовые параметры Грюнайзена; обсуждаются зависимости динамических свойств от накопленной радиационной дозы.

Работа выполнена в Центре коллективного пользования «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН при финансовой поддержке РФФ (соглашение № 16-17-10283 от 24 мая 2016 г.).

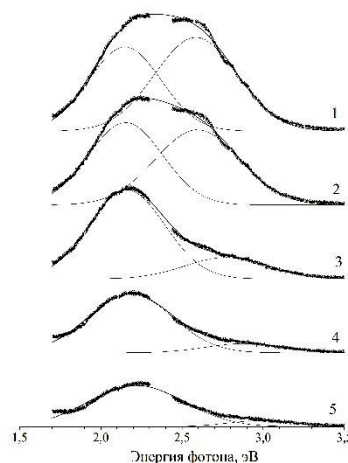


Рис. 1. Спектры свечения циркона Mad Tank в области полосы С при возбуждении лазерным излучением 263 нм при температурах 7 K (1), 40 K (2), 77 K (3), 200 K (4) и 295 K (5)

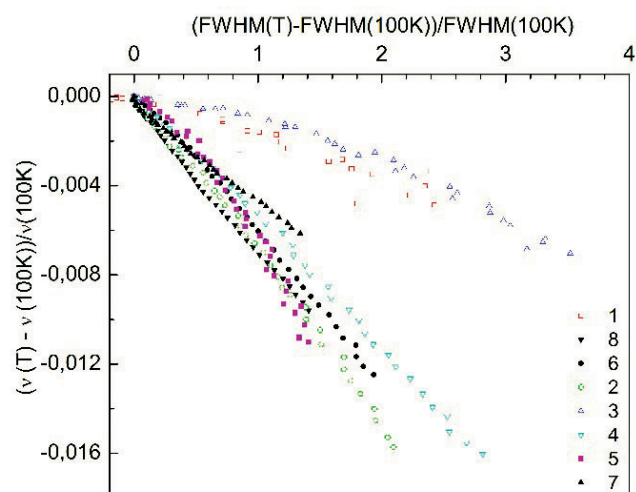


Рис. 2. Относительные температурные изменения фонных частот (ν) и ширины пиков (FWHM) в рамановском спектре циркона Mad Tank в диапазоне температур 100–473 K: 1 – пик 201.3, 2 – 213.6, 3 – 224.2, 4 – 356.0, 5 – 392.3, 6 – 438.5, 7 – 974.0, 8 – 1007.7 см⁻¹

АЛГОРИТМ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ШПИНЕЛИДОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ПРОЦЕССОВ МЕТАМОРФИЗМА

А. Н. Юричев

Томский государственный университет, г. Томск, juratur@sibmail.com

Химические и физические свойства шпинелидов содержат важную информацию для реконструкции геохимической характеристики мантийных источников расплавов, РТ-режима в ходе магмогенерации, эволюции первичных расплавов и их последующего метаморфического преобразования в земной коре [Юричев, 2013; Юричев, 2014; Irvine, 1967; Kamenetsky, 1996; Roeder, Reynolds, 1991]. Исследование взаимосвязи структурных, химических и физических свойств природных шпинелидов, в частности хромитов, дает уникальные сведения об изменении технологических свойств хромитовых руд в зависимости от условий их образования, что, несомненно, позволяет более корректно разрабатывать схемы обогащения.

Исследование изменения состава шпинелидов из реститовых ультрамафитов различных складчатых областей (Западный и Восточный Саяны, Тыва, Полярный Урал) от «свежих» образцов к полностью преобразованным, а также изучение зональных зерен

шпинелидов позволяет проследить две эволюционные стадии их преобразования (рис. 1).

Первая стадия связана с высокобарическим динамометаморфизмом и включает процессы деформаций, скупивания океанической литосферы и ее аккреции на пассивную окраину континента, в результате чего происходит формирование крупных тектонических пластин, распространение складчато-надвиговых и шарьяжных дислокаций, линейных зон высокобарического метаморфизма. На данной стадии происходит вынос из шпинелидов Al и Mg и накопление Cr, Fe и Mn.

В результате выноса из рудных хромшпинелидов магния и значительного количества алюминия увеличивается их железистость и хромистость. Содержание хрома в метаморфизованных хромшпинелидах может увеличиваться до 15 мас.% и достигать в рудах глиноземистого типа до 57 мас. %, а в рудах высокохромистого типа – до 64 мас.%. Таким образом, на первой стадии происходит естественное «облагораживание»

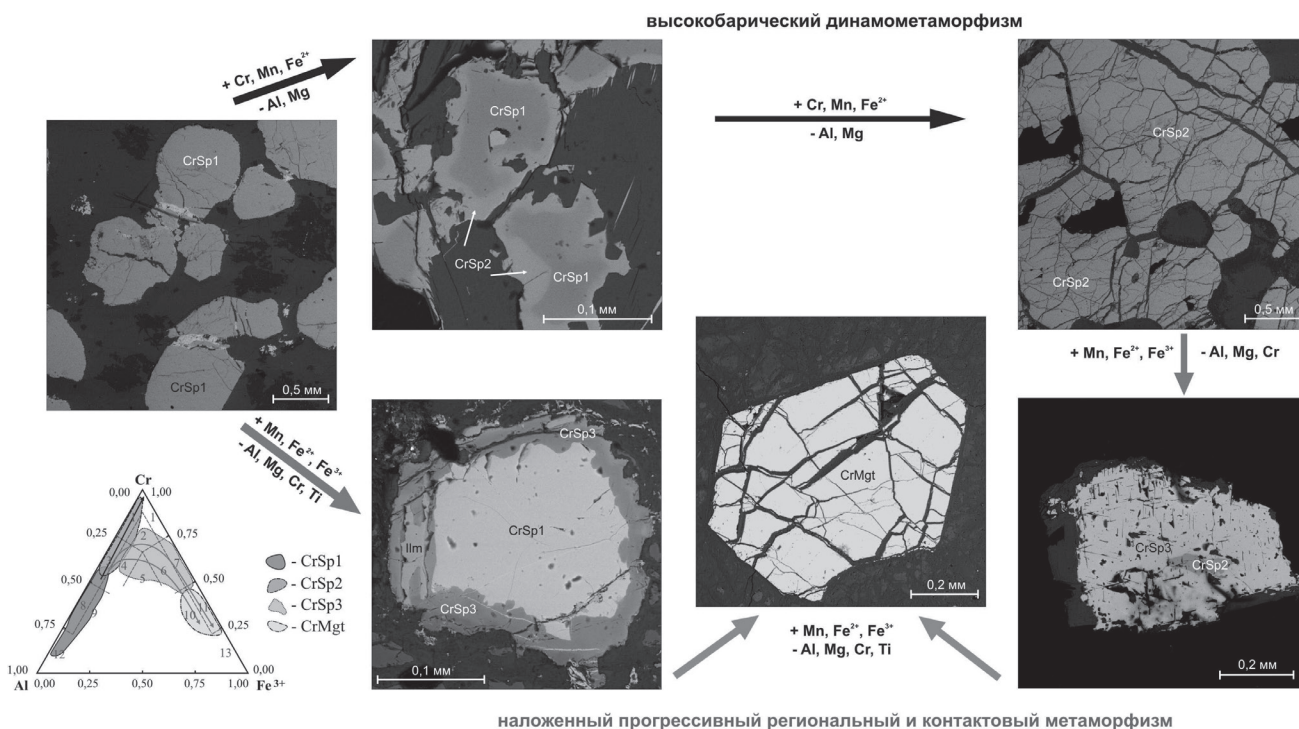


Рис. 1. Схема метаморфизма аксессуарных и рудных хромшпинелидов из ультрамафитов офиолитовых комплексов. На врезке – области распространения выделенных хромшпинелидов на классификационной тернарной диаграмме Н. В. Павлова. Номера шпинелидов: 1 – хромит, 2 – субферрихромит, 3 – алюмохромит, 4 – субферриалюмохромит, 5 – ферриалюмохромит, 6 – субалюмоферрихромит, 7 – феррихромит, 8 – хромпикотит, 9 – субферрихромпикотит, 10 – субалюмохроммагнетит, 11 – хроммагнетит, 12 – пикотит, 13 – магнетит. CrSp – хромшпинелид; Cr-Mgt – хроммагнетит; Ilm – ильменит

хромшпинелидов. Развитие такого механизма «облагораживания» получило подтверждение экспериментальными исследованиями [Туркин, Соболев, 2009; Brey et. all, 1999], а также находками минералов высоких и сверхвысоких давлений (алмаз, карбиды кремния, псевдоморфы октаэдрического оливина, корунд, циркон, гранат и др.) в хромититах ультрамафитовых массивов Полярного Урала [Суставов, Вахрушева, 2010; Yang et. all, 2007; Yang et. all, 2015].

Вторая стадия связана с процессами наложенного прогрессивного регионального и контактового метаморфизмов и приводит к преобразованию, перекристаллизации хромшпинелидов с выносом из них Al, Mg и Cr при накоплении Mn и окислении закисного железа в окисное. Пострудный метаморфизм низких ступеней выражается, как правило, в серпентинизации вмещающих ультрабазитов с образованием лизардита. Качество руд при этом не претерпевает изменения, и магнетит не образуется. При проявлении прогрессивного регионального или локального метаморфизма по вмещающим вкрапленное оруденение дунитам образуются серпентиниты антигоритового и хризотилового состава (штубахиты, войкариты и т. д.) с обильным выделением магнетита. Качество вкрапленных руд с уменьшением густоты вкрапленности ухудшается вследствие образования на месте хромита его железистых разновидностей (феррохромит, хроммагнетит) и хлорита, вплоть до полной потери их промышленной ценности.

При этом степень метаморфизма хромитовых руд будет резко возрастать при интенсивном тектоническом дроблении маломощных рудных тел, особенно сложенных бедновкрапленными рудами.

Таким образом, сохранность хромитового оруденения и его качественный состав определяются характером пострудных процессов, к главным из которых относятся пострудная тектоника и метаморфизм. Хромитовые тела сохраняют первоначальную форму в участках массива, не подвергшихся тектонической переработке, дроблению. В противном случае происходит будинаж рудных тел, образование мелких разрозненных линз.

Благоприятным для обнаружения значительных концентраций высококачественных хромитовых руд является отсутствие или слабое проявление наложенных метаморфических преобразований. В противном

случае при наложении сильного прогрессивного регионального или локального метаморфизма происходит снижение качества руд, вплоть до полной потери их промышленной ценности во вкрапленном типе руд.

ЛИТЕРАТУРА

1. Суставов С. Г., Вахрушева Н. В. Хромовый рутил в хромититах Енгайской площади массива Рай-Из // Вестник Уральского отделения Российского минералогического общества. 2010. № 7. С. 159–162.
2. Brey G. P. et. all. Пироп-кноррингитовые гранаты: обзор экспериментальных данных и природных парагенезисов // Геология и геофизика. 2009. Т. 50. № 12. С. 1506–1523.
3. Юричев А. Н. Акцессорные шпинелиды из ультрамафитов: индикаторы условий формирования // Руды и металлы. 2013. № 6. С. 30–34.
4. Юричев А. Н. Акцессорные шпинелиды как инструмент реконструкции термодинамических параметров кристаллизации // Руды и металлы. 2014. № 5. С. 32–36.
5. Brey G. P., Doroshev A. M., Girmis A. V., Turkin A. I. Garnet-spinel-olivine-orthopyroxene equilibria in the FeO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-Cr₂O₃ system. I. Composition and molar volumes of minerals // Eur. J. Mineral. 1999. Vol. 11. № 4. P. 599–617.
6. Irvine T. N. Chromian spinel as a petrogenetic indicator. 2. Petrologic applications // Can. J. Earth Sci. 1967. Vol. 4. P. 71–103.
7. Kamenetsky V. Methodology for the study of melt inclusions in Cr-spinel, and implications for parental melts of MORB from famous area // Earth Planet. Science Lett. 1996. Vol. 142. P. 479–486.
8. Roeder P., Reynolds I. Crystallization of chromite and chromium solubility in basaltic melts // J. Petrol. 1991. Vol. 32. P. 909–934.
9. Yang J., Bai W., Fang Q., Meng F., Chen S., Zhang Zh., Rong H. Discovery of diamond and an unusual mineral group from the podiform chromite ore Polar Ural // Geology in China. 2007. Vol. 34. P. 950–953.
10. Yang J., Meng F., Xu X., Robinson P. T., Dilek Y. D., Makeyev A. B., Wirth R., Wiedenbeck M., Cliff J. Diamonds, native elements and metal alloys from chromitites of the Ray-Is ophiolite of the Polar Urals // Gondwana Research. 2015. Vol. 27. № 2. P. 459–485.

Компания **АО «НАЙТЕК Инструментс»** успешно работает на российском рынке более 10 лет. Мы осуществляем поставку и сервисное обслуживание качественного научного и аналитического оборудования, а также комплектующих и расходных материалов. Наша компания – эксклюзивный дистрибьютор концерна **HORIBA Scientific**, мирового лидера по производству аналитического и научного оборудования, владеющего широко известными брендами Jobin Yvon, SPEX, Dilor, и компании **AIST-NT** – одного из ведущих производителей сканирующих зондовых микроскопов исследовательского класса.

Мы представляем профессиональное оборудование для проведения научных и аналитических исследований в геологии и минералогии. В последние десятилетия возможности наук о Земле в значительной степени усилились за счет возникновения нового направления – физики и химии минералов, строгой количественной отрасли знаний о состоянии минерального вещества Земли. Сегодня эпицентр исследований в минерале – это его реальная, дефектная структура на микро- и наноуровнях. Прорывные достижения в минералогии связаны с внедрением современных физических, в том числе спектроскопических методов исследования вещества.

Рамановская (КР) спектроскопия является одним из наиболее мощных аналитических методов, применяемых при исследовании материалов. Ее главные преимущества: неразрушающий бесконтактный метод, малое время проведения измерения (в пределах минут), высокое пространственное разрешение (менее 1 мкм), возможность поточечного картографирования поверхности, отсутствие необходимости специальной пробоподготовки, возможность удаленного бесконтактного анализа, определение отдельных составляющих газовой смеси и жидкости, – делают этот метод незаменимым при изучении образцов сложной структуры, как в полевых условиях, так и в исследовательской лаборатории.

Предлагаемые нашей компанией рамановские (КР) спектрометры HORIBA Scientific представляют собой наилучшее решение для широкого класса приложений КР в минералогии, в частности, для идентификации минералов, определения их фазового состава, характеристики драгоценных камней, изучения жидких и газообразных включений. На рамановских спектрометрах HORIBA Scientific, скомбинированных с зондовыми микроскопами AIST-NT, на сегодняшний день достигнуты рекордные показатели по пространственному разрешению спектральных карт поверхности – лучше 10 нм!



**Рамановский (КР) спектрометр
HORIBA LabRAM HR Evolution** –

новая версия самого популярного в мире спектрометра научного класса.

- ✓ Полнофункциональный конфокальный микроскоп.
- ✓ Высокое спектральное разрешение.
- ✓ Широкий спектральный диапазон.
- ✓ Новый фильтр для анализа сверхнизких частот.
- ✓ Оптимальное решение для комбинации с зондовым микроскопом и TERS-измерений.

Рентгенофлуоресцентный анализ традиционно используется для решения задач в области геологии, минералогии и петрографии, позволяя проводить качественный и количественный анализ почв, минералов и горных пород. Важные технологические усовершенствования, сделанные в последние годы производителями РФ-анализаторов, обеспечили своего рода прорыв в данных областях исследования.

Рентгенофлуоресцентный анализатор HORIBA XGT-7200

– высокоточный прибор, обеспечивающий высокую производительность и простоту управления.



- ✓ Позволяет получать изображение образца в проходящих рентгеновских лучах.
- ✓ Обладает максимальной латеральной разрешающей способностью.
- ✓ Работает как в режиме вакуумирования образца, так и при атмосферном давлении.
- ✓ Быстро идентифицирует материалы благодаря встроенной базе данных.

Катодолюминесценция является важным неразрушающим аналитическим методом, полезным в изучении широкого диапазона материалов и мощным инструментом для исследований в области геологии, минералогии, химии. Приставки серии CLUE для изучения катодолюминесценции от компании HORIBA Scientific существенно повышают аналитические возможности любого РЭМ при сохранении его функциональности. Такая приставка легко может быть объединена в одном эксперименте с другими приложениями микроскопии, такими, как EDS и EBIC.



Приставка для изучения катодолюминесценции
HORIBA HCLUE

– модульное CL-решение для широкого круга научных исследований.

- ✓ Прямое жесткое высокостабильное оптическое соединение;
- ✓ Полностью ахроматическая оптика с высокой эффективностью во всем диапазоне от УФ до ИК;
- ✓ Возможность подключать несколько детекторов с функцией быстрого картирования.

Наши заказчики – ведущие российские исследовательские центры: Геологические факультеты МГУ и СПбГУ, Институт геологии и минералогии СО РАН (Новосибирск), Томский ПУ, Дальневосточный геологический институт РАН, Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Институт минерального сырья (Апатиты), компании Норильский Никель, Евраз-Холдинг, Золотодобывающая компания ПОЛЮС и многие другие.

Контактная информация:

АО «Найтек Инструментс», 127015, г. Москва, ул. Вятская, 70, оф. 509
т/ф. (495) 661-06-81, e-mail: nytek@nytek.ru, <http://www.nytek.ru>



ЛАБЦЕНТР

Комплексное оснащение лабораторий.
Профессионально. Быстро. Надёжно.

Поставка лабораторного оборудования;
Запуск в эксплуатацию;
Постановка методик;
Консультационное сопровождение;
Гарантийное и пост-гарантийное обслуживание;
Методическая поддержка.



Среди партнеров **ЗАО «Лабцентр»**: Rigaku (Япония), Vacuubrand, Agilent Technologies, Waldner, IKA, Nabertherm, Sartorius (Германия), Tescan (Чехия), Metrohm, Tecan (Швейцария), Milestone (Италия), Unico, (США), Carbolite (Великобритания), Merck-Millipore, Retsch (Германия), LOIP, МеталлДизайн, Фреска (Россия) и другие.

Заказчиками компании за 10 лет работы на рынке являются: Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН г. Екатеринбург, Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, ОАО «Мечел», ОАО «Полиметалл», «УрФУ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», «Южно-Уральский государственный университет» и др. ведущие промышленные, научно-исследовательские и образовательные предприятия и организации РФ.



Обеспечение современным оборудованием и приборами: от общелабораторного, стандартного назначения до подбора высокоточных аналитических приборов эксклюзивного характера под проект заказчика.



Рентгеновский дифрактометр Rigaku SmartLab (Япония) премиум-класса

- ✓ Вертикальный θ/θ гониометр высокого разрешения;
- ✓ Многослойные рентгеновские зеркала (СВО оптика);
- ✓ in-plane геометрия;
- ✓ 9 кВт источником излучения с вращающимся анодом (опция).
- ✓ Автоматическая юстировка
- ✓ Полностью автоматизированная оптическая система
- ✓ Экспертный программный пакет Guidance позволяет легко перенастраивать систему для различных задач.



Спектрометр комбинационного рассеяния (рамановский) LabRAM HR Evolution

- ✓ Высокое пространственное и спектральное разрешение;
- ✓ Модуль для работы со сверхнизкими частотами;
- ✓ Совместимость с комбинированными режимами измерений Raman/AFM и TERS.

**Сверхскоростное конфокальное картирование
Автоматическая локализация частиц и химическая идентификация**



Автоклавные системы микроволновой подготовки проб Milestone ETHOS UP / ETHOS EASY

- ✓ Воспроизводимое разложение самых сложных образцов в течение 60 мин.
- ✓ Безопасная, надежная и удобная работа со всеми видами кислот
- ✓ Новый высокопроизводительный сегментный ротор высокого давления SK-15 на 15 автоклавов.
- ✓ Выносной русифицированный управляющий терминал
- ✓ Активный контроль температуры образца непосредственно в объеме пробы
- ✓ Возможность контроля температуры индивидуально в каждом автоклаве
- ✓ Возможность контроля давления во всех автоклавах одновременно
- ✓ Дополнительные возможности, включая разложение в открытых сосудах, экстракцию, концентрирование и упаривание образцов, сушку, синтез и гидролиз.



TIMA: TESCAN Integrated Mineral Analyzer – автоматизированная система для минералогического анализа на базе сканирующего электронного микроскопа.

Анализ в автоматическом режиме:

- компонентного состава;
- раскрытий и ассоциаций минералов;
- автоматический поиск зерен редких трудно-обнаружимых частиц.

Преимущества:

- ✓ Глубокая аппаратная интеграция между SEM и EDX: одновременное получение электронных изображений и рентгеновских спектров с каждого пикселя.
- ✓ Выпускается на базе СЭМ с вольфрамовым катодом (VEGA с усовершенствованной колонной) и катодом Шоттки (MIRA).
- ✓ Специальный держатель для минералогических образцов со встроенными стандартами для автоматической калибровки BSE/EDX
- ✓ От 1-го до 4-х энергодисперсионных спектрометров (EDX) на одной системе.
- ✓ Возможность установки детектора катодolumинесценции (CL).



ИНТЕГРА Спектра - АСМ/Конфокальное КР/Флуоресценция/СБОМ/ TERS (НТ-МДТ, Россия)

- ✓ Интеграция СЭМ и конфокальной микроскопии / КР (рамановский) спектроскопии. Позволяет проводить спектроскопию / микроскопию с разрешением до 10 нм;
- ✓ Атомно-силовая микроскопия (> 30 методик). Обеспечивает расширенную информацию о физических свойствах образца с нанометровым разрешением: локальной жесткости, проводимости, емкости, намагниченности, поверхностном потенциале и работе выхода, коэффициенте трения, пьезоотклике и пр.;
- ✓ Конфокальная рамановская/флуоресцентная/конфокальная лазерная (Рэлеевская), сканирующая ближнепольная оптическая (СБОМ) микроскопии;
- ✓ **HybriD Mode™** ИНТЕГРА Спектра снабжена новыми электроникой и ПО, позволяющими комбинировать разработанную ранее инновационную HybriD Mode™ (HD-AFM™ Mode) для исследований наномеханических свойств и Рамановскую спектроскопию для отображения химических свойств одной и той же области за одну измерительную сессию.

Контролируемые условия измерений: Температура образца, Влажность, Газовый состав, Измерения в жидкости, Внешнее магнитное поле, Использование электрохимической ячейки.

Научное издание

**МИНЕРАЛЫ:
СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

Материалы VIII Всероссийской молодежной научной конференции

Ответственный редактор *С. Л. Вотяков*

Редактор и корректор *И. П. Зорина*
Компьютерная верстка *А. Ю. Тюменцевой*

Подписано в печать 07.10.2016. Формат 60×84/8. Бумага офсетная. Гарнитура Times New Roman.
Уч.-изд. л. 22,32. Усл. печ. л. 24,97. Тираж 130 экз. Заказ № 5060

Отпечатано в ООО Универсальная типография «Альфа Принт»,
620049, Екатеринбург, пер. Автоматики, д. 2Ж.
Телефон +7 800 300 16 00. Сайт: www.alfaprint24.ru