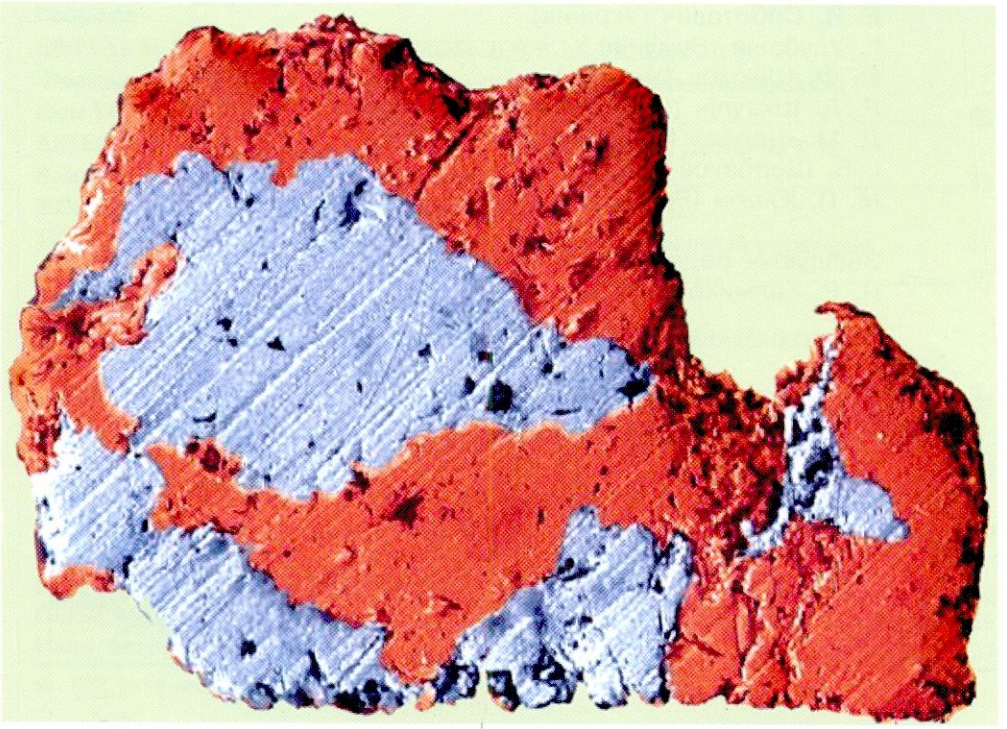
ISSN 0204-3548

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ
MINERALOGICAL JOURNAL
(UKRAINE)

ТОМ
ДВАДЦЯТЬ П'ЯТИЙ
2003
4



На першій стор. обкладинки:

угорі — берил "Академік Є. К. Лазаренко" (камерні пегматити Волині);

у*низу* — зросток самородних міді і срібла (вулканіти венду Волині)

Номер присвячений 10-річчю Міжнародної асоціації академій наук

Номер посвящен 10-летию Международной ассоциации академий наук

The Issue is dedicated to 10th Anniversary of International Association of Academies of Sciences

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

Головний редактор М. П. Щербак (Україна)

Г. В. Артеменко (Україна)
О. Б. Бобров (Україна)
Дж. Х. Бейкер (Нідерланди)
В. Ф. Грінченко (Україна)
К. Ю. Єсипчук (Україна)
Е. Я. Жовинський — заступник головного редактора (Україна)
В. М. Загнітко — заступник головного редактора (Україна)
В. М. Квасниця (Україна)
С. Г. Кривдік — заступник головного редактора (Україна)
Є. О. Куліш (Україна)
Г. О. Кульчицька — відповідальний секретар (Україна)
О. О. Маракушев (Росія)
В. І. Павлишин — заступник головного редактора (Україна)
О. М. Платонов (Україна)
А. Пестржинський (Польща)
К. Сандблад (Фінляндія)
Е. В. Соботович (Україна)
Г. Удубаша (Румунія)
Є. Ф. Шнюков (Україна)
Р. Д. Шхаулін (Нідерланди)
Д. М. Щербак (Україна)
І. Б. Щербаков (Україна)
М. П. Юшкін (Росія)

Завідуюча редакцією
Н. Р. Калмикова

АДРЕСА РЕДАКЦІЇ

03680 Київ-142, проспект Академіка Палладіна, 34
Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення НАН України,
редакція "Мінералогічного журналу", тел. 424-02-42

EDITORIAL BOARD

Editor-in-Chief M. P. Shcherbak (Ukraine)

G. V. Artemenko (Ukraine)
O. B. Bobrov (Ukraine)
J. H. Baker (The Netherlands)
V. F. Grinchenko (Ukraine)
K. Yu. Esypchuk (Ukraine)
Ed. Ya. Zhovinsky - Deputy Editor-in-Chief (Ukraine)
V. M. Zagnitko - Deputy Editor-in-Chief (Ukraine)
V. M. Kvasnytsya (Ukraine)
S. G. Kryvdik - Deputy Editor-in-Chief (Ukraine)
E. O. Kulish (Ukraine)
G. O. Kulchytska - Secretary-in-Chief (Ukraine)
O. O. Marakushev (Russia)
V. I. Pavlyshyn - Deputy Editor-in-Chief (Ukraine)
O. M. Platonov (Ukraine)
A. Piestrzhynski (Poland)
K. Sundblad (Finland)
E. V. Sobotovych (Ukraine)
G. Udubaşa (Rumania)
R. D. Schuiling (The Netherlands)
E. F. Shnyukov (Ukraine)
D. M. Shcherbak (Ukraine)
I. B. Shcherbakov (Ukraine)
M. P. Yushkin (Russia)

Head of the Editorial Staff
N. R. Kalmykova

Editors A. I. Radchenko, V. V. Matrosova

EDITORSHIP ADDRESS

34, Palladina Prospect, 03680, Kyiv–142, Ukraine,
tel. (38044) 424–02–42, fax (38044) 424–12–70

Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу масової інформації видане
Державним Комітетом інформаційної політики, телебачення та радіомовлення України
Серія КВ № 7104

Друкується за постановою редакційної колегії журналу

Редактори А. І. РАДЧЕНКО, В. В. МАТРОСОВА
Художній редактор Т. М. НЕМЕРОВСЬКА
Технічний редактор Т. М. ШЕНДЕРОВИЧ

Здано до набору 22.08.2003. Підп. до друку 9.09.2003. Формат 70×108/16. Папір. офс. № 1. Гарн. Таймс ЕТ.
Друк офсетний. Умов. друк. арк. 8,05 Тираж 300 прим. Зак. 4-01/03

Типографія фірми "Есе", Київ, пр-т Вернадського, 34/1

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ

ВИХОДИТЬ 4 РАЗИ НА РІК

Том 25, №4, липень-серпень, 2003 КИЇВ

Зміст

О деятельности Международной ассоциации академий наук 5

Мінералогія

ЮШКИН Н. П., ПАВЛИШИН В. И., АСХАБОВ А. М. Ультрадисперсное состояние минерального вещества и проблемы наноминералогии 7

ЗИНЧУК Н. Н., КОПТИЛЬ В. И., КВАСНИЦА В. Н. Особенности мелких алмазов из кимберлитов и россыпей Сибирской платформы (Якутия) 32

КРАВЧЕНКО Г. Л. Породообразующие минералы Сорокинской тектонической зоны (Приазовье). 3. Ленточные силикаты 48

ЕРЕМЕНКО Г. К. Гелландит-(Y) из гранатов Афганистана 61

DANILCHENKO S. N., MOSEKE C., BOELLING O., PAVLENKO P. A., STACHURA Z., SUKHODUB L. F., SULKIO-CLEFF B. X-ray Analysis of Lattice Microdistortions and Crystallite Size in Bone Mineral Under Model Demineralization 65

ШАБАЛИН Б. Г., РАДЧУК В. В. Двойные фосфаты тория со структурой монацита и изоморфизм в них 72

БУЛАТОВ Ф. М., ЩЕРБАКОВ Н. А., ЩЕРБАКОВА Т. А. Исследование процесса отбеливания молотого мусковита физико-химическими методами 78

Геохімія

ЩЕРБАК Н. П., БИБИКОВА Е. В., СКОБЕЛЕВ В. М., ЩЕРБАК Д. Н. Эволюция раннедокембрийской коры Украинского щита (3,7–1,7 млрд лет) 82

АРТЕМЕНКО Г. В., ТАТАРИНОВА Е. А., БОРОДЫНЯ Б. В., ДОВБУШ Т. И. Возраст интрузий Салтычанского антиклинория 93

ЖОВИНСКИЙ Э. Я., ИЛЬИНСКИЙ Ю. Ф., КРЮЧЕНКО Н. О., ТИТОВЕЦ М. Ф. Фтор в подземных водах Молдовы и приграничной территории Украины 97

Мінерагенія та рудоутворення

ФОМИН Ю. А., ШЕСТАКОВ Ю. П., ЗАБОРОВСКАЯ Л. П., ЛАЗАРЕНКО Е. Е., БОНДАРЕНКО С. Н., БОНДАРЕНКО И. Н. Рудные минералы Восточно-Юрьевского месторождения золота (Украинский щит) 101

ЄМЕЦЬ О. В., ЗАГНІТКО В. М., СКАКУН Л. З. Генезис Ag-Sb-сульфосолей Берегово-Беганського рудного району 109

ПАРАДА С. Г., РОЖКОВ С. С. Метаморфогенная зональность золото-кварцевого оруденения малосульфидной формации 119

Хроніка

ЕВГЕНИЙ НИКОЛЕВИЧ БАРТНИЦКИЙ (к 70-летию со дня рождения) 125

ОЛЕКСАНДР МИКОЛАЙОВИЧ ДОНСЬКИЙ (до 70-річчя із дня народження) 126

Наші автори 127

© Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення НАН України, 2003

Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу масової інформації видане
Державним Комітетом інформаційної політики, телебачення та радіомовлення України
Серія КВ № 7104

Друкується за постановою редакційної колегії журналу

Редактори А. І. РАДЧЕНКО, В. В. МАТРОСОВА
Художній редактор Т. М. НЕМЕРОВСЬКА
Технічний редактор Т. М. ШЕНДЕРОВИЧ

Здано до набору 22.08.2003. Підп. до друку 9.09.2003. Формат 70×108/16. Папір. офс. № 1. Гарн. Таймс ЕТ.
Друк офсетний. Умов. друк. арк. 8,05 Тираж 300 прим. Зак. 4-01/03

Типографія фірми "Есе", Київ, пр-т Вернадського, 34/1

NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF UKRAINE

MINERALOGICAL JOURNAL (UKRAINE)

SCIENTIFIC-THEORETICAL JOURNAL

FOUNDED IN SEPTEMBER, 1979

4 ISSUES PER YEAR

Vol. 25, No 4, July-August, 2003 KYIV

Contents

About Activity of International Association of Academies of Sciences 5

Mineralogy

YUSHKIN N. P., PAVLISHIN V. I., ASKHABOV A. M. Ultradispersed State of Mineral Matter and Problems of Nanomineralogy 7

ZINCHUK N. N., KOPTIL V. I., KVASNITSYA V. N. Peculiarities of Small Diamonds from Kimberlites and Placers of the Siberian Platform (Yakutia) 32

KRAVCHENKO G. L. Rock-forming Minerals of Sorokyne Tectonic Zone (Peri-Azovian Area). 3. Ribbon Silicates 48

YEREMENKO G. K. Hellandite-(Y) from Afghanistan Garnets 61

DANILCHENKO S. N., MOSEKE C., BOELLING O., PAVLENKO P. A., STACHURA Z., SUKHODUB L. F., SULKIO-CLEFF B. X-ray Analysis of Lattice Microdistortions and Crystallite Size in Bone Mineral Under Model Demineralization 65

SHABALIN B. G., RADCHUC V. V. Double Thorium Phosphates with Monazite Structure and Isomorphism in them 72

BULATOV F. M., SHCHERBAKOV N. A., SHCHERBAKOVA T. A. Study of the Process of Bleaching of Grinded Muscovite by Physico-Chemical Methods 78

Geochemistry

SHCHERBAK N. P., BIBIKOVA E. V., SKOBELEV V. M. Evolution of Early Precambrian crust of the Ukrainian Shield (3.7-1.7 Ba) 82

ARTEMENKO G. V., TATARINOVA E. A., BORODYNYA B. V., DOVBUSH T. I. Age of Intrusions of Saltychia Anticlinorium 93

ZHOVINSKY E. YA., ILYINSKY YU. F., KRYUCHENKO N. O., TITOVETS M. F. Fluorine in Subterranean Waters of Moldova and Frontier Territory of Ukraine 97

Minerogenic and Ore Formation

FOMIN YU. A., SHESTAKOV YU. P., ZABOROVSKAYA L. P., LAZARENKO E. E., BONDARENKO S. N., BONDARENKO I. N. Ore Minerals of East-Yuriev Gold Deposit (Ukrainian Shield) 101

EMETZ O. V., ZAGNITKO V. M., SKAKUN L. Z. Genesis of Ag-Sb-sulphosalts of Beregovo-Began Ore Region 109

PARADA S. G., ROZHKOV S. S. Metamorphogenic Zonality of Gold-Quartz Mineralization of Low-Sulphide Formation 119

News Items

YEVGENIY NIKOLAEVICH BARTNITSKY (On the 70th Anniversary of Her Birthday) 125

OLEXANDR MYKOLAYOVYCH DONSKOY (On the 70th Anniversary of Her Birthday) 126

Our Authors 127

© Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of National Academy of Sciences of Ukraine, 2003

EDITORIAL BOARD

Editor-in-Chief M. P. Shcherbak (Ukraine)

G. V. Artemenko (Ukraine)
O. B. Bobrov (Ukraine)
J. H. Baker (The Netherlands)
V. F. Grinchenko (Ukraine)
K. Yu. Esypchuk (Ukraine)
Ed. Ya. Zhovinsky - Deputy Editor-in-Chief (Ukraine)
V. M. Zagnitko - Deputy Editor-in-Chief (Ukraine)
V. M. Kvasnytsya (Ukraine)
S. G. Kryvdik - Deputy Editor-in-Chief (Ukraine)
E. O. Kulish (Ukraine)
G. O. Kulchytska - Secretary-in-Chief (Ukraine)
O. O. Marakushev (Russia)
V. I. Pavlyshyn - Deputy Editor-in-Chief (Ukraine)
O. M. Platonov (Ukraine)
A. Piestrzhynski (Poland)
K. Sundblad (Finland)
E. V. Sobotovych (Ukraine)
G. Udubaşa (Rumania)
R. D. Schuiling (The Netherlands)
E. F. Shnyukov (Ukraine)
D. M. Shcherbak (Ukraine)
I. B. Shcherbakov (Ukraine)
M. P. Yushkin (Russia)

Head of the Editorial Staff
N. R. Kalmykova

Editors A. I. Radchenko, V. V. Matrosova

EDITORSHIP ADDRESS

34, Palladina Prospect, 03680, Kyiv–142, Ukraine,
tel. (38044) 424–02–42, fax (38044) 424–12–70

О деятельности Международной ассоциации академий наук

Международная ассоциация академий наук (МААН) — международная неправительственная организация, созданная с целью объединения усилий академий наук в решении на многосторонней основе важнейших научных проблем, в сохранении исторически сложившихся и развитии новых творческих связей между учеными.

Ассоциация была основана 23 сентября 1993 г., когда в Киеве (Украина) состоялось ее учредительное собрание с участием руководителей национальных академий наук ряда стран Азии и Европы, которые подписали соглашение о создании МААН.

МААН имеет следующие категории членства: полноправные члены, наблюдатели и ассоциированные члены. На правах полноправных членов в Ассоциацию входят академии наук Азербайджанской Республики, Республики Армения, Республики Беларусь, Социалистической Республики Вьетнам, Грузии, Республики Казахстан, Кыргызской Республики, Республики Молдова, Российской Федерации, Республики Таджикистан, Туркменистана, Республики Узбекистан и Украины. Статус наблюдателя имеет Словацкая академия наук.

С момента создания и по настоящее время президентом МААН является президент Национальной академии наук Украины академик НАН Украины Б. Е. Патон.

Благодаря усилиям Ассоциации между академиями наук, входящими в ее состав, организован и осуществляется обмен их годовыми отчетами, сведениями о международных конференциях, семинарах и т.п. Весьма важен обмен нормативно-правовыми документами, которые принимаются в странах Содружества по вопросам развития и реформирования сферы науки.

Чрезвычайно важным направлением деятельности является организация обмена актуальной информацией по компьютерным сетям, организации сотрудничества между учеными академий наук по отдельным научным проблемам.

С целью изучения и распространения опыта охраны и практического использования интеллектуальной собственности в странах СНГ, подготовки предложений по совершенствованию международной и внутренней (национальной) передачи технологий, оказания методической и экспертной помощи при заключении договоров на передачу технологий в 1998 г. при МААН был создан Консультативный совет по вопросам охраны интеллектуальной собственности и передачи технологий (председатель — академик НАН Украины А. П. Шпак).

Немаловажно участие МААН в организации и проведении крупных международных симпозиумов, конференций, семинаров. Ассоциация причастна к проведению многих таких международных форумов.

МААН проводит активную издательскую деятельность. За прошедшее время изда-

ны 28 номеров бюллетеня МААН, неоднократно публиковались справочные издания о МААН на английском и русском языках. К пятилетию Ассоциации в издательстве "Наукова думка" вышла в свет иллюстрированная книга "Международная ассоциация академий наук и развитие интеграции в сфере науки".

По инициативе РАН, поддержанной МААН, учрежден международный научный и общественно-политический журнал "Общество и экономика", который ежемесячно издается с мая 1998 г.

МААН стремится иметь самые тесные контакты с ЮНЕСКО, так как заинтересована в том, чтобы взаимодействие с ЮНЕСКО осуществлялось на постоянной основе. Этому, без сомнения, способствовало бы включение Ассоциации в число организаций, с которыми ЮНЕСКО поддерживает официальные отношения сотрудничества.

Ходатайство МААН по этому вопросу, поддержанное национальными комиссиями ряда стран СНГ по делам ЮНЕСКО, рассматривается в настоящее время в ЮНЕСКО.

МААН готова стать активным участником процесса углубления взаимодействия между международными организациями, улучшения их согласованных действий для развития международного научного сотрудничества, формирования общего научно-технического пространства, в частности общеевропейского.

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ
MINERALOGICAL JOURNAL
(UKRAINE)

УДК 549

Н. П. Юшкин, В. И. Павлишин, А. М. Асхабов

Ультрадисперсное состояние минерального вещества и проблемы наноминералогии

Излагаются общие вопросы, связанные с разработкой научных основ наноминералогии. Акцентируется внимание на дискретность минерального мира, размерность минеральных индивидов, разнообразие наноминеральных объектов и их свойства, генезис некристаллографических форм наноструктур, проблемы и пути развития наноминералогии.

Введение. Исследование природы и строения вещества на наноуровне, разработка технологии получения нанокристаллических материалов в настоящее время относятся к числу фундаментальных научных проблем, к решению которых приковано внимание большого числа физико-химических, материаловедческих и минералогических лабораторий мира. Ввиду важности этих направлений исследований для развития современной науки и техники специальная комиссия ООН включила их в список наиболее перспективных научных проблем и технологий XXI в. В 2000 г. в США объявлена крупнейшая научная программа (National Nanotechnology Initiative), направленная на решение актуальных задач в области нанотехнологии и использовании наноматериалов. Эта программа предусматривает выполнение работ в области получения наноматериалов, развитие наноэлектроники, космических технологий, производства энергии и т. д. Ряд целевых программ и проектов существуют также в России. С 1996 г. действует программа Минатома "Получение, исследование свойств и применение ультрадисперсных материалов — нанокристаллов". Программа фундаментальных исследований по наноструктурам и нанотехнологиям включена в 2003 г. в Перечень общеакадемических программ фундаментальных исследований Российской академии наук. Таким образом, мир вступает в XXI в. под знаменем научных дисциплин, объединенных приставкой "нано" — нанофизики, нанохимии, наноэлектроники, нанотехнологии и т. д.

Данная работа посвящена общим вопросам, связанным с минералогической интервенцией в наномир и разработкой научных основ наноминералогии.

Минералогическая интервенция в микромир: от микроминералогии к наноминералогии. Проникновение минералогии в микромир началось почти полтора столетия назад, когда Генри Клифтон Сорби изготовил первую тончайшую пластинку горной породы — прозрачный шлиф — и поместил ее под микроскоп. Метод микроскопических исследований триумфально вошел в арсенал всех дисциплин, исследующих минералы, горные породы, руды.

Однако еще много времени потребовалось, чтобы понять особое значение мельчайших минеральных индивидов субмикронной величины и ввести понятие *микроминералогии* как название относительно автономного направления, имеющего дело с особым микроиндивидным составляющим минерального вещества. Сделал это И. Д. Седлецкий в своей известной монографии "Коллоидно-дисперсная минералогия" [41].

Развитие микроминералогии шло, в основном, на базе изучения двух классов объектов: микродисперсных систем, таких как глины, вещество кор выветривания и т. п.; акцессорных минералов горных (в основном изверженных) пород. Богатую информацию давали исследования микровключений, минералов-узников, тонкодисперсных руд, технологические исследования, синтез минералов. Микромир стал основным источником открытий новых минералов, особенно сульфидов, простых веществ и т. п.

Наиболее интенсивное развитие микроминералогия получила в 1960–1970-х гг.

© Н. П. Юшкин, В. И. Павлишин, А. М. Асхабов, 2003

В. Г. Фекличев [48], развивая идею выделения микроминералогии как особой ветви минералогической науки, определил ее основные задачи, функции и методы. Обстоятельный анализ этого направления был дан Р. И. Конеевым, О. К. Кушмурадовым, А. Х. Туресебековым в работе "Микроминералогия — предмет, методы, применение" [30] и А. Г. Булахом [20].

Значительное пополнение кадастра минералов происходит за счет открытия новых именно на микроуровне. Их доля составляет в последнее время 30–40 % от всех видов открываемых минералов. Наряду с изучением микроминералов в природных и модельных объектах, открытием новых микроминеральных фаз важнейшей проблемой микроминералогии становится изучение свойств микроминералов, выяснение зависимости морфологии и свойств от размеров индивидов, учет размерных факторов в технологических процессах. Большой интерес представляет выяснение особенностей видовой структуры микроминералов, поскольку уже имеющиеся данные позволяют говорить о ее специфике, о наличии видов, существующих преимущественно или даже полностью в форме микроиндивидов.

В последние годы пристальное внимание минералогов приобретает наноуровень, где минералоги, физики, химики, технологи открывают целый новый мир структурно- и морфологически упорядоченных объектов, которые являются или индивидами, или автономизированными фрагментами индивидов: нанокристаллы, протокристаллы, кластеры, кристаллические вирусы, фуллерены, блоки кристаллов, молекулярные агрегаты и т. п.

Приставка *нано-* сейчас стала одной из самых популярных в естествознании, а исследование нанообъектов выходит в число лидирующих междисциплинарных направлений. Начало наноминералогических исследований относится к середине 1990-х гг. В мае 1995 г. по нашей инициативе было проведено годичное собрание Всероссийского минералогического общества (ВМО), посвященное единой теме "Дисперсное и ультрадисперсное состояние минерального вещества (проблемы конституции, изучения, технологии)". На IX съезде ВМО в 1999 г. наноминералогия была выдвинута в качестве ведущей проблемы для обсуждения. Примерно к этому же времени относится и обращение к наноминералогии зарубежных минералогов. Проблема "Микрофазы — нанофазы" была вынесена на совместную годичную сессию "Минералогия-95" французского, немецкого и австрийского минералогических обществ в сентябре 1995 г. в Страсбурге, Франция. Уже в 1998 г. президент Российской академии наук назвал наноминералогию в качестве одного из важнейших достижений российской науки. На научной сессии общего собрания Российской академии наук в декабре 2002 г., посвященной наноструктурам и нанотехнологиям, специально обсуждалась проблема образования наночастиц в природе.

За прошедшие годы наноминералогия развилась во вполне определенную в объективном, целевом и методическом отношениях науку, имеющую не только специальный, но и междисциплинарный характер. Сформировался целый ряд исследовательских коллективов, созданы лаборатории, оснащенные современным оборудованием, позволяющим вести исследования минералов на ультрамикроскопическом и наноразмерном уровнях.

Дискретность минерального мира и размерность минеральных индивидов. Минеральный мир состоит из минеральных индивидов подобно миру биологическому, представленному биологическими организмами, особями. Именно дискретность, способность организовываться в сложные, саморегулируемые, относительно автономные структурные системы, обладающие собственной конституционно задаваемой формой и характеризующиеся высокой функциональной устойчивостью, определяет минералогические и биологические объекты как высшую форму структурной организации материи и позволяет рассматривать эти два организационных мира как гомологичные [55–57].

По самым приближенным оценкам минералогический мир литосферы Земли представлен $0,n–n\cdot10^{31}$ индивидов, принадлежащих к ~ 3,7 тыс. известных ныне минеральных видов (очевидно, на самом деле их существует несколько сотен тысяч).

Размер минеральных индивидов варьируется в весьма широких пределах. Самый

Рис. 1. Полностью ограненный кристалл кварца "Великан" весом 1,5 т из хрусталеносного гнезда на Приполярном Урале, установленный в фойе Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН

минимальный размер индивидов теоретически можно определить в несколько нанометров. Это образования из нескольких элементарных ячеек, в сочетании которых уже устанавливается регулярность, периодичность и формируется структурно несопряженная граница с окружающей средой. Максимальный размер минеральных индивидов точно не установлен, хотя проблема кристаллов-гигантов широко обсуждается в минералогической литературе [24, 60, 63, 71, 73]. Ряд своих работ посвятил ей А. Е. Ферсман [49, 50]. Большие и гигантские кристаллы являются предметом гордости минералогических музеев и геологических учреждений, их выставляют у входов в здания, в фойе, на видных местах в экспедиционных залах (рис. 1).

Вероятно, предельный размер монокристаллических минеральных индивидов — первые десятки метров. Самым крупным из известных ограненных кристаллов является берилл из Шалакиалины, Мадагаскар, длиной 18 и толщиной 3,5 м, вес которого — 380 т; в берилловом руднике Дэвис Хол, Колорадо, США, известны моноблоки микроклина размером 49,38 × 35,97 × 13,72 м; в горах Дамарленда, Боливия, найден кристалл молочно-белого кварца с ограненной вершиной высотой около 50 м (данные любезно предоставлены В. В. Букановым). Известны кристаллические моноблоки гипса в его зернистой массе размером 30–50 м.

Таким образом, размер минеральных индивидов изменяется от нескольких нанометров до нескольких десятков метров, хотя основная масса минерального вещества литосферы окристаллизована в индивиды от 1 мкм до 1 см. Примерно те же размеры характерны и для биологических особей. Нижний их предел определяется размером бактерий (от 0,2 до 10 мкм) и вирусов (вирусные частицы — вирионы — имеют размер 15–350 нм, достигая 2600 нм). Великаном среди современных животных является синий кит (35 м), среди древних животных — акула *"Catharodon" mega1adon Agassis* (35 м).

Размерные факторы заметно влияют на конституционные особенности и свойства минералов, что определяется, главным образом, различной степенью дефектности, действием поверхностных сил и генетической историей индивидов [22, 46, 52]. Неоднократно предпринимались попытки ранжировать минеральные индивиды по их размерам [20, 30, 48], исходя или из пределов размерного разрешения современной исследовательской техники или из размерных зависимостей изменения конституции и свойств.

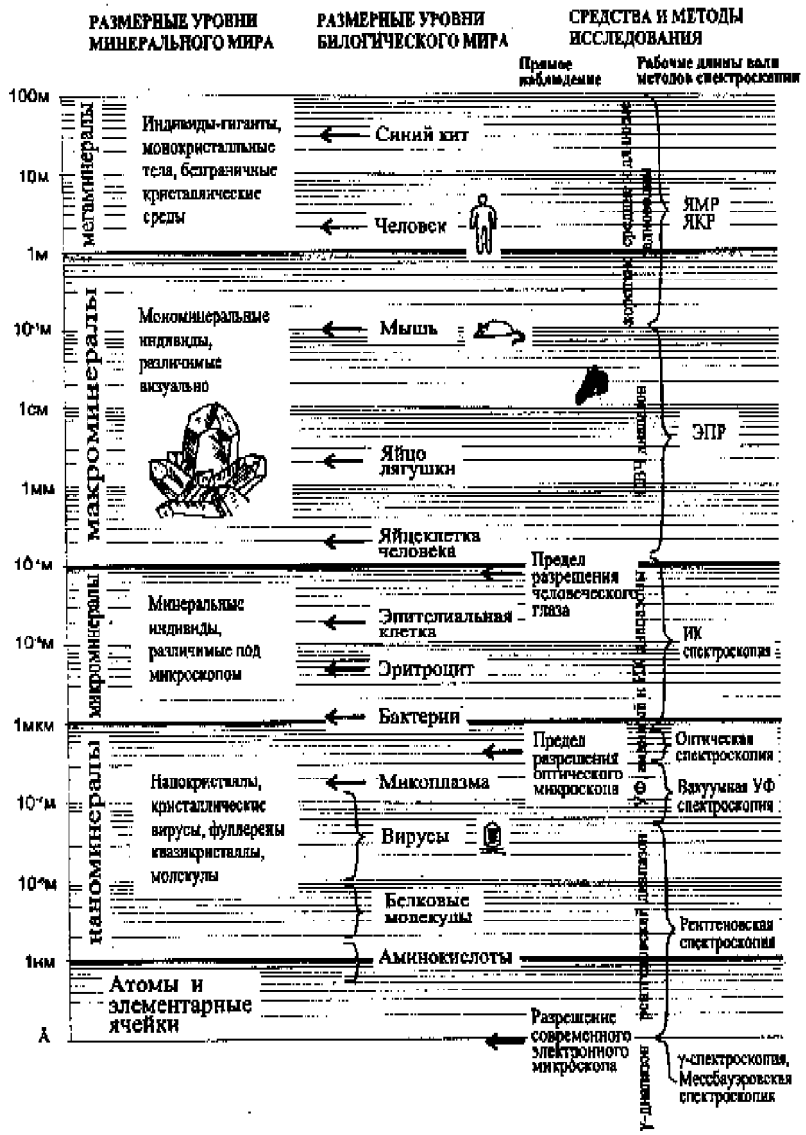


Рис. 2. Размерные уровни минерального мира (размерность биологических объектов, по К. Вилли, В. Датье, 1974)

На годичном собрании ВМО в 1995 г., где обсуждалась проблема дисперсного и ультрадисперсного состояния минерального вещества, нами была предложена система размерных уровней, которая воспроизводится здесь в несколько модернизированном виде (рис. 2). Можно выделить, по крайней мере, четыре уровня размерности минеральных индивидов, характеризующихся своей структурной и морфологической спецификой, имея в виду, конечно, определенную размытость, условность границ между ними.

Мегаминералы (более 1 м) — крупные и сверхкрупные кристаллы минералов, монокристаллические блоки и т. п. индивиды, обычно отличающиеся высокой степенью дефектности, "уродливостью", сложным строением, обилием внутриндивидных ассоциаций минералов-узников, значительным влиянием гравитации и геометрии заполняемого пространства на форму индивидов.

Макроминералы (10^{-4}–1 м) — минеральные индивиды, различимые визуально и являющиеся традиционными объектами минералогических исследований; ими представлена подавляющая часть общего объема минерального вещества; форма и структура кристаллов определяются, в основном, внутренними факторами, но заметное влияние на них оказывают и внешние, в частности гравитация; степень дефектности умеренная.

Микроминералы (10^{-5}–10^{-6} м) — минеральные индивиды, различимые под оптическим микроскопом и характеризующиеся наиболее полным морфологическим и структурным проявлением поверхностных и внутренних сил; они наиболее близки к идеальным кристаллам; верхняя граница — 0,1 мм — определяется не только пределом разрешения человеческого глаза, но и скачкообразным изменением поверхностных свойств, например, переломами на кривой зависимости "удельная поверхность — размер индивидов" [20, 30]; нижняя граница — 1 мкм — совпадает с размерной границей твердых частиц коллоидной степени дисперсности, ниже которой их системы становятся агрегативно-устойчивыми.

Наноиндивиды (10^{-7}–10^{-9} м) — нанокристаллы и другие надатомные и надмолекулярные наноразмерные твердые частицы с регулярной структурой, отделенные от окружающего пространства поверхностью структурно-несопряженного раздела; нижняя граница этого уровня наиболее размыта (существуют, с одной стороны, минеральные индивиды размером несколько нанометров и минералы с размером элементарной ячейки до сотен нанометров, с другой).

Разнообразие наноминералогических объектов и их свойства. Объектом наноминералогии является мир самых мельчайших автономизированных частиц минерального вещества. Строго говоря, приставка *нано-* должна объединять структуры с размером порядка атомных и молекулярных (0,1–10 нм), но в наноминералогии, как и в нанохимии, исследуются, как правило, объекты от нескольких нанометров до 100 нм и даже 1 мкм, т. е. тех размеров, при которых возможно проявление классических или квантовых размерных эффектов. Предлагаемая некоторыми исследователями нижняя размерная граница минерального мира в 10–100 мкм, т. е. предел, в котором можно провести полный комплекс диагностических исследований, является современной границей познания, а граница минерального мира, как мы уже говорили, находится где-то в интервале 10–100 нм. Элементарные кристаллические ячейки ионных кристаллов достигают 2 нм, иногда более, углеводородных кристаллов — 40 нм. Их "размножение" и дает начало минеральному индивиду.

Особенностью наноуровня является его граничный, переходный характер. Он объединяет и минералообразующие элементы (атомы, ионы, молекулы, кластеры и т. п.), и наноиндивиды, и наноагрегаты. Этой размерности соответствуют наноблоки, анатомические элементы, дефекты, "нанооргаы" минеральных макроиндивидов.

Структурный переход от минералообразующих сред к наноминеральным структурам характеризуется их фазовой гетерогенизацией, при этом может сохраняться структурное единство системы "дисперсная фаза — дисперсионная среда" благодаря ее агрегатной электростатической устойчивости. Агрегация наночастиц происходит без их слияния — в этом отличие наноиндивидов от минералообразующих элементов.

Для многих наноиндивидов характерна структурная "небесконечность", они могут состоять всего из нескольких элементарных ячеек. На наноуровне открыт новый тип структурно и морфологически упорядоченных объектов, играющих конструктивную роль в строении минерального мира. Основными из них являются *наноиндивиды*, представляющие собой элементарные минеральные структуры, сложенные ограниченным числом находящихся в дальнем порядке структурообразующих частиц. Наноиндивиды имеют четкие фазовые границы, часто — кристаллические очертания. Конституция и форма наноиндивидов определяется только внутренними факторами и практически не зависит от внешних воздействий.

Структура, состав, свойства наноиндивидов изучены еще очень слабо, и мы не можем пока разобраться в их многообразии, не можем дать более или менее строгую классификацию, определиться с терминологией. Поэтому для характеристики наноиндивидов и автономизированных минеральных объектов широко используются разные названия (нанокристаллы, нанокластеры, наноблоки, кристаллиты и т. д.).

На наноуровне выделяются специфические объекты, совмещающие свойства минерала и молекулы (молекула-кристалл, нанопротокристалл). Примером их являются *фуллерены* или бакиболы, или бакминстерфуллерены — шаровидные молекулы C_{60} диаметром 0,714 нм, названные по имени создателя геодезического купола архитектора Бакминстера Фуллера. По ним существует обширная литература, изданы и обобщаю-

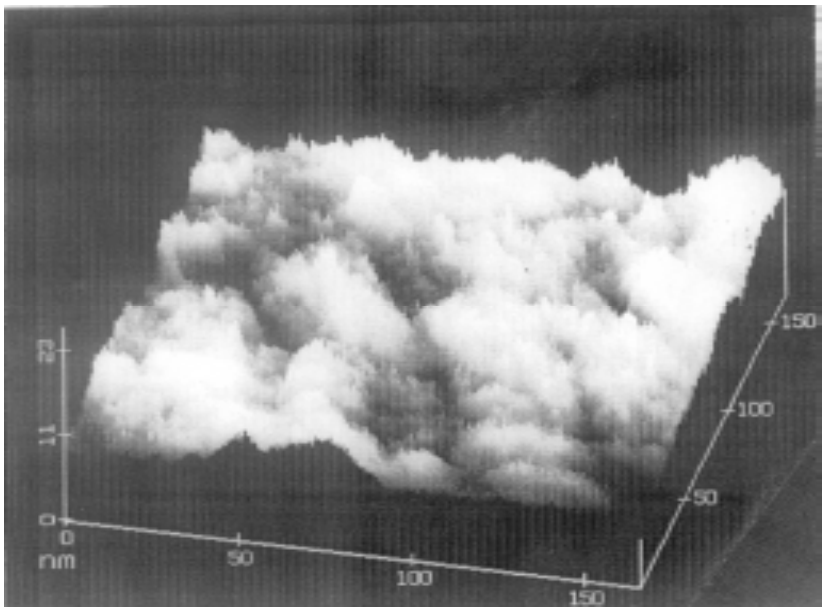


Рис. 3. Глобулярная структура шунгита. СТМ

щие монографии [67]. В настоящее время известен целый ряд простых фуллеренов C_{60}, C_{70}, C_{72}, C_{76}, C_{90} и гиперфуллеренов, например, C_{240}, C_{540}, C_{960}, C_{1500}. В познавательном аспекте, фуллерен — это самый примитивный кристалл, состоящий только из поверхности.

Фуллерены быстро нашли широкое применение в науке, технике, технологии. Они добавляются в стали и другие металлические системы, изменяя их свойства, используются для получения алмазных пленок в качестве зародышей (зародышеобразование усиливается на 10 порядков!). Выращиваются поликристаллические фуллереновые пленки и монокристаллы углерода с фуллеренами в качестве кристаллообразующих частиц.

Известны и получаются искусственно более сложные образования и агрегаты фуллеренов: фуллереновые трубки, фуллерены с "окнами" (раскрытые участки, удобные для внедрения атомов), фуллериды — соединения с металлами типа Na_2CsC_{60} (сверхпроводники), полимерические фуллерены типа RbC_{60} и KC_{60} (металлы соединяют углеродные шары), фуллерены К-сверхпроводники и др. Синтезированы неуглеродные фуллерены в фазах: $Na_{96}In_{97}Z_2$ (Z = Ni, Pd, Pt), получены фуллерены In_{74} (D_3h) и M_{60} ($M = In_{94}Na_{12}$, D_3h). Ожидается открытие их в Mo (W)-диселенидах, в пленках которых уже получены фуллереноподобные структуры.

М. Ю. Поваренных разрабатывает любопытную концепцию фуллеренов как протоминералов, опирающуюся на представления о том, что минерал суть суперпозиция траекторий перемещения его поверхностей [36–38]. Более логично, однако, рассматривать фуллерены как кристаллообразующие молекулы, тем более что сборка углеродных кристаллов из фуллеренов C_{60} осуществляется довольно легко. Выращены кристаллы размером в десятки миллиметров. Можно даже проследить структурную эволюцию углеродных молекул от графитовых колец через фуллереноподобные образования к геометрически правильным фуллеренам [33, 34].

В 1997 г. широкое внимание минералогов привлекло открытие фуллеренов в карельском шунгите, сделанное американскими исследователями на российском материале (Bucher, 1997). Его можно было предсказать, так как в 1970-е гг. В. В. Ковалевским была установлена, на основе электронномикроскопических и структурных исследований, глобулярная структура шунгита [28], подтвержденная нами (рис. 3) прямыми наблюдениями [54]. Современную модель фуллереноподобной структуры шунгита разработали [26]. В настоящее время фуллерены обнаружены, кроме шунгита, во многих природных образованиях: в импактных брекчиях (астроблема Садберри), в продуктах выброса из кратеров на космических спутниках, в рассеянном межзвездном веществе, в

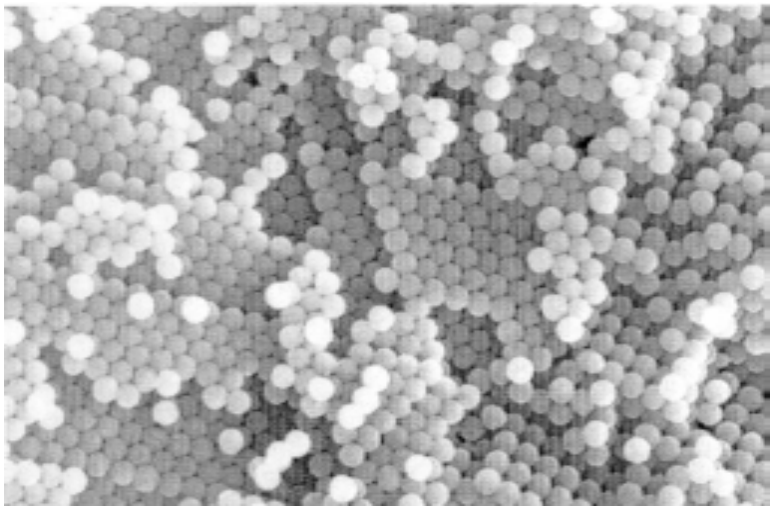


Рис. 4. Глобулярная структура синтетического опала

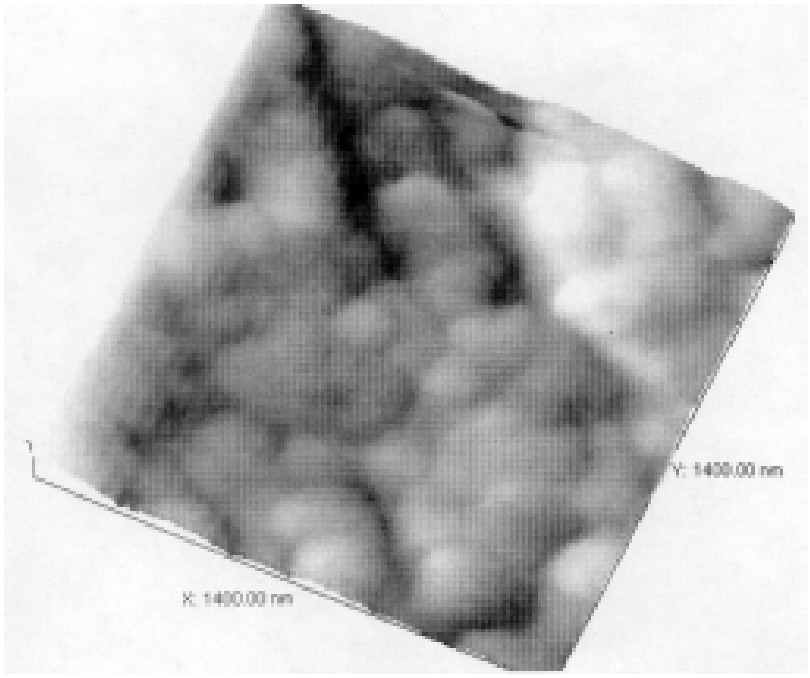


Рис. 5. Глобулярная структура рентгеноаморфного гидроксенотима (Y, Yb)$[PO_4]_n \cdot H_2O$ ($n \leq 2$)

углистых хондритах (Алленде), в продуктах лесных пожаров, в фульгуритах, возникающих при ударе молнии в углеродосодержащие породы и др.

Среди наноструктур обращают на себя внимание дендримеры — антиподы полимеров: полые внутриобъемные молекулы сферической или стержневой формы, диаметром до 50 нм. Они могут обрастать слоями, создавая прочную пленку.

Исследования на микро- и наноуровнях привели к открытию особых форм упорядоченности рентгеноаморфных, считавшихся некристаллическими природных образований, называемых минералоидами. В их структуре установлена надмолекулярная упорядоченность. Наиболее обычным типом упорядоченности является частично или полностью регулируемая упаковка шаро- или глобулообразных частиц. Такие структуры характерны, например, для опала (рис. 4), гидроксенотима (рис. 5), рентгеноаморфных фосфатов и других минералоидов, а также для ряда минералов.

Особенно широким разнообразием надмолекулярных структур отличаются некоторые типы твердых углеводородов (битумов), особенно нафтоидов. Углеводороды мо-

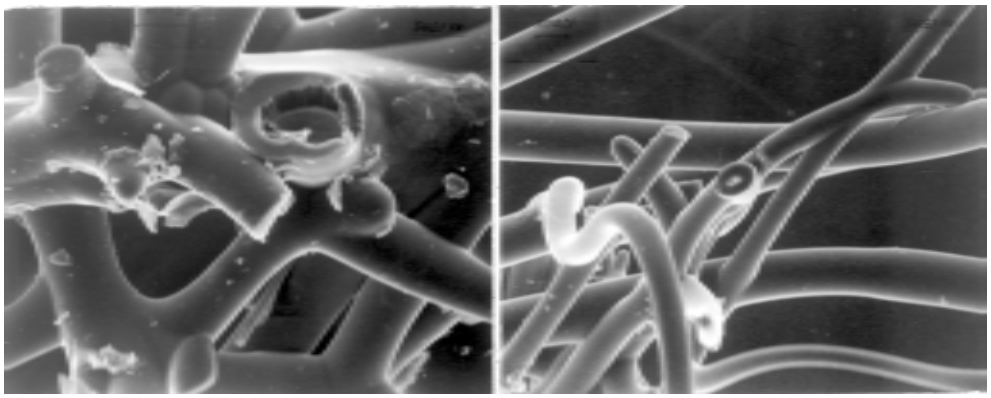


Рис. 6. Волокнистые и цилиндрические кристаллы керита из пегматитов Волыни

гут структурироваться и в виде полимерных кристаллов, обладающих собственной, а не генерированной внешними факторами формой — волоконной, цилиндрической, сферической (рис. 6), могут формироваться и кристаллы.

Кроме наноиндивидов и их агрегатов разные структурные образования наноразмерного уровня, но без собственных границ, характерны как для минералообразующих сред, так и для макроиндивидов. Макроиндивиды характеризуются наличием определенных надатомных и надмолекулярных относительно автономизированных наноструктур, выступающих в роли минералогических органелл, паттеронов. В макроиндивидах присутствуют нановиды чужеродных минералов, как захваченных в процессе роста, так и образовавшихся вследствие распада твердых растворов (наноблочный изоморфизм). Наноиндивидами фиксируются межзеренные границы и границы субиндивидов. Рост минеральных индивидов осуществляется путем сборки и встраивания наночастиц, содержащихся в минералообразующих растворах.

Наноминералогия существенно расширила границы минерального мира за счет твердых веществ, считавшихся неупорядоченными, аморфными. Многие из них, как мы уже отмечали, оказались агрегатами наноиндивидов, другие обнаруживают надмолекулярную структурную упорядоченность. Нанодисперсное состояние минерального вещества особенно характерно для верхних частей литосферы, гидросферы, атмосферы, космического пространства, а также для биоорганизмов. Объектами минералогических исследований, в значительной степени предоставленными наноиндивидами и их агрегатами, являются тонкодисперсные продукты седиментогенеза, в первую очередь глины, материал кор выветривания и зон окисления, космическая и атмосферная пыль, некоторая доля вещества метеоритов, вулканические выбросы, производные техногенеза и др.

В частности, в экологическом аспекте наибольшую опасность представляли продукты разрушения активных элементов Чернобыльской АЭС, выброшенные в результате взрыва одного из ее реакторов, и продукты конденсации, включая тонкодисперсные частицы металлического урана, наночастицы U и UO_2 + Ni в микрочастицах гранита. В разных природных системах могут формироваться не только наноагрегаты, но и особые микро- и нанопарагенезисы.

Г. Н. Гамянин и Ю. Я. Жданов [23] обратили внимание на широкое распространение в ряде эндогенных месторождений сфероидных образований золота, железа, меди, сульфидов, оксидов, ряда неизученных соединений. По их предположению, они формируются в микрополостях внутри минеральных индивидов или агрегатов, где по автоклавному принципу избыточным давлением газовой фазы создавались аномально высокие термобарические условия. Ассоциации высокобарических минералов, возможно, подобного генезиса изучал Б. А. Остащенко в миндалинах базальтов Тимана [35]. На рис. 7 приведены электронно-микроскопические снимки выполнения микрополости отслоения в концентрически-слоистом стержневидном трубчатом кристалле тригонального молибденита-3*R* из Слюдяногорского месторождения мусковита на Среднем Урале. Размер полости около 50 × 200 мкм. В ней кристаллизуется ассоциация магнезиаль-

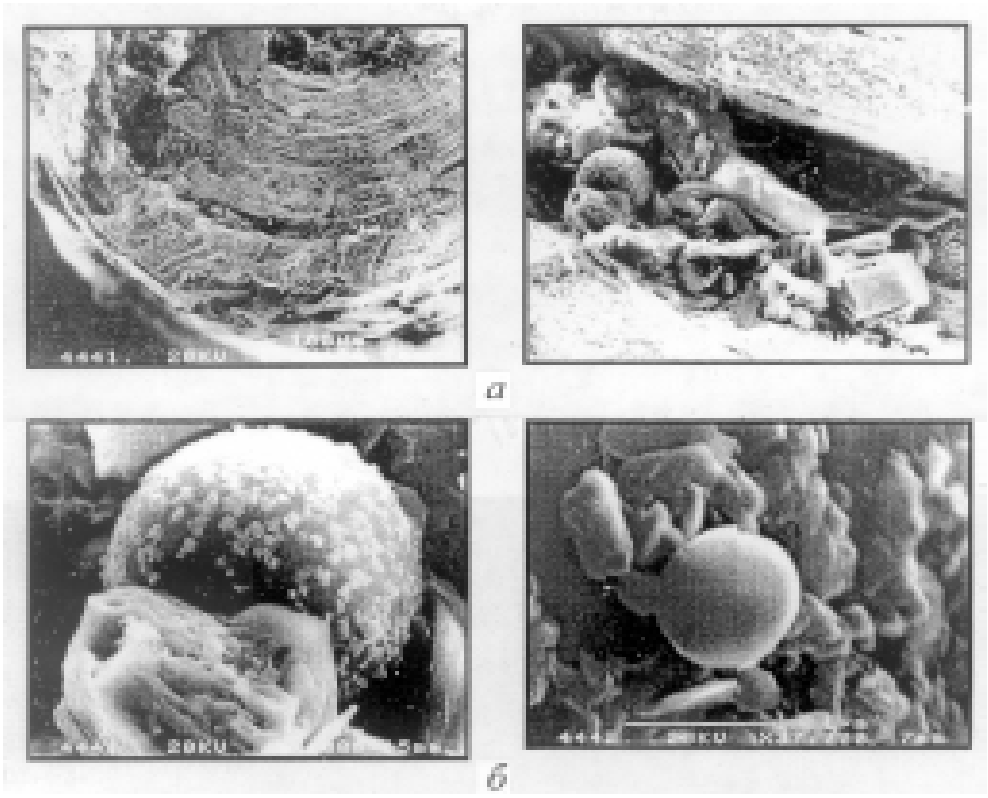


Рис. 7. Микрополость отслоения в трубчатом индивиде молибденита-3*R* с микро- и наносферами магнезиально-железистого алюмосиликата

но-железистых и кальциево-магниево-железистых, ближе недиагностированных минералов, наиболее мелкие из которых представлены сфероидами. Возможно, что эти полости представляют собой такую же микроавтоклавную систему.

Наноиндивиды обладают целым рядом свойств, отличающихся от свойств их макрогомологов. Связано это прежде всего с несравнимо более высоким структурным совершенством наночастиц и с поверхностными эффектами. Такими свойствами являются более высокая прочность, тепловые и электрические свойства, магнетизм, в частности, возможность существования однодоменных магнитных кластеров, высокая агрегатная устойчивость и др. Это стимулирует развитие нанотехнологий, в круг которых входят получение частиц наноразмерной степени дисперсности, наносинтез и наносборка кристаллов, синтез разнообразных нанокомпонентов, производство нанокластерных катализаторов и т. п. Одной из важнейших технологических задач является разработка новых методов извлечения наноиндивидов полезных минералов из руд. Особенно актуально это для рудного золота, значительная масса которого находится в ультрадисперсном состоянии.

Мир наноструктур и наноиндивидов полигенен. К структурированию, конденсации или диспергации в наночастицы минерального вещества приводят самые разнообразные физико-химические процессы [32]. Организация атомов, ионов, молекул в периодические наноструктуры, т. е. кристаллизация наноиндивидов — далеко не единственный путь отвердевания вещества. Как микромир, так и особенно наномир характеризуются широким структурным разнообразием дисперсных фаз, среди которых значительную роль играют некристаллические частицы с непериодической структурой (так называемые аморфные). Подавляющее большинство природных коллоидных систем являются рентгеноаморфными, однако это не означает, что они бесструктурные, хаотические. Для внешне апериодичных структур характерны особые процессы упорядоченности, особые типы структур, о которых мы, к сожалению, знаем еще очень мало. Например, в работах [1, 2] в качестве фундаментальной характеристики вещества рассматри-

вается не кристаллическая решетка, а конструкционные элементы ее остова — цепи, сети, каркасы, в которые объединяются атомы или их группировки в результате межатомных взаимодействий.

Наноатомные структуры, хотя они и имеют свою структурную индивидуальность, нередко не отграничиваются от среды или других структур четкими поверхностями раздела в их классическом виде, в отличие от микроблоков, кристаллитов, протокристаллов и других морфологически индивидуализированных частиц [53]. Для них понятие "фаза" в его строгом смысле применимо лишь условно. А. Л. Ивановский очень метко назвал структуры прокураторами новых фаз [27].

Сложной проблемой является морфология наноиндивидов. Если форма микрокристаллов, отражающая наиболее полное проявление поверхностных и внутренних структурообразующих факторов, чаще всего близка к идеальной, выводящейся из принципа Гиббса–Кюри–Вульфа, а для макрокристаллов типично гравитационное искажение формы, то для наноиндивидов весьма существенны морфологические изменения, связанные с влиянием избыточной поверхностной энергии. Например, частицы металлов с гранецентрированной кубической кристаллической решеткой (золото, серебро, медь и др.) при размерах менее 20 нм приобретают додекаэдрическую и даже икосаэдрическую форму с пятерной осью симметрии. Довольно часто наноиндивиды минералов имеют правильную сферическую форму [56, 57]. Форма кластеров, особенно мелких и средних, вообще трудно характеризуема с кристаллографических позиций. Для них более продуктивен кватаронный подход [4–12, 18, 19, 59].

Структурно-морфологические особенности наноиндивидов. Вся сложная и многофазная система природных вещественных структур строго иерархична, и в естественных структурных эволюционных рядах от атома (минерала) или биологического организма и даже до Вселенной прослеживаются единые структурообразующие механизмы и тенденции.

Наночастицы занимают промежуточное положение между метастабильными или дискретными ансамблями атомов (кластерами) и кристаллическими ультраиндивидами. В их морфологии, структуре, свойствах зарождаются те качественные инновации, которые в дальнейшей эволюции вещества могут развиваться в характеристические черты сложных минералогических и биологических систем.

Обратим внимание на важнейшие особенности наноструктур и наноиндивидов и проследим их биоминеральные гомологи.

Сфероидальность. Одной из морфологических особенностей наноиндивидов является широкое развитие сферических форм, которые характерны для частиц как с непериодической, так и с кристаллической структурой, в частности для металлов и их сплавов [58]. Главная причина сферичности очевидна, это — избыточная поверхностная энергия. Ионные нано- и микрокристаллы приобретают сферическую форму при достаточно большом числе атомов, а чаще всего в сферы агрегируются ультраиндивиды, в их системах сферичность зарождается еще на молекулярном уровне.

Близсферическую форму имеют фуллерены, у которых, как мы уже обращали внимание, все атомы являются поверхностными. Фуллерены могут играть роль кристаллообразующих частиц и кристаллизоваться в периодические структуры — фуллериты. Могут входить в качестве структурных компонентов в сложные, молекулярные и ионно-молекулярные соединения, могут обрастать новыми углеродными слоями и разрастаться в сферические углеродные наноиндивиды. Минералогические аспекты фуллеренологии детально рассмотрены в работе [45].

Удивительными наноразмерными образованиями близсферической формы являются гигантские неорганические кластеры, содержащие более сотни атомов. А. Мюллер (Muller, 2001) синтезировал целое семейство кластеров полиоксометаллатов, самый крупный из которых содержит более 500 атомов молибдена и кислорода, имеет икосаэдрическую симметрию и образует сфероподобную постройку диаметром около 2,5 нм. Внутри гигантских кластеров имеются полости, в которых могут разместиться несколько относительно больших молекул, таких как фуллерен.

Фиброидность. Другая характерная тенденция структурообразования на наноуровне — формирование трубчатых, волоконных, нитевидных, цилиндрических обра-

зований. Если среди сфероидов в качестве элементарной структуры может рассматриваться фуллереноподобная постройка из поверхностных атомов, то среди фиброидов ее аналогом является нанотрубка. Процесс тубуляции и особенности нанотубуленов сейчас широко обсуждаются в научной литературе разных направлений естественных и технических наук [27]. Дальнейшие пути структурной эволюции нанотубуленов — те же, что и наносфероидов.

Спиральность. Третья структурная тенденция, развивающаяся с наноуровня и берущая истоки, как обратил на это внимание А. Лима-де-Фариа, из особенного электронного строения атомов, — это геликоизация свертывания структур и индивидов в спирали. Обычно спирализируются пластинчатые индивиды, нанотрубки, волокна. Спиральные формы могут порождать и изометричные молекулы, такие как фуллерены. Причинами геликоизации могут быть структурные особенности кристаллизующего вещества (наличие винтовых осей), структурные дефекты, эпитаксиальные явления, механические деформации.

Капсулярность. Для большинства наноструктур как гранных кристаллических, так и сферических, тубулярных, геликоидальных весьма характерно наличие внутренних полостей, благодаря которым наноиндивиды можно представить в качестве своеобразных капсул. Мы уже обращали внимание на полости в фуллеренах, гигантских кластерах, нанотрубках. Природная или искусственная "фаршировка" их атомами или молекулами другого сорта позволяет получать материалы с новыми свойствами и порождать функции, не типичные для исходных структур.

Рассмотренные выше структурно-морфологические наноструктуры прослеживаются в более высокоорганизованных минеральных и биоминералогических системах и организмах.

Простейшие биологические структуры — вирусы морфологически и структурно подобны углеродным и, особенно, наноуглеродным кристаллическим индивидам, сфероидам и волокнам. Углеводородная сфера представляет собой гомолог капсоида, сложенного из индивидов — капсомиров. Внутренняя полость является возможным вместилищем для генетического материала. Даже угловые антенны-щупальца подобны цепочкам молекулярных связей фуллеренов в сложных соединениях, на что обратила внимание Бетина Хейнц [64]. Подобные образования можно усмотреть и в микро- и наноструктурах, например, на "рогатых" железомарганцевых глобулах, описанных Б. А. Остащенко, И. Х. Шумиловым и Т. П. Майоровой [32].

Еще более похожи на минеральные, особенно на углеродные наноиндивиды, обнаруженные в последние десятилетия нанобактерии [61]. И те, и другие представляют собой капсулоподобные структуры с минеральными оболочками и жидким содержимым полостей. В нанобактериальных полостях не видны никакие элементы живой клетки: их биологическая природа определяется по признаку размножения, подавляемого антибиотиками [66]. Микробактерии, особенно те, которые участвуют в процессах минералообразования, тоже представляют собой своеобразные капсулы с минерализованной, а нередко и минеральной (например, нонтронитовой) оболочкой с минеральными индивидами на ее стенках и в бактериальной клетке [69], но с нормальным клеточным строением. Иногда железобактерии сами имеют кристаллоподобные очертания. Своеобразность и высокая продуктивность бактериального минералообразования привела нас к необходимости выделить особый биологический способ зарождения кристаллов [53]. Минеральные и биологические нанокапсулы весьма своеобразны как в структурном, так и в функциональном отношении. Они активно взаимодействуют со средой, вырабатывают защитные механизмы, развиваются. Их исследование весьма перспективно для познания механизмов развития структур.

Геликоизация с наноуровня трансформируется на микроминеральный уровень (где она выражается в развитии кристаллов с винтовыми осями, правых и левых) и на биологический уровень (где для спиральных структур характерен хиральный отбор: левые аминокислоты, правые сахара и т. п.). Недавно в материалах III семинара "Минералогия и жизнь: биоминеральные гомологи" было показано, что биологические нанокапсулы весьма своеобразны как в структурном, так и в функциональном отношении. Они активно взаимодействуют со средой, вырабатывают защитные механизмы, развивают-

ся. Их исследование весьма перспективно для познания механизмов развития структур.

Кластерная самоорганизация вещества на наноуровне и ультрадисперсные материалы. Пути образования твердых наночастиц и соответственно состоящих из них ультрадисперсных материалов ограничены. Они могут образоваться или в результате последовательного уменьшения размеров составляющих частиц с выходом их на нанометровый уровень, или в процессе фазового перехода из жидкого или газообразного состояния в твердое с образованием наночастиц. Однако классическая теория образования зародышей новой фазы непригодна для описания реальных процессов структурирования вещества на наноуровне. В предложенной в качестве альтернативы кватаронной концепции фазовых переходов образованию новой фазы предшествует промежуточная кватаронная фаза [3–11, 13–19].

Формально подход к описанию процесса зарождения частиц новой фазы в кватаронной концепции практически не отличается от классического. Как и в классической теории, зарождение новой фазы рассматривается как процесс, требующий определенных энергетических затрат. При этом дополнительно принимается во внимание возможность существования электрического заряда на образующихся частицах новой фазы и зависимость удельной поверхностной энергии от радиуса частицы [15, 59].

Так энергия образования элементарного кластера, состоящего из n частиц, обычно выражается следующим образом:

$$\Delta G = S\gamma - n\varepsilon , \tag{1}$$

где S — поверхность кластера, γ — удельная поверхностная энергия, ε — энергия, приходящаяся на одну частицу (энергия связи). Для сферического электрически нейтрального кластера с учетом зависимости γ от радиуса кривизны r выражение (1) приобретает следующий вид:

$$\Delta G = 4\pi r^2\gamma_0(1-\frac{2\delta}{r}) - \frac{4}{3}\pi r^3\frac{N}{V_m}\varepsilon , \tag{2}$$

где γ_0 — удельная поверхностная энергия для плоской границы раздела фаз, N — число Авогадро, V_m — мольный объем, величина δ имеет смысл толщины межфазной области. Физически это минимальное расстояние, на которое могут приблизиться атомы кластера и окружающей фазы без установления связей между ними.

Использованное нами для зависимости γ от r выражение

$$\gamma = \gamma_0(1-\frac{2\delta}{r}) \tag{3}$$

было обосновано в работе [72] в рамках теории масштабных единиц. Там же показано, что выражение (3) является хорошим приближением для $\gamma(r)$ при r, находящихся в интервале от молекулярных размеров до бесконечно больших значений.

Для критического кластера, определяемого из условия $\partial\Delta G/\partial r = 0$, имеем:

$$\varepsilon = \frac{2\gamma_0 V_m}{rN}(1-\frac{\delta}{r}) . \tag{4}$$

Подставив его в выражение (2), получим для энергии образования кластера:

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^2\gamma_0(1-\frac{4\delta}{r}) . \tag{5}$$

Формула (5) отличается от классической формулы Гиббса тем, что допускает возможность безактивационного ($\Delta G \le 0$) образования кластеров, радиус которых $r \le 4\delta$. Это и есть кластеры, которые мы назвали кластерами "скрытой" фазы или кватаронами. Энергозатратным процесс образования кластеров становится только при $r > 4\delta$.

При выводе формулы (5) мы не делали никаких предположений о природе образующихся кластеров. Они рассматривались лишь как группа связанных физическими силами или химическими связями атомов или молекул. На самом деле кватароны представляют собой кластеры переходного состояния вещества, которое реализуется между традиционными агрегатными состояниями.

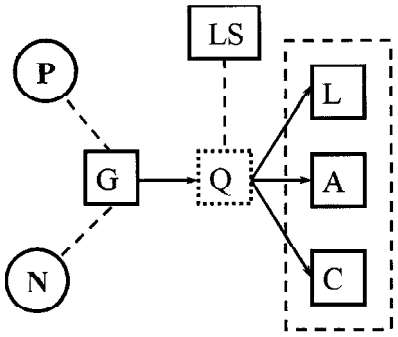


Рис. 8. Место кватаронного состояния среди других известных состояний вещества: *G* — газообразное, *Q* — кватаронное, *L* — жидкое, *A* — аморфное, *C* — кристаллическое, *P* — плазменное, *N* — нейтронное, *LS* — живое вещество

Кватароны как неравновесные объекты способны к самоорганизации и саморазвитию. При полной реализации валентности (ковалентных взаимодействиях) они могут превратиться в большие молекулы или при установлении трехмерной упорядоченности (расположении атомов по законам решетки) — в кристаллические частицы. На их основе при минимизации энергии формируются всевозможные равновесные структуры вещества на наноуровне, начиная от обычных тетра- или октаэдрических группировок до широко известных фуллеренов, либо плотных додекаэдрических или икосаэдрических кластеров, иерархических, коллоидных, фрактальных образований и кристаллических частиц [8–11].

Таким образом, кватароны лежат как бы в основе всех других наночастиц, включая нанокристаллы. При этом на размерной шкале в интервале от δ до 4δ существует целый "зоопарк" разнообразных кластеров (кватаронов), отличающихся по своей структуре и свойствам. В каждый момент времени кватароны могут иметь достаточно непредсказуемую геометрическую конфигурацию [4–7]. Но в любом случае форма их близка к сферической, а в полиэдрической интерпретации — это обычно икосаэдрические или подобные им динамические структуры, которые легко аппроксимируются сферой. Интересно, что сфероидизация кватаронов, радиус которых меньше 2δ, обусловлена их раздуванием, а при $r > 2\delta$ это происходит из-за возникающих сжимающих усилий (так называемое лапласово давление). К сожалению, наши представления о топологии и динамике структуры кватаронов несут в значительной степени умозрительный характер. Избавиться от этого можно будет с развитием методов фемтосекундной спектроскопии, когда станут возможными экспериментальные наблюдения временной эволюции внутренней структуры кластеров. Первые шаги в этом направлении сделаны [77] (Калифорнийский технологический университет в г. Пасадена), который выполнил пионерские исследования по динамике образования небольших молекул из отдельных атомов. Эти работы были отмечены Нобелевской премией в 1999 г.

Что касается связей между частицами в кватаронах, то, несмотря на переменчивость сохраняется их преимущественно вандерваальсовый характер. От обычных молекулярных комплексов они отличаются повышенной энергией ("возбужденные комплексы или ассоциаты", "активированные комплексы"). Кроме того, для кватаронов важны не только парные, но и многочастичные взаимодействия. В них длины связей и углы между частицами изменяются в значительных пределах. Все это делает кватароны объектами повышенной реакционной способности. Эволюционные процессы в них осуществляются намного порядков быстрее, чем в равновесных структурах.

Необычность кватаронов состоит также в том, что они не могут быть описаны в терминах известных состояний вещества. Приемлемы лишь характеристики "квазижидкие" или "квазитвердые". Это связанно не только с их очень маленькими размерами. По существу, кватароны образуют самостоятельную фазу вещества, которая реализуется в неравновесных условиях на наноуровне. Кватароны — это новая форма атомно-молекулярной организации вещества — новое состояние вещества, которое, однако, не имеет макроскопических аналогов.

Кватаронное состояние — это первая ступень от хаоса к порядку. При определенных условиях оно трансформируется в обычные агрегатные состояния вещества

(рис. 8). Наиболее близким аналогом кватаронного состояния является живая материя, которая по определению также существует только в неравновесных условиях (открытых системах). В этом смысле кватароны — это "живые" кластеры. Более того, можно утверждать, что если бы природа не предусмотрела возможность существования кватаронного состояния, то возникновение жизни было бы невозможным.

Наиболее общий подход к геометрической интерпретации кватаронов сводится к их интерпретации в терминах систем Делоне или (R, r) систем [13]. Расположение атомов в кватаронах строго не фиксировано. Однако атомы в таком кластере не могут удаляться на значительные расстояния друг от друга (расстояние R в системе Делоне) и приближаться друг к другу ближе некоторого расстояния (расстояние r). Эти два условия собственно и определяют систему Делоне. Таким образом, кватароны — это конечные куски системы Делоне, также как и кристаллические зародыши — это конечные куски бесконечных кристаллических структур. *

Кристаллы, как известно, являются частным случаем (R, r) систем, которые выделяются аксиомой правильности. Для их образования необходима и достаточна локальная правильность в пределах области, равной шару радиусом $4R$ (локальная теорема) [21]. Поскольку параметр δ (толщина межфазной области) практически тождественен расстоянию R для кластера (максимальное расстояние, на которое могут удалиться атомы кластера, сохраняя его целостность), то величина $4\delta \approx 4R$ определяет область, в которой должна достигаться локальная правильность системы. Когда это произойдет, кластер трансформируется в кристаллический зародыш. Следовательно, лишь кластер с размером $r = 4\delta$ может рассматриваться как потенциальный центр кристаллизации. При этом вероятность кристаллизации кластера достаточно велика.

По мере приближения радиуса кватарона к 4δ его структура становится все более близкой структуре кристалла. Динамическая и относительно нежесткая структура рано или поздно попадает в симметрийную ловушку кристалла [4–7]. Однако возможны и исключения, к примеру, когда кватарон приобретает икосаэдрическую структуру. Такая структура весьма устойчива и в кристалл не трансформируется. Икосаэдрические кластеры и далее могут увеличиваться в своих размерах, сохраняя свою форму путем наращивания последующих оболочек.

Кватароны — это кластеры-предшественники не только кристаллических зародышей, но и других форм структурной организации вещества на наноуровне, в частности, хорошо известных фуллеренов. Рассмотрим этот вопрос более подробно.

С момента обнаружения стабильного кластера углерода, состоящего из 60 атомов и имеющего характерную икосаэдрическую симметрию, которому его авторы дали название "фуллерен C_{60}", прошло уже более 15 лет [68]. Однако, механизм образования фуллерена C_{60} и других кластеров углерода из семейства фуллеренов остается нераскрытым. Предлагавшиеся до сих пор гипотезы или сразу отвергались новыми данными, или в принципе не могут быть экспериментально проверены [10].

Вместе с тем, проблема образования фуллеренов легко разрешается в рамках теории кластерной самоорганизации вещества на наноуровне. При этом ключевой для расшифровки механизма образования фуллеренов оказывается идея полого кластера. Действительно, при образовании кластеров, размеры которых меньше 4δ, согласно формуле (5), выделяется тем больше энергии, чем больше их поверхность. Если кватароны полые, то поверхность удваивается и тогда формула для энергии образования приобретает следующий вид:

$$\Delta G = \frac{8}{3}\pi r^2 \gamma_0 \left(1 - \frac{4\delta}{r}\right). \qquad (6)$$

Из сравнения формул (5) и (6) следует, что при $r < 4\delta$ выгодно образование полых кватаронов.

---

*Интересно, что в мае 2002 г. НАСА объявило, что рентгеновский телескоп "Чандра", запущенный в космос в июле 1999 г., зарегистрировал кварковую звезду. Ранее считалось невозможным самостоятельное существование кваркового состояния вещества — в земных условиях кварки живут очень короткое время — 10^{-24} секунды. Возможно, и наше утверждение о существовании кватаронного состояния только в наномире со временем будет опровергнуто.

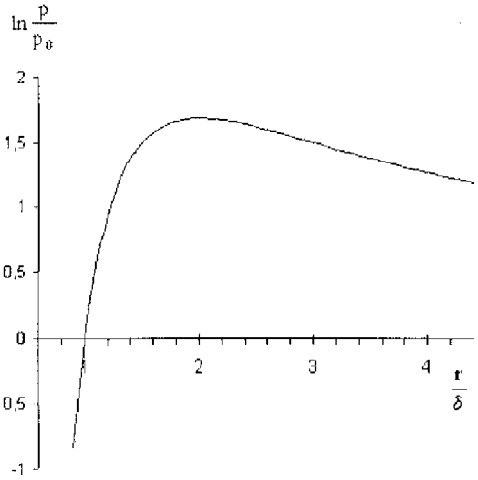


Рис. 9. Зависимость между радиусом полых кватаронов углерода и пересыщением среды

Соответствующий аналог уравнения Кельвина, связывающего пересыщение с радиусом полых кватаронов для случая их образования из газовой или паровой фазы, имеет следующий вид:

$$\ln\frac{P}{P_0}=\frac{4\gamma_0 V_m}{RTr}\left(1-\frac{\delta}{r}\right), \qquad (7)$$

где V_m — мольный объем, R — универсальная газовая постоянная, T — температура, P/P_0 — пересыщение (P — давление паровой (газовой) фазы над кватароном, P_0 — равновесное давление пара над плоской поверхностью).

На графике зависимости $\ln P/P_0\,(\delta/r)$ (рис. 9) имеются три характерные точки: 1) $r=\delta$ — это размер кватаронов, существующих в условиях отсутствия пересыщения; 2) $r=2\delta$ — такой радиус имеют кватароны при максимально возможном (предельном) пересыщении. Они характеризуются наибольшей устойчивостью; 3) $r=4\delta$ — конечный размер самопроизвольно образующихся кластеров, при котором полые и плотные кластеры характеризуются нулевой энергией образования.

Совершенно естественно предположить, что полые кватароны являются предшественниками фуллеренов. В этом случае фуллереновый каркас будет строиться на сферической поверхности кватарона. Если на поверхности кватарона размещено n атомов, то жесткая структура, согласно теореме Эйлера, может быть построена из 12 пятиугольников и $\frac{n-20}{2}$ шестиугольников. А число атомов в кватароне, кроме его радиуса, очевидно, зависит также от расстояния между атомами на поверхности кватарона, которое уменьшается по мере установления связей между ними.

Легко показать, что в случае углерода формирование магического фуллерена C_{60} является одним из наиболее вероятных вариантов эволюции кватарона, радиус которого равен δ. Величина δ, как указывалось выше, представляет собой минимальное расстояние, на которое могут приблизиться атомы углерода без установления связей между ними. В структуре графита наиболее слабо связанные атомы находятся на расстоянии 0,356 нм. Следовательно, радиус первого магического кватарона ($r=\delta$) должен быть чуть больше этой величины (действительный радиус C_{60} составляет 0,357 нм). Соответственно на таком же расстоянии друг от друга должны находиться атомы углерода на поверхности кватарона. Тогда число атомов на кватароне радиуса $r=\delta=0{,}357$ нм составит 16, с учетом неполного покрытия поверхности атомами ($k_{уп}=0{,}91$) это число уменьшится до 14,56. При резком (скачкообразном) установлении связей между атомами кватарона радиуса $r=\delta$ должен формироваться минимальный жесткий кластер C_{15}. Однако, по мере установления связей расстояние между атомами уменьшается, а их число на поверхности сферы того же радиуса может увеличиваться. Если радиус кватарона не изменяется, а расстояние между атомами уменьшилось до 0,1415 нм (это среднее расстояние С—С связей в фуллеренах), то он должен содержать 101 атом, а с учетом коэффициента покрытия — 92 атома. После полной фуллеренизации кватарона число атомов уменьшится до 60, поскольку фуллерен (икосаэдр) состоит из 20 шестиугольников и 12 пятиугольников, в которых отсутствуют центральные атомы. На самом деле, конечно, никакого испускания этих 32 атомов не требуется, поскольку фуллеренизация кватарона происходит постепенно и контролируется кинетическими факторами. В результате кватарон радиуса $r=\delta$ обеспечивает условия для образования семейства различных фуллеренов от C_{15} до C_{60}, но при очевидном преимуществе C_{60}. Отсюда следует, что обнаружение первого магического фуллерена C_{60} не было случайным. Именно такой фуллерен образуется из кватаронов, характерных для условий равновесия. Это

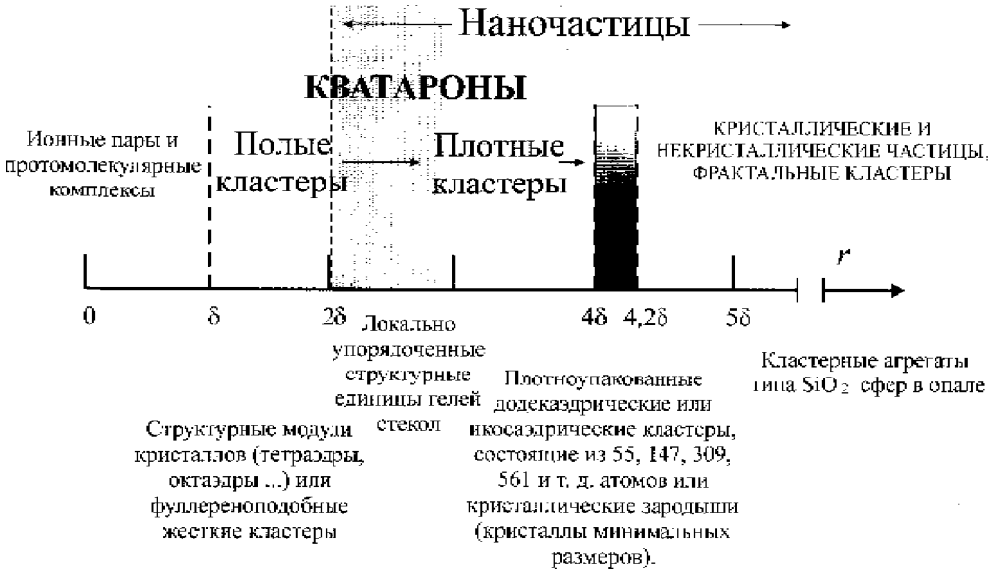


Рис. 10. Нанокластеры на размерной шкале

обстоятельство, обеспечивающее относительную распространенность фуллерена C_{60} по отношению к другим фуллеренам, можно рассматривать как признак справедливости предложенного кватаронного механизма образования фуллеренов.

Аналогичным образом можно показать, что из начального кватарона с радиусом $r = 2\delta = 0{,}714$ нм могут быть образованы фуллерены от C_{182} до C_{58} в зависимости от степени связанности атомов в исходном кватароне. Если среда недосыщена, то $r < \delta$ и тогда формируются кластеры с меньшим числом атомов. Так, из кватаронов, радиус которых $r = \delta/2 = 0{,}1785$ нм образуются кластеры с числом атомов от 3 до 23. Любопытно, что в некоторых масс-спектрах фуллереновых кластеров имеется двугорбое распределение, позволяющее один из горбов в интервале кластеров C_3 — C_{23} связывать с кристаллизацией в условиях недосыщения.

Разнообразие получаемых в разных экспериментах масс-спектров связано с тем, что реальные процессы образования углеродных кластеров протекают в условиях непостоянного пересыщения. В этих условиях возможно образование кватаронов любых размеров вплоть до $r = 4\delta = 1{,}428$ нм. Следовательно, на их основе могут сформироваться различные фуллереновые кластеры, но при некотором преимуществе тех, что генетически связаны с "магическими" кватаронами ($r = \delta, 2\delta, 4\delta$).

Таким образом, фуллерены углерода, равно как и подобные кластеры для других элементов, являются конечным этапом эволюции полых кватаронов.

Рассмотренные выше особенности кластерной самоорганизации вещества в пересыщенных средах позволяют выделить на размерной шкале интервалы, для которых характерны определенные типы наночастиц. Переходные частицы, названные кватаронами, занимают область от $r = \delta$ до $r = 4\delta$ (рис. 10).

Минимальный радиус кватаронов $r = \delta$ имеет место в условиях равновесия. Частицы в области размеров $r < \delta$, характерные для недосыщенных сред, в кватаронном состоянии существуют недолго. Они быстро трансформируются в обычные молекулярные комплексы, в той или иной степени жестко организованные пространственно. Классический пример жестких структур в этой области размеров — это кремнекислородные тетраэдры и аналогичные тетраэдрические или октаэдрические группировки для других соединений.

Полые кватароны, характерные для интервала от δ до 2δ, как было показано выше, эволюционируют в сторону формирования жестких фуллереноподобных структур.

Кватароны, размеры которых близки к $(2 \div 3)\delta$ являются основой для формирования геле- или стеклообразующих структурных единиц. Такие частицы образуются в условиях, близких к предельному пересыщению раствора или предельному переохлаждению расплава.

Наиболее устойчивой формой, которую плотные кватароны могут образовать в области размеров вблизи 4δ, является икосаэдр. Кластеры икосаэдрической формы, в частности, характерны для инертных газов [42] и в настоящее время привлекают наибольший интерес наряду с фуллеренами. Фундаментальным свойством кватаронов, радиус которых равен 4δ, является их способность кристаллизоваться, что обычно и происходит. Поскольку область неизбежной кристаллизации кластеров при $r > 4\delta$ оказалась очень узкой, то наряду с кристаллизацией существует другая линия эволюции таких кластеров, а именно формирование кластеров с фрактальной поверхностью, а при еще больших размерах — собственно фрактальных (дендритных и пористых) кластеров.

Собственно кристаллические (минеральные) наночастицы всегда имеют размеры больше 4δ. Область размеров $r > 4{,}2\delta$ характеризуется тем, что в ней уже сами кластеры играют роль отдельных атомов и в свою очередь формируют более крупные иерархические структуры. Типичный пример таких структур — сферические частицы кремнезема в опале.

Ранее нами было показано, что основными строительными единицами при росте кристаллов являются кватароны. Не менее важную роль играют кватароны и формирующиеся на их основе относительно жесткие кластерные наночастицы в образовании ультрадисперсных конденсированных веществ в твердом состоянии. Структурно-текстурные особенности таких веществ зависят от природы, размеров, свойств и способов сопряжения конденсирующихся наночастиц. При этом возможно образование обширного класса аморфных материалов от обычных стекол до более или менее упорядоченных материалов типа благородного опала. При фрактальной агрегации частиц формируются пористые материалы. В результате агрегации кристаллических частиц образуются нанокристаллические материалы. Не исключено также и образование смешанных аморфно-кристаллических материалов, особенно при осаждении кватаронов, размеры которых близки к предельным, когда часть из них кристаллизуется, а часть остается аморфной. Такой пример для золота был описан в одной из наших работ, причем доля аморфного золота была выше доли кристаллического [17].

Нередко кватароны или фуллерены в конденсированных средах располагаются по законам решетки и тогда мы имеем объекты, обладающие свойствами кристаллов. К примеру, это имеет место в фуллеритах-кристаллах, составленных из кластеров (фуллеренов) углерода. По этому же принципу было предложено называть кватаритами ультрадисперсные материалы с дискретным внутренним строением и сложенные отдельными кватаронами или их агрегатами. Интересно, что аморфные кватаритовые образования при определенной упаковке образующих их частиц способны формировать внешне симметричные конечные объекты некристаллографической формы и без внутренней трансляционной симметрии. Пример таких объектов для B_6O с икосаэдрической симметрией описан в работе [65]. Более того, с этих позиций легко интерпретируется также образование апериодических структур и квазикристаллов. Так, в работе [25] показано, что в определенных условиях (существование межатомного потенциала с осциллирующей зависимостью от межатомного расстояния) можно смоделировать образование икосаэдрического квазикристалла, задавая только тип локального упорядочения, который совпадает с локальным упорядочением в родственных квазикристаллам кристаллических структурах, и начальный атомный кластер.

Аналогично тому, как малые кватароны при соответствующих топологических их преобразованиях служат структурными единицами роста кристаллов (строительными кирпичиками-модулями для формирования различных кристаллических структур), кватароны и их иерархические структуры более крупных размеров обеспечивают условия для формирования всего наблюдаемого разнообразия морфологических форм нанокристаллов и некристаллических нанообъектов.

Таким образом, развиваемые нами идеи предкристаллизационной кластерной самоорганизации вещества расширяют возможности физико-геометрической интерпретации закономерностей формирования широкого круга ультрадисперсных материалов.

Совершенно очевидно, что кватаронная концепция будет иметь глубокие последствия для минералогической науки. Уже сейчас ясно, что мы находимся на пороге пересмотра ряда фундаментальных генетических, структурных и классификационных про-

блем. В частности, в связи с рассмотренными выше особенностями строения и формирования некристаллических материалов имеет смысл расширить понятие о минерале. В результате значительное количество объектов, считающихся минералоидами, попадут в область определения минералов и могут рассматриваться как новые минеральные виды, т. е. минералы — это не только природные объекты (химические соединения), имеющие кристаллическую структуру, но и рентгеноаморфные твердые вещества с определенным образом организованной структурой (фуллериты, кватариты, опалы и т. д.). В этом смысле совершенно права М. И. Новгородова [34], которая предлагает рассматривать фуллерит как новую полиморфную модификацию углерода, т. е. как новый минеральный вид.

Генезис некристаллографических форм наноструктур. Отличительной особенностью наноразмерных минеральных образований является удивительное морфологическое разнообразие, объяснить которое в рамках существующих теоретических моделей роста кристаллов не удается. В первую очередь это связано с характерной для нанообъектов некристаллографичностью их форм, отсутствием на них плоских граней, прямолинейных ребер и острых вершин. Как правило, они имеют форму нитей, сфер, трубок, спиралей и т. д. В условиях обычного роста кристаллов, происходящего путем послойного или нормального отложения вещества, образование таких форм маловероятно, а для некоторых форм — вообще исключено. В связи с этим мы предлагаем новый механизм морфогенезиса наноструктур из кватаронов и их агрегатов.

Морфогенетически важным свойством кватаронов является их способность агрегироваться без слияния. В результате они образуют структуры в виде цепочек, колец, торов и т. д., из которых в свою очередь могут быть сконструированы разномасштабные агрегаты, кристаллизация которых приводит к формированию всех известных типов и форм наноразмерных кристаллов. Таким образом, суть нового механизма сводится к тому, что *форма нанокристаллов задается* еще на *докристаллизационной стадии в процессе кватаронной агрегации*.

Рассмотрим некоторые типичные примеры кватаронного дизайна основных конструктивных элементов нанокристаллов и их агрегатов [47].

С ф е р и ч е с к и й н а н о к р и с т а л л. Элементарный (минимальный) сферический нанокристалл образуется в результате кристаллизации кватарона предельных размеров ($r = 4\delta$). Наиболее близкой к сфере геометрической фигурой является икосаэдр. Наблюдаемая форма нанокристалла является сферической аппроксимацией его истинной икосаэдрической формы. Таким образом, *первоначальная "многогранная" форма нанокристалла — это икосаэдр.* Диаметр минимального нанокристалла равен $8д \approx 2{,}4$ нм. Более крупные сферические (икосаэдрические) нанокристаллы образуются в результате кристаллизации сферических кватаронных агрегатов.

Н а н о к р и с т а л л и ч е с к и е н и т и. Линейная агрегация кватаронов, размеры которых меньше предельных, формирует цепочки. Если размеры кватаронов близки к предельным, то случайная кристаллизация одного из них провоцирует по взрывному механизму кристаллизацию остальных. В результате образуются тончайшие нанокристаллические нити, диаметр которых близок к диаметру предельного кватарона (8δ). Более толстые нити получаются, когда кристаллизуются линейные агрегаты, составленные из наложенных друг на друга кватаронных торов.

Н а н о к р и с т а л л и ч е с к и й т о р. Замыкание концов линейной цепочки из кватаронов друг на друга с формированием кольцевой структуры и последующая ее кристаллизация ответственны за формирование нанокристаллических торов. Очевидно, что поверхностная энергия тора должна быть меньше или равна поверхностной энергии цепочки кватаронов. Тогда радиус тора $R \le Nr/\pi$, где N — число кватаронов в цепочке, r — радиус кватарона. К примеру при $N = 8$ для кватаронов, радиусы которых близки к предельным, имеем $R \le 3$ нм.

Н а н о к р и с т а л л и ч е с к и е т р у б к и и с п и р а л и. Линейные цепочки из кватаронных кольцевых структур после кристаллизации формируют нанокристаллические трубки, толщина стенок которых соответствует диаметру предельного кватарона. Из тех же энергетических соображений следует, что замыкание цепочки из кватаронов должно происходить с образованием тора минимально возможного радиуса. В этом слу-

чае единственно возможная альтернатива для длинных цепочек — это закручивание их в спираль, последующая кристаллизация которых формирует спиральные нанокристаллы того же радиуса, что и у тора. Если в спираль закручивается цепочка из тороидальных колец, то внутри спирали должна образоваться полость соответствующего радиуса.

Нанокристаллический фрактальный агрегат. Если расположить кватарон радиусом r в начале координат прямоугольной системы и присоединить к нему шесть других по соответствующим направлениям осей, то получим ансамбль из семи кватаронов — кватаронный агрегат. Повторение указанной процедуры уже для кватаронного агрегата приводит к формированию агрегата более высокого уровня. Если в полученном после многократных итераций агрегате в сфере радиуса R с центром в начале координат содержится n кватаронов, которое определяется выражением

$$n(R) = \left(\frac{R}{r}\right)^D, \tag{8}$$

то такой агрегат представляет собой фрактал, а параметр D называется фрактальной размерностью. Для трехмерного пространства $1 \le D \le 3$ [62]. Введенная таким образом фрактальная размерность D характеризует распределение массы в пространстве. Чем больше размеры фрактального агрегата, тем меньше его плотность. В этом смысле фрактальный агрегат "борется" за пространство, тогда как кристалл — за плотнейшую упаковку вещества. Отсюда и скелетно-дендритная структура фрактального агрегата. Соответствующую структуру будет иметь агрегат и после кристаллизации образующих его кватаронов. Таков механизм формирования фрактальной структуры нанокристаллов. Однако, свойство $n(R) \sim R^D$ справедливо только в определенном масштабе размеров кватаронов и их агрегатов ($r << R$). Поэтому фракталы в мире нанокристаллов образуются редко и характерны преимущественно для агрегатов из малых кватаронов.

Наноструктуры углерода. К числу таких структур относятся фуллерены, баррелены и тубулены (нанотрубки). Выше уже было показано, что фуллерен является частным случаем однооболочечного (полого) кватарона, когда атомы располагаются только на поверхности и образуют жесткую структуру. Поскольку предельный радиус нейтрального кватарона равен 1,2 нм, то максимальный теоретически возможный радиус фуллерена не может превышать это число. Однако образование таких огромных фуллеренов маловероятно, т. к. предельные кватароны обычно имеют несколько оболочек.

В рамках кватаронной модели легко интерпретируется образование и других более сложных структур из углеродных атомов — тубуленов и барреленов. Действительно, кристаллизация всего лишь двух однооболочечных кватаронов дает бочкообразные структуры, названные барреленами и морфологически отличные от фуллереновых димеров C_{116}. Кристаллизация ряда последовательных кватаронов с оболочечной структурой приводит к формированию нанотрубок, состоящих из одной или нескольких оболочек в зависимости от числа оболочек в исходных кватаронах.

Предложенные модели формирования углеродных наночастиц снимают противоречия, связанные с невозможностью последовательного нарастания оболочек на уже сформировавшихся частицах. Форма и оболочечная структура наночастиц углерода задается еще на кватаронной (переходной) стадии их образования. Квазижидкий характер кватаронов объясняет и возможную деформированность образующихся углеродных наноструктур.

Макромолекулярные и белковые наноструктуры. Совершенно обычны сферические, волоконные, трубчатые, спиральные структуры для макромолекул и макромолекулярных биологических объектов: белков, бактерий, вирусов и т. д. [44]. Уникальные нанообразования весьма разнообразной морфологии были обнаружены для керита [76]. Все эти структуры некристаллографической формы, несмотря на всю их специфичность, также могут быть интерпретированы в терминах кватаронной самоорганизации. В частности, роль переходных структур (кватаронов) в белковых объектах играют так называемые расплавленные глобулы (*molten globule*), "мерцающие кластеры" [39] и другие изменчивые вторичные структуры на пути свертывания белко-

вой цепи к устойчивой структуре или к формированию белковых субъединиц.

Размеры белковых кластеров или субъединиц намного больше размеров предельных кватаронов неорганических веществ. Так, для сферических вирусов герпеса или бородавок человека единичные капсулы достигают радиуса 220 нм (Современная кристаллография, 1984). Как и следовало ожидать, они имеют икосаэдрическую форму. Формирующие капсулу субъединицы в семь-восемь раз меньше. Такие вирусы, будучи уложены в трехмерную упорядоченную структуру, образуют кристаллы. В вирусе табачной мозаики белковые субъединицы имеют спиральную укладку и формируют вирусные нанотрубки с наружным диаметром 17 нм [51].

Поскольку геометрический размер наноструктур зависит от параметра δ, имеющего порядок диаметра молекулы, макромолекулярные наноструктуры существенно крупнее и имеют в большинстве своем некристаллическое строение. Для их морфогенезиса важно не то, что размеры структур могут выйти за пределы наноуровня, а то, что основное свойство нанообразований, а именно чрезвычайно высокая доля вещества в поверхностном слое, в общем объеме частиц сохраняется.

Несмотря на неоднозначность выбора величины δ и сложность строения макромолекул, кватаронный подход может оказаться полезным при анализе процессов формирования скомканных глобул полимеров и кристаллизации белков. При любом разумном δ макромолекулярные структуры — это всегда наночастицы, если не в геометрическом, то в физическом смысле.

Способность к структурной самоорганизации (возникновению упорядоченных структур из хаоса) является общим свойством как неживой, так и живой материи. В этом смысле они могут рассматриваться как модели друг друга. Более того, кватаронная организация вещества — это мостик между живыми и неживыми организмами (структурами).

В заключение отметим, что обсуждаемая в последнее время проблема диагностики биоорганизмов в метеоритах [40] по чисто морфологическим признакам не может быть решена в силу фундаментальной схожести на наноуровне морфологии биогенных и абиогенных объектов [9].

Проблемы и пути развития наноминералогии. Минералогическая наука входит в третье тысячелетие с хорошо подготовленным плацдармом, ресурсами и средствами для исследовательского прорыва в почти неизвестный нам наноминеральный мир. В нем заключено трудно представляемое число в основном необычных для макромира индивидов и безбрежное многообразие минеральных видов.

Биология, давно перешагнувшая микронный порог, на своих объектах показала, что основное биоразнообразие там, за микронной границей, и микроорганизмы вечны и вездесущи. Это иллюстрируется хотя бы тем фактом, что в высшем организме, состоящем из 1014 собственных клеток, обитает 1015 микробов, без которых высшая жизнь была бы невозможна.

То же самое ожидает и минералогию: минеральное разнообразие будет прирастать наномиром, но в отличие от биологии, микронный порог наша наука еще не перешагнула, и индивиды менее 30 мкм формально даже не считаются минералами.

Однако замикронное минералогическое пространство уже захватило воображение минералогов и исследование пространственного вещества развивается с нарастающей интенсивностью. Конечно, здесь важны и информативны все направления исследований: и структурно-морфологические, конституционные и генетические, и исследования свойств, и исследования пограничных состояний — словом, исследовательская методология должна быть традиционно комплексной.

Тем не менее, можно определить направление, которое потребует наибольших усилий. Это изучение всего многообразия природных ультрадисперсных систем.

Сейчас основное внимание привлекают утилитарно интересные дисперсные системы, некоторые горные породы, руды и то, как меняются видовые отношения при переходе от макроскопических к ультрамикроскопическим уровням.

Значительное, если не кардинальное изменение представлений о структурных и функциональных особенностях минеральных индивидов обещает их исследование на надатомном и надмолекулярном уровнях. Наноструктурные элементы макроиндивидов

вместе с точечными, линейными и объемными дефектами кристаллической структуры и анатомическими элементами могут оказаться той системой разделения функций, которую выполняет система органов в биоорганизмах.

Одним из популярных направлений исследований стало и будет развиваться в будущем изучение на молекулярном и надмолекулярном уровнях поверхности минеральных индивидов.

Проникновение на наноуровень открыло новые перспективы для познания механизмов зарождения и роста кристаллов. Стала очевидной роль наноразмерных кристаллостроительных единиц, которые имеют какое-то промежуточное значение между насыщенным раствором и кристаллом, что дает пищу для конструирования новых кристаллогенетических концепций и постановки специальных экспериментов. Современная электронно-микроскопическая техника позволяет проводить прямые наблюдения процессов зарождения наночастиц, их агрегации, встраивания в растущий кристалл. Все это стимулирует новый рывок в экспериментальной минералогии, обещающий появление принципиально новой генетической информации.

Исследовательское поле в микромире сегодня безбрежно широко, но можно определить ряд проблемных путей, по которым, в первую очередь, следовало бы направить наши усилия.

Первое и самое главное — это широкомасштабное и углубленное изучение самого ультрадисперсного вещества Земли и космических тел, познание закономерностей и механизмов индивидуализации, агрегации, видообразования, их специфики, отличий от макроуровня, выяснение конституционных особенностей и свойств микро- и наноиндивидов, устойчивости и изменчивости минеральных систем, процессов минералообразования и минералоразрушения. Особо привлекательными для исследования являются самые мелкие индивиды и относительно автономные кристаллические кластеры, структурная роль которых в минеральном мире сравнима с ролью одноклеточных организмов в наномире. Предстоит выяснить особенности микроминеральных парагенезисов, ответить на вопрос, существуют ли особые микроминеральные компоненты, металлоносные коры выветривания. Наноиндивиды характерны для всех геологических объектов и их изучение может дать совершенно новую информацию о природе, истории и значении этих объектов.

Скажем, наноминеральные включения в метеоритах, как было показано У. Оттом (Ott, 1993), являются фрагментами дометеоритного минерального вещества. Наноструктуры и нанодисперсные фазы в нефтях, твердых битумах, в природных гидрогенных и биогенных системах, в почвах и т. д. порой оказываются настолько экзотичными (например, графит, алмазоподобные фазы и наноалмазы в твердых углеводородах, подвергшихся длительному и интенсивному ионизирующему облучению), что заставляют пересмотреть установившиеся представления о механизмах и условиях минералообразования и позволяют глубже понять механизмы рассеяния, миграции и концентрации минерального вещества.

Исследование природных ультрадисперсных систем инициировало создание новых наноматериалов, развитие нанотехнологий. В этом достигнут впечатляющий прогресс, и возникает противоположная задача — поиски в минеральном мире природных наноструктур, необходимых для нанотехнологий.

Что же касается наноминералогических технологий, то у нас достижения пока довольно скромные и относятся они, в основном, к извлечению ультрадисперсных минералов лишь из некоторых типов руд, в основном, благороднометалльных. Есть перспективные разработки по наносинтезу минералов, например, благородного опала. Наносинтез минералов и агрегатов, создание наноминеральных композиционных материалов, использование необычных свойств наноиндивидов, новые технологии передела ультрадисперсных руд — одно из направлений выхода наноминералогии в технологическую практику.

Успешное развитие наноминералогии, эффективность наноминералогических исследований могут быть обеспечены только созданием специальной методической и приборной базы. Неплохой арсенал современной исследовательской техники надо приспособить для изучения ультрадисперсного вещества путем ее модернизации и разработки

специализированных методик.

В первую очередь это относится к рентгеновским методам, от которых требуется, с одной стороны, резкое повышение локальности, а с другой — повышение информативности на надангстремном уровне. Важнейшими инструментами успешного изучения нанообъектов являются высокоэнергетическая просвечивающая электронная микроскопия и высокоразрешающая растровая микроскопия с возможностью микроанализа (волновые и дисперсионно-энергетические спектрометры), туннельная сканирующая микроскопия, атомно-силовая микроскопия и подобные им методы прямой визуализации нанообъектов и наноструктур. Мощным исследовательским средством остаются рентгеноструктурные методы, в частности, малоугловое рассеяние, рентгеновская рефлекционная радиография, рентгеновская микротопография и др. Целый ряд наноструктурных задач может надежно решаться спектроскопическими методами, частотные интервалы волн которых показаны на диаграмме масштабных уровней (рис. 2).

Мы уверены, что минералогия, раскрывая тайны мельчайших минеральных индивидов и минеральных структур, не только далеко раздвинет границы минерального мира, но и внесет весомый вклад в познание ультрадисперсного состояния вещества.

Заключение. В данной работе приведены результаты анализа современного состояния актуальных проблем минералогического знания — установления размерных границ минерального мира, специфики объектов микро- и наноминералогии, их морфологического и структурного разнообразия. Рассмотрены проблемы и пути развития новой области минералогической науки — наноминералогии.

Показано, что структурный наноуровень — не просто один из уровней размерности дисперсных систем, это уровень особой структурной организации вещества, его перехода в принципиально новое качество с новыми свойствами. Именно на наноуровне в полной мере происходит переход вещества из неконденсированного в конденсированное состояние. Здесь зарождается и реализуется фундаментальная его особенность — дискретность, т. е. индивидуализация, организация в относительно автономные внутренне упорядоченные функционирующие системы — индивиды. С наноуровня исходят истоки вещественных структур и структурных функций, на нем формируются физико-химические и информационные механизмы структурообразования, индивидуализации и агрегации вещества. Здесь скрыта вечная тайна абиогенеза, образования живого из неживого, создания биологических структур на небиологическом структурном субстрате.

Особое внимание было уделено процессам и механизмам образования различных форм кластерной организации вещества на наноуровне, проблемам генезиса отдельных наночастиц, их взаимодействия, формирования разнообразных твердых (кристаллических и некристаллических) материалов на их основе, которые стали в последние годы весьма перспективными и приобрели междисциплинарный характер. Значительная роль в их решении принадлежит кватаронной концепции. Прежде всего потому, что именно в рамках этой концепции разрешаются базовые вопросы генезиса протоминеральных частиц — "минеральных эмбрионов", устанавливаются минимальные размерные границы минеральных индивидов, предсказываются их основные структурно-морфологические и химические свойства.

Под воздействием новых идей кластерной самоорганизации вещества перестраиваются современные представления об образовании и росте кристаллов, о методах выращивания кристаллов, о структуре и свойствах малых кластерных форм вещества, наноструктурированных материалах.

Развитие кватаронной концепции, расширение областей ее применения и использование для интерпретации форм существования и переноса вещества в минерало- и рудообразующих процессах, кристаллохимических закономерностей строения минералов, надмолекулярной организации твердых некристаллических веществ, в разработке новых технологий извлечения минералов — актуальные задачи наноминералогических исследований на ближайшую перспективу.

Серьезные проблемы возникают в связи с необходимостью изучения физико-химических и структурно-морфологических свойств отдельных наночастиц. Особенно это относится к таким малоисследованным объектам как кватароны, исследование которых существующими методами практически невозможно. Здесь необходимы принципиаль-

но новые подходы, подобные тем, что реализованы А. Зивейлом для изучения динамики образования небольших молекул из отдельных атомов.

Весьма важны в прикладном отношении проблемы, связанные с синтезом наночастиц, изучением кристаллизации в наносистемах и получением нанокристаллических материалов. Требуется, чтобы нанокристаллы, составляющие материал, имели заданное распределение по размерам, определенную форму, ориентацию и состав. Поскольку структурно-текстурные особенности нанокристаллических материалов программируются на стадии нанофазной кристаллизации, необходимо разработать приемы и методы управления процессами кристаллизации, взаимодействия и агрегации наночастиц. В ближайшие годы должны быть сформулированы принципы создания новых классов наноструктурированных материалов, в том числе на минеральной основе.

Исследовательский прорыв в минеральный наномир открывает широчайший простор для поисков и открытий. В этом мире нас ждет много неожиданного.

Работа выполнена при частичной поддержке Президента РФ (грант НШ – 2250.2003.5) и РФФИ (проекты 02-05-64688 и 02-05-65019).

1. *Алесковский В. Б.* Химия твердых веществ. — М.: Высш. шк., 1978. — 256 с.
2. *Алесковский В. Б.* Курс химии надмолекулярных соединений. — Л., 1990.
3. *Асхабов А. М.* От кластерного механизма роста кристаллов к кластерным материалам // Вестн. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. — 1997. — № 12. — С. 3–5.
4. *Асхабов А. М.* Кватаронное обобщение теории фазовых переходов // История и философия минералогии: Материалы II Междунар. минерал. семинара. — Сыктывкар, 1999. — С. 13.
5. *Асхабов А. М.* Кватаронный синтез теорий роста кристаллов // Минералогическое общество и минералогическая наука на пороге XXI века: Материалы конф. — СПб, 1999. — С. 275–276.
6. *Асхабов А. М.* Кватарон-кластерный механизм роста кристаллов // Сыктывкар. минерал. сб. № 28. — Сыктывкар, 1999. — С. 5–17. — (Тр. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН; Вып. 101).
7. *Асхабов А. М.* Геометрическая интерпретация предкристаллизационных кластеров "скрытой" фазы (кватаронов) // Урал. минерал. сб. — Миасс, 1999. — С. 22–26.
8. *Асхабов А. М.* Кватаронный механизм образования фуллеренов // Докл. РАН. — 2000. — **374**, № 3. — С. 359–361.
9. *Асхабов А. М.* Кватаронная природа морфологической схожести биогенных и абиогенных наноструктур // Минералогия и жизнь: биоминеральные гомологи. — Сыктывкар, 2000. — С. 12–14.
10. *Асхабов А. М.* Новые формы структурной организации вещества на наноуровне и их роль в формировании конденсированного состояния вещества // Петрография на рубеже XXI века. Итоги и перспективы. — Сыктывкар, 2000. — С. 13–14.
11. *Асхабов А. М.* Кватароны как кластеры — предшественники фуллеренов // Вестн. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. — 2000. — № 6. — С. 2–3.
12. *Асхабов А. М.* Кватаронная концепция в кристаллографии, минералогии и смежных науках // Там же. — 2002. — № 6.
13. *Асхабов А. М., Галиулин Р. В.* Кватаронный механизм образования и роста кристаллов // Докл. РАН. — 1998. — **363**, № 4. — С. 513–514.
14. *Асхабов А. М., Рязанов М. А.* К теории зарождения новой фазы в процессах конденсации и кристаллизации // Сыктывкар. минерал. сб. № 26. — Сыктывкар, 1997. — С. 31–35. — (Тр. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН; Вып. 93).
15. *Асхабов А. М., Рязанов М. А.* Кластеры "скрытой" фазы (кватароны) и зародышеобразование // Докл. РАН. — 1998. — **362**, № 5. — С. 630–633.
16. *Асхабов А. М., Остащенко Б. А.* Кристалл-кластеритовая структура самородного золота // Вестн. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. — 1998. — № 6. — С. 16.
17. *Асхабов А. М., Остащенко Б. А., Шереметьев И. А.* Соотношение аморфной и кристаллической фаз в самородном золоте // Материалы III регион. совещ. "Минералогия Урала". — Миасс, 1998. — С. 17–18.
18. *Асхабов А. М., Юшкин Н. П.* Кватаронный механизм генезиса наноструктур // Микро- и нанодисперсные структуры минерального вещества. — Сыктывкар: Геопринт, 1999. — С. 13–28.
19. *Асхабов А. М., Юшкин Н. П.* Кватаронный механизм генезиса некристаллографических форм наноструктур // Докл. РАН. — 1999. — **368**, № 1. — С. 84–86.
20. *Булах А. Г.* Микромир минералов: границы, объекты, явления // Зап. ВМО. — 1998. — № 5. — С. 124–134.
21. *Галиулин Р. В.* Кристаллографическая геометрия. — М.: Наука, 1984. — 135 с.
22. *Гамарник М. Я.* Размерный эффект в кварце // Докл. АН УССР. — 1982. — № 4. — С. 68.
23. *Гамянин Г. Н., Жданов Ю. Я.* Сфероидальное минералообразование — составная часть эндогенных процессов // Минералогическое общество и минералогическая наука на пороге XXI века: Тез. докл. к IX съезду МО при РАН, посвященному 275-летию РАН. — СПб, 1999. — С. 219–220.
24. *Григорьев Д. П.* Онтогения минералов. — Львов: Изд-во ЛГУ, 1961. — 284 с.
25. *Дмитриенко В. Е., Астафьев С. Б., Клеман М. К.* // Тез. XI Нац. конф. по росту кристаллов. — М., 2000. — С. 36.
26. *Зайденберг А. З., Ковалевский В. В., Рожкова Н. Н., Туполев А. Г.* О фуллереноподобных структурах шунгитового углерода // ЖФХ. — 1996. — **70**, № 1. — С. 107–110.

27. *Ивановский А. Л.* Квантовая химия в материаловедении. Нанотабулярные формы вещества. — Екатеринбург: УрО РАН, 1999. — 176 с.
28. *Ковалевский В. В.* Электроннографическое исследование шунгитов: Дис. канд. … физ.-мат. наук. — М.: ИКАН СССР, 1986.
29. *Ковалевский В. В.* Структура шунгитового углерода // Журн. неорган. химии. — 1994. — **39**, № 1. — С. 31–35.
30. *Конеев Р. И., Кушмурадов О. К., Туресебеков А. Х.* Микроминералогия — предмет, методы, применение. — Ташкент: "Университет", 1994. — 90 с.
31. *Конеев Р. И., Туресебеков А. Х., Кушмурадов О. К.* Микроминералогия — от микроминералогии к наноминералогии // Минералогическое общество и минералогическая наука на пороге XXI века: Тез. докл. к IX съезду МО при РАН, посвященному 275-летию РАН. — СПб, 1999. — С. 24.
32. *Микро-* и нанодисперсные структуры минерального вещества / Отв. ред. Н. П. Юшкин, А. М. Асхабов, О. Б. Котова и др. — Сыктывкар: Геопринт, 1999. — 216 с.
33. *Новгородова М. И.* Фрагменты фуллереновых структур в пластически деформированном графите // Докл. РАН. — 1999. — **367**, № 2. — С. 241–243.
34. *Новгородова М. И.* Что же такое фуллерены и фуллериты в мире минералов // Геохимия. — 1999. — № 9. — С. 1000–1008.
35. *Остащенко Б. А.* Минералы в природных гелях базальтов Тимана. — Сыктывкар, 1985. — 30 с. (Сер. препр. "Науч. докл." / АН СССР, Коми фил.; Вып. 140).
36. *Поваренных М. Ю.* Значение понятия "поверхность" при рассмотрении основного объекта минералогии // Теория минералогии. — Л.: Наука, 1988. — С. 20–22.
37. *Поваренных М. Ю.* Фуллерены как протоминералы // Зап. ВМО. — 1996. — № 5. — С. 17–103.
38. *Поваренных М. Ю.* Микро- и наноминералогия. Шаги на пути к протоминералу // Минералогическое общество и минералогическая наука на пороге XXI века: Тез. докл. к IX съезду МО при РАН, посвященному 275-летию РАН. — СПб, 1999. — С. 24.
39. *Проблема* белка / Е. М. Попов, В. В. Демин, Е. Д. Шибанова и др. — М.: Наука, 1996. — 480 с.
40. *Розанов А. Ю.* // Наука в России. — 1998. — № 6. — С. 25–29.
41. *Седлецкий И. Д.* Коллоидно-дисперсная минералогия. — М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1945. — 14 с.
42. *Смирнов Б. М.* Кластеры с плотной упаковкой и заполненными оболочками // УФН. — 1993. — **163**, № 10. — С. 29–56.
43. *Смирнов В. М.* Химия наноструктур. Синтез, строение, свойства. — СПб: Изд-во СПбГУ, 1996. — 108 с.
44. *Современная* кристаллография. Т. 2. Структура кристаллов / Б. К. Вайнштейн, В. М. Фридкин, Л. М. Инденбом и др. — М.: Наука, 1979. — 354 с.
45. *Солодкевич В. В., Шафрановский Г. И., Кириков А. Д. и др.* Фуллерены в природе: прогноз, проблемы образования и полигенеза // Зап. ВМО. — 1999. — № 5. — С. 102–111.
46. *Таусон В. Л., Абрамович М. Г.* Размерные дефекты в минералах // 27 Междунар. геол. конгр., Москва, 4–14 авг. 1984: Тез. докл. Секц. 10–11. — М., 1984. — С. 185–187.
47. *Ультрадисперсное* состояние минерального вещества / Н. П. Юшкин, А. М. Асхабов, М. И. Самойлович и др. — Сыктывкар: Геопринт, 2000. — 232 с.
48. *Фекличев В. Г.* К вопросу о "микроминералогии" // Минеральные микровключения. — М.: Наука, 1965. — С. 17–20.
49. *Ферсман А. Е.* Кристаллы-гиганты и монолиты-гиганты // Природа. — 1926. — № 3/4. — С. 86–88.
50. *Ферсман А. Е.* Занимательная минералогия. — Л.: Время, 1928. — 318 с.
51. *Франклин Р., Клуг А., Холмс К.* Изучение структуры и морфологии вируса табачной мозаики методом рентгеноструктурного анализа. — М.: Изд-во иностр. лит., 1958. — С. 47–63.
52. *Чесноков Б. В.* Зависимость формы от размеров объектов // Минералы месторождений Южного и Среднего Урала. — Свердловск, 1985. — С. 112–115.
53. *Юшкин Н. П.* Теория микроблочного роста кристаллов в природных гетерогенных растворах. — Сыктывкар, 1971. — (Сер. "Научн. докл."; Вып. 1 / Коми фил. АН СССР).
54. *Юшкин Н. П.* Глобулярная надмолекулярная структура шунгита: данные растровой туннельной микроскопии // Докл. РАН. — 1994. — **337**, № 6. — С. 800–803.
55. *Юшкин Н. П.* Биоминеральные воздействия: от биоминералогии до витаминералогии // Минерал. сб. № 26, Сыктывкар. — 1997. — С. 5–30. — (Тр. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН; Вып. 93).
56. *Юшкин Н. П.* Биоминеральные гомологи // Минералогическое общество и минералогическая наука на пороге XXI века: Тез. докл. к IX съезду МО при РАН, посвященному 275-летию РАН. — СПб, 1999. — С. 5.
57. *Юшкин Н. П.* Наноминералогия: Объекты, функции, перспективы // Там же. — С. 20.
58. *Юшкин Н. П., Гордиенко В. В., Ковалева О. В. и др.* Твердые углеводороды с самородными металлами из пегматита Гласбергем, Швеция // Зап. ВМО. — 2000. — № 5. — С. 1–12.
59. *Askhabov A. M.* The cluster (quataron) concept of crystal growth. — Cleveland, 2000. — 26 p.
60. *Bancroft P., Lusk J-M.* Osmium isotopes as petrogenetic and geological tracers // Earth and Planet. Sci. Lett. — 1980. — **48**. — P. 148–154.
61. *Cittioglu N., Bjorklung M., Kajander E. O.* Stone formation and calcification by nanobacteria in human body // SPIE. — 1998. — **3441**. — P. 105–111.
62. *Feder J.* Fractals. — Plenum Press, 1988. — 258 p.
63. *Frondel C.* The size of crystals // Amer. Miner. — 1935. — **20**. — P. 469–473.
64. *Heinz B.* Carbon frameworks as scaffolding for self-assembly to bioorganic structures // SPIE. — 1999. — **3755**, No 96. — 1204 p.
65. *Hubert H., Devouard B., Laurence A. J. et al.* Icosahedral packing of B_{12} icocahedra in boron suboxid (B_6O) // Nature. — 1998. — **391**. — P. 376–379.
66. *Kajander E. O., Bjorkiund M., Cijtciogla N.* Mineralization by nanobacteria // SPIE. — 1998. — **3441**. — P. 86–94.
67. *Koruqa D., Hameroff S., Withers J. et al.* Fullerene C_{60}. — Amsterdam: Elsevier, 1993. — 381 p.

68. *Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C. et al.* C_{60} buckminsterfullerene // Nature. — 1985. — **318**. — P. 162–163.
69. *Microbial* mats in Japan // Microbial mineralization / Ed. K. Tazaki. — Kakuma Kanazawa (Japan): Kanazawa Univ. — 1997. — 92 p.
70. *Nanomaterials*: Synthesis, Properties and Applications / Ed. A. S. Edelstein, R. S. Cammarata. — Bristol: Inst. of Phys. Publ., 1996.
71. *Palache C.* The largest crystals // Amer. Miner. — 1923. — **17**. — P. 342–363.
72. *Reiss H., Frish H. L., Hefland E., Lebowitz J. L.* Aspects of the statistical thermodinamic of real fluids // J. Chem Phys. — 1960. — **32**, No 1. — P. 119–124.
73. *Rickwood P. C.* The largest crystals // Amer. Miner. — 1981. — **66**, No 9/10. — P. 885–907.
74. *Rolff Paulo A. M. A.* Crystals gigantes de quartos // Rev. Esc. Minas. — 1975. — **32**, No 4. — P. 21–23.
75. *The* Fullerens / Ed. H. W. Kroto, D. R. M. Walton. — Oxford: Pergamon Press, 1993.
76. *Yushkin N. P.* Natural polymer crystals of hydrocarbons as models of prebiological organisms // J. Cryst. Growth. — 1996. — **167**, No 1/2. — P. 237–247.
77. *Zewial A. N.* Femtochemistry: Atomic-Scale Dunamics of the Chemical Band // J. Phys. Chem. — 2000. — **4**, No 1.

Ин-т геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
Киев. нац. ун-т им. Тараса Шевченко, Киев

Поступила 04.08.2003

РЕЗЮМЕ. Висвітлено загальні питання, пов'язані з напрацюванням наукових засад наномінералогії. Акцентовано увагу на дискретність мінерального світу, розмір мінеральних індивідів, розмаїтті наномінеральних об'єктів і їх властивості генезис некристалографічних форм наноструктур, проблеми та шляхи розвитку наномінералогії.

SUMMARY. General problems connected with developments of scientific principles of nanomineralogy are stated. Attention is accentuated on discreteness of the mineral world, dimensions of mineral individes, diversity of nanomineral objects and their properties, genesis of noncrystallographic fours of nanostructures, problems and ways of nanomineralogy development.

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ
MINERALOGICAL JOURNAL
(UKRAINE)

УДК 549. 211 (571. 56)

Н. Н. Зинчук, В. И. Коптиль, В. Н. Квасница

Особенности мелких алмазов из кимберлитов и россыпей Сибирской платформы (Якутия)

Приведена характеристика мелких алмазов (классы крупности — −1... +0,5 мм, реже — −0,5... +0,2) из 54 коренных тел большинства известных кимберлитовых полей и из 57 разновозрастных россыпей почти всех алмазоносных районов Якутии. Установлены особенности сохранности микрокристаллов алмаза, их морфологии, окраски и видимой фотолюминесценции. Показано распределение микрокристаллов алмаза по разновидностям, согласно классификации Ю. Л. Орлова, по содержанию и составу минеральных включений. Сделан вывод о соответствии микро- и макрокристаллов алмаза для большинства коренных тел и принадлежности их к единой алмазной популяции в пределах конкретного кимберлитового тела. Показано, что микрокристаллы алмаза из двух основных алмазоносных субпровинций Якутии (Центрально-Сибирской и Лено-Анабарской) отражают главные особенности макрокристаллов из тех же субпровинций.

Введение. Необходимость детального и комплексного изучения микрокристаллов алмаза размером менее 1 мм из кимберлитов и других источников вызвана несколькими основными причинами. 1. Кимберлиты и лампроиты характеризуются высоким содержанием алмазов рассматриваемого класса крупности. Например, в изученных кимберлитовых телах Якутии содержание микрокристаллов алмаза составляет 70–90 % от общего количества извлеченных алмазов (по массе — от 10 до 40 %). Содержание алмазов этого класса в отдельных россыпях Якутии — от 5 до 50 %, а по массе — от долей процента до 20 от общей массы всех алмазов, т. е. в кимберлитовых телах Якутии макрокристаллы алмаза являются "аномальными" образованиями на общем микрокристальном алмазном фоне. 2. Так как в ряде кимберлитовых тел наблюдается некоторое различие между микро- и макрокристаллами алмаза, то возникает вопрос о кристаллизации первых в иных среде и времени, в том числе о росте микрокристаллов алмаза непосредственно перед попаданием в кимберлитовую магму или даже в самой кимберлитовой магме [3, 4, 23, 25 и др.]. Таким образом, подвергается сомнению оценочное и поисковое значение микрокристаллов алмаза. 3. Установлены алмазоносные провинции, субпровинции или районы мелких россыпных алмазов (Украина, Урал, Западная Сибирь...) [15, 17, 20, 24], происхождение которых не выяснено до сих пор. Существует множество гипотез о генезисе микрокристаллов а лмаза из метаморфических пород [16, 19]. 4. Микрокристаллы алмаза являются ценным сырьем для высоких технологий, однако их физические параметры почти не исследованы. 5. Достоверные сведения об особенностях микрокристаллов алмаза из месторождений Якутии, где добывается основное по массе (99,7 %) и по стоимости (свыше 96) количество всех российских алмазов, отсутствовали.

Объект исследования. Комплексному минералогическому исследованию были подвергнуты коллекции микрокристаллов алмаза из 54 кимберлитовых тел Якутии разного возраста и уровня алмазоносности: Среднемархинский алмазоносный район, Накынское кимберлитовое поле (2 трубки); Далдыно-Алакитский район, Алакит-Мархинское поле (11 трубок) и Далдынское поле (22 трубки); Верхнемунский район, Верхнемунское поле (5 трубок); Приленский район, Верхнемоторчунское поле (2 трубки); Нижнеоленекский район, Куойкское поле (1 трубка); Среднеоленекский район, Омонос-Укукитское поле (4 трубки) и Чомурдахское поле (1 тело); Анабарский район, Куранахское поле (4 трубки) и Усть-Маятское поле (2 трубки). Обработаны данные по 24116 микро-

© Н. Н. Зинчук, В. И. Коптиль, В. Н. Квасница, 2003

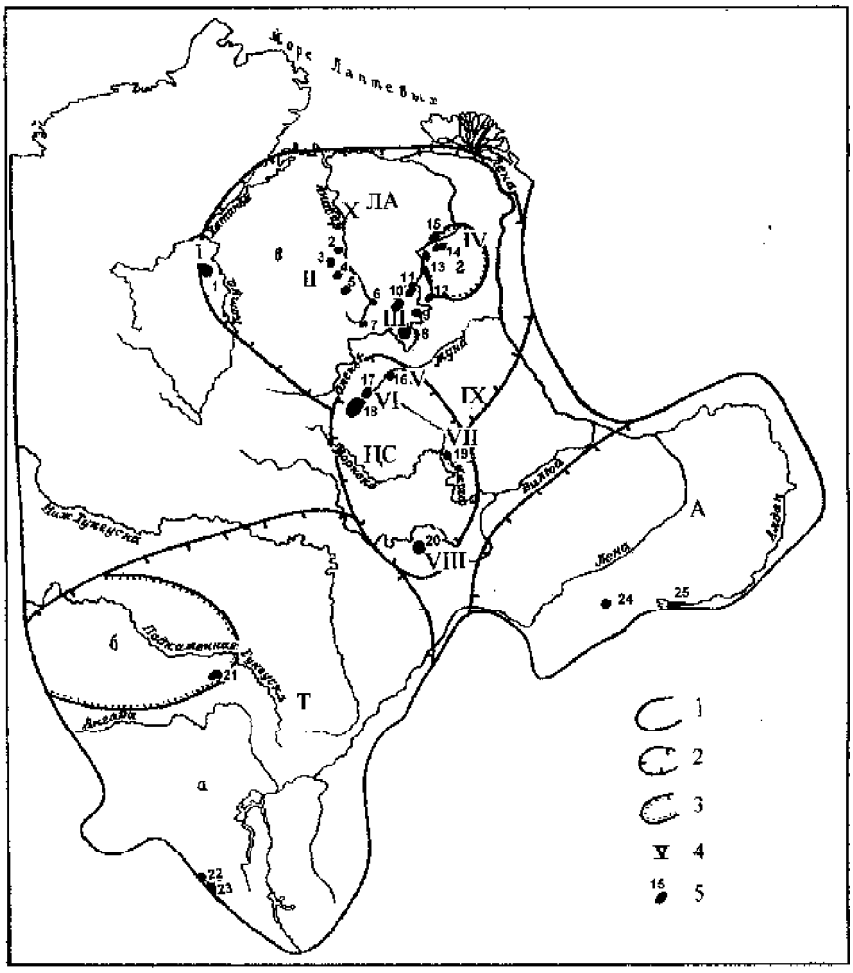


Рис. 1. Схема районирования Сибирской алмазоносной провинции: *1–3* — границы алмазоносных регионов: *1* — Сибирской провинции, *2* — субпровинций (*ЦС* — Центрально-Сибирской, *ЛА* — Лено-Анабарской, *Т* — Тунгусской, *А* — Алданской); *3* — областей (*а* — Южно-Тунгусской, *б* — Байкитской, *в* — Анабаро-Оленекской, *г* — Кютюнгдинской); *4* — алмазоносные районы (*I* — Котуй-Меймечинский, *II* — Куонапский, *III* — Среднеоленекский, *IV* — Нижнеоленекский, *V* — Верхнемунский, *VI* — Далдыно-Алакитский, *VII* — Среднемархинский, *VIII* — Малоботуобинский; *IX* — Моркокинский, *X* — Анабарский); *5* — кимберлитовые поля (*цифры на рисунке*: *1* — Котуй-Меймечинское, *2* — Орто-Ыаргинское, *3* — Стародеченское, *4* — Ары-Мастахское, *5* — Дьюкенское, *6* — Лучаканское, *7* — Куранахское, *8* — Чомурдахское, *9* — Огонер-Юряхское, *10* — Западно-Укукитское, *11* — Восточно-Укукитское, *12* — Верхнемоторчунское, *13* — Мерчимденское, *14* — Верхнемолодинское, *15* — Куойкское, *16* — Верхнемунское, *17* — Далдынское, *18* — Алакит-Мархинское, *19* — Накынское, *20* — Мирнинское, *21* — Чадобецкое, *22*, *23* — Ингашинское, *24* — Верхнеалданское, *25* — Ингилийское)

кристаллам алмаза из 10 кимберлитовых полей со значительными вариациями уровня алмазоносности (данные о микрокристаллах алмаза из высокоалмазоносных тел в таблицах выделены). Также изучены представительные коллекции микрокристаллов алмаза (всего 7208 микрокристаллов) из 57 разновозрастных россыпей Якутии с разным уровнем алмазоносности): Малоботуобинский район (20 россыпей); Муно-Тюнгское поле (2 россыпи); Приленский район: Верхнеприленское поле (2 россыпи), Молодо-Далдынское поле (11 россыпей), Кютюнгдинское поле (1 россыпь), Нижнеприленское поле (2 россыпи); Приморский район (1 россыпь); Нижнеоленекский район (4 россыпи); Среднеоленекский район (5 россыпей); Анабарский район, Эбеляхское поле (9 россыпей). Хотя перечисленные кимберлитовые поля и россыпи охватывают почти всю территорию Якутии, они сосредоточены в ее двух основных алмазоносных субпровинциях — Центрально-Сибирской и Лено-Анабарской (рис. 1, 2).

Следует отметить, что количество изученных алмазов по ряду объектов — невелико, особенно по некоторым россыпям, где мелкий класс составляет незначительное коли-

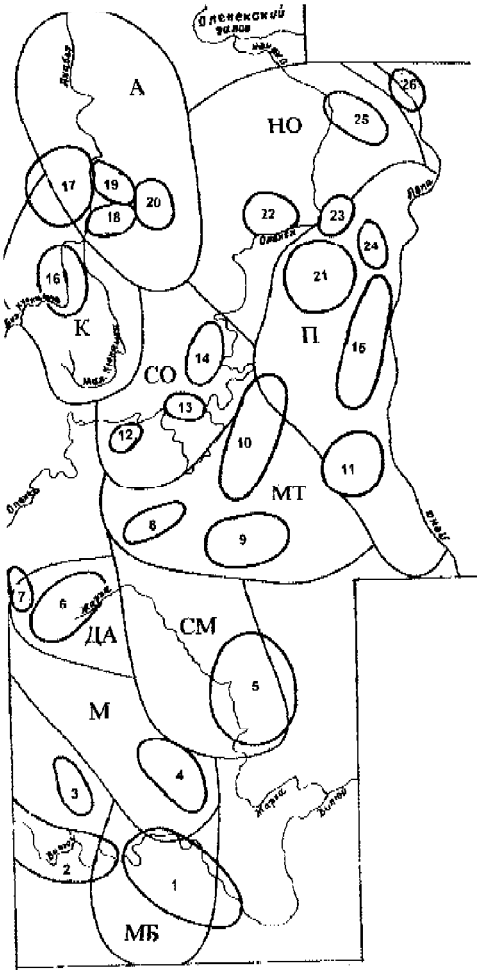


Рис. 2. Схема районирования Центрально-Сибирской и Лено-Анабарской субпровинций. *Тонкие линии* — границы алмазоносных районов (*МБ* — Малоботуобинский, *М* — Моркокинский, *СМ* — Среднемархинский, *ДА* — Далдыно-Алакитский, *МТ* — Муно-Тюнгский, *СО* — Среднеоленекский, *К* — Куонапский, *А* — Анабарский, *П* — Приленский, *НО* — Нижнеоленекский); *толстые линии* — границы полей россыпной алмазоносности (*1* — Ботуобинско-Вилюйское, *2* — Верхневилюйское, *3* — Аламджахское, *4* — Ыгыаттинское, *5* — Среднемархинское, *6* — Верхнемархинское, *7* — Алакитское, *8* — Верхнемунское, *9* — Верхнетюнгское, *10* — Средне-Мунское, *11* — Верхнеприленское, *12* — Силигирское, *13* — Сопкинское, *14* — Омонос-Укукитское, *15* — Среднеприленское, *16* — Куонапское, *17* — Анабаро-Попигайское, *18* — Нижнеэбеляхское, *19* — Маят-Уджинское, *20* — Верхнеуджинское, *21* — Молодо-Далдынское, *22* — Беенчиме-Куойкское, *23* — Кютюнгдинское, *24* — Нижнеприленское, *25* — Келимерское, *26* — Нижнеленское)

чество от всех извлеченных кристаллов. Микрокристаллы алмаза размером –1… +0,5 мм извлечены с помощью рентгеновского просмотра и жирового процесса, более мелкие кристаллы — методом флотации, а микрокристаллы класса крупности –0,5… +0,2 мм из кимберлитов Накынского поля (трубки Ботуобинская и Нюрбинская) извлечены методом химического растворения отдельных проб керна массой 5–10 кг.

Ранее в работах З. В. Бартошинского, других исследователей и в наших публикациях [1, 7, 8, 10, 12, 13] при изучении кристаллов алмаза из коренных источников Якутии без учета связи их особенностей и крупности многократно отмечалось, что в каждом алмазоносном теле кристаллы алмаза имеют свои характерные признаки. Вместе с тем, в пределах одного кимберлитового поля алмазы имеют много общих черт, тогда как различия между ними из разных кимберлитовых полей могут быть значительными. Это справедливо и для россыпных алмазов [9, 11, 18]. В пределах алмазоносных районов и полей различия особенностей алмазов из россыпей часто менее значимые, чем для алмазов из разных полей и районов.

Нами проведен минералогический анализ микрокристаллов алмаза Якутии согласно классической схеме их описания, а именно: степень сохранности кристаллов, габитусные типы и разновидности, окраска, минеральные включения и видимая фотолюминесценция.

Микрокристаллы алмаза из кимберлитовых тел. *Сохранность микрокристаллов алмаза* определяется наличием на алмазах механических и так называемых протомагматических сколов и отражает нарушение целостности микрокристаллов как в их ростовой, так и послеростовой истории. Анализ приведенных данных (табл. 1) показывает, что вариации целостности микрокристаллов алмаза из разных кимберлитовых полей

Таблица 1. **Сохранность мелких кристаллов алмаза из кимберлитовых тел Сибирской платформы (Якутия), %**

П р и м е ч а н и е. Здесь и в табл. 2–5 звездочкой обозначены кристаллы из высокоалмазоносных тел.

Таблица 2. **Габитусные типы и разновидности (по классификации Ю. Л. Орлова) мелких кристаллов алмаза из кимберлитовых тел Сибирской платформы (Якутия), %**

П р и м е ч а н и е. Разновидность I (О — октаэдры, П — переходные формы, Р — ламинарные ромбододекаэдры, $Д_1$ — додекаэдроиды скрытослоистые, $Д_2$ — додекаэдроиды с шагренью и полосами пластической деформации, К — кубоиды, Я — янусы). Б/т — без определения морфологического типа и разновидности.

Таблица 3. **Окраска мелких кристаллов алмаза из кимберлитовых тел Сибирской платформы (Якутия), %**

Таблица 4. **Содержание минеральных включений в мелких кристаллах алмаза из кимберлитовых тел Сибирской платформы (Якутия), %**

(трубок) значительны.

Обращает на себя внимание очень низкая степень сохранности микрокристаллов алмаза Накынского поля, к тому же микрокристаллы класса –0,5… +0,2 мм имеют худшую сохранность, чем микрокристаллы размером –1… +0,5 мм. Многие алмазы из кимберлитов этого поля преимущественно без трещин, на кристаллах преобладают протомагматические сколы, извлечено множество обломков, что может свидетельствовать об их сложной ростовой жизни и повышенной степени эксплозии в процессе формирования кимберлитовых тел. Еще более низкая степень сохранности микрокристаллов алмаза Куойкского поля (трубка Дьянга): резко преобладают обломки с коррозионными кавернозными сколами. Также плохую сохранность имеют микрокристаллы алмаза размером –0,5… +0,2 мм Усть-Маятского поля (трубки Гренада и Надежда). Однако достоверность находок микрокристаллов алмаза в кимберлитах указанных тел подвергается сомнению. В корах выветривания этих трубок (до глубины 170 м) присутствуют микрокристаллы алмаза класса –1… +0,5 мм, аналогичные таковым из россыпей Эбеляхской площади, с признаками ожелезнения и механического износа.

Степень сохранности микрокристаллов алмаза из других кимберлитовых полей, в основном, высокая — на долю целых и в незначительной степени поврежденных кристаллов часто приходится свыше половины от общего количества извлеченных алмазов. Во многих случаях еще более высокой является целостность микрокристаллов алмаза размером –0,5… +0,2 мм, особенно из кимберлитовых тел с низкой алмазоносностью (Алакит-Мархинское, Омонос-Укукитское поля). Существенного различия между степенью сохранности микрокристаллов алмаза из кимберлитовых полей Центрально-Сибирской и Лено-Анабарской субпровинций не наблюдается.

Габитусные типы и разновидности микрокристаллов алмаза (по классификации Ю. Л. Орлова [21]). Октаэдр, переходная форма {111} +{110}, ромбододекаэдр и додекаэдроид являются доминирующими формами на микрокристаллах алмаза из кимберлитовых тел Якутии (табл. 2). Характерно, что среди микрокристаллов алмаза из богатых алмазоносных тел Накынского, Алакит-Мархинского и Далдынского полей содержание додекаэдроидов низкое, тогда как среди алмазов из бедных кимберлитовых тел последних двух полей содержание додекаэдроидов резко возрастает. Это явление хорошо заметно как на алмазах класса –1… +0,5 мм, так и на более мелких кристаллах. Значительный процент округлых форм алмаза наблюдается среди микрокристаллов из кимберлитовых полей Верхнемунского поля и всех полей Лено-Анабарской субпровинции. Вместе с тем, среди микрокристаллов алмаза класса –0,5… +0,2 мм содержание додекаэдроидов низкое.

Первая разновидность алмаза резко преобладает, составляя от 90 (реже от 80) до 100 % извлеченных алмазов из кимберлитовых тел Якутии (табл. 2). Другие разновидности составляют лишь первые единицы процентов, редко превышая десятки процентов. Из них наиболее распространены III, IV и VIII разновидности, реже встречаются микрокристаллы II и IX разновидностей. Наиболее полно набор перечисленных выше разновидностей алмаза представлен в кимберлитах Алакит-Мархинского, Далдынского и Верхнемунского полей.

Окраска микрокристаллов алмаза. Количество окрашенных алмазов среди микрокристаллов из кимберлитовых тел Якутии изменяется от 4,5 до 45 % (табл. 3). Больше всего окрашенных микрокристаллов содержится в кимберлитовых телах Центрально-Сибирской субпровинции Якутии, особенно в кимберлитах Алакит-Мархинского и Далдынского полей. Это обусловлено тем, что окрашенные алмазы часто принадлежат к II, III, IV, VIII и IX разновидностям, которых относительно много в кимберлитах этих полей. Сквозной и наиболее характерной для микрокристаллов алмаза Якутии является лилово-коричневая окраска, вызванная пластическими деформациями алмазов разновидности I. Иная окраска также тесно связана с определенными разновидностями и габитусными типами микрокристаллов. Так, в некоторых кимберлитовых телах Далдынского поля заметное количество составляют серые кристаллические сростки разновидности VIII; в трубках Айхал, Юбилейная и кимберлитовом теле Отторженец Алакит-Мархинского поля значительное количество алмазов желтой, оранжевой, желто-зеленой и зеленой окраски, представленных кристаллами разновидностей II и IV; в ким-

Таблица 5. **Фотолюминесценция мелких кристаллов алмаза из кимберлитовых тел Сибирской платформы (Якутия), %**

Таблица 6. **Сохранность мелких кристаллов алмаза из россыпей Сибирской платформы (Якутия), %**

Таблица 7. **Габитусные типы и разновидности (по классификации Ю. Л. Орлова) мелких кристаллов алмаза из россыпей Сибирской платформы (Якутия), %**

берлитах Накынского поля — высокое содержание желтых кристаллов с оболочкой разновидности IV.

Минеральные включения в микрокристаллах алмаза. От 1/5 до 4/5 микрокристаллов алмаза из кимберлитовых тел Якутии содержат видимые минеральные включения (табл. 4). Среди них встречаются эпигенетические включения графита, часто в ассоциации с сульфидами. Содержание сингенетических включений низкое, обычно они представлены минералами ультраосновной ассоциации (оливин, хромит). В микрокристаллах алмаза из кимберлитов трубки Аэрогеологическая Верхне-Моторчунского поля установлено аномально высокое содержание оливина. Включения минералов эклогитовой ассоциации (гранат оранжевый, омфацит) фиксируются значительно реже. Вместе с тем, в микрокристаллах алмаза из отдельных кимберлитовых тел содержание минералов-включений этой ассоциации довольно высокое (трубка Дьянга Куойкского поля, дайка 21/79 Чомурдахского поля, трубка Комсомольская Алакит-Мархинского поля, трубки Ботуобинская и Нюрбинская Накынского поля).

Фотолюминесценция микрокристаллов алмаза. Доминирующими являются желтый, желто-зеленый, сине-голубой и розово-сиреневый цвета фотолюминесценции (табл. 5). Они свидетельствуют об обычных наборах центров фотолюминесценции в этих алмазах, характерных для мантийного алмаза (*S*1, *H*3, *H*4, *N*3 и др.). Однако, если алмазы из кимберлитов Алакит-Мархинского, Далдынского и Верхнемунского полей имеют относительно близкие фотолюминесцентные показатели с достаточно высокими значениями для всех цветов, то половина алмазов из кимберлитов Накынского поля характеризуется розово-сиреневым, а алмазы из кимберлитов Верхнемоторчунского поля — преимущественно оранжевым и желто-зеленым свечением. Сине-голубой цвет фотолюминесценции преобладает в кристаллах из кимберлитов Омонос-Укукитского и Чомурдахского полей. Можно говорить, что вариации палитры фотолюминесценции в какой-то мере отражают вариации габитусных типов и разновидностей микрокристаллов алмаза из кимберлитов Якутии.

Микрокристаллы алмаза из рос-

Таблица 8. **Окраска мелких кристаллов алмаза из россыпей Сибирской платформы (Якутия), %**

сыпей. *Сохранность микрокристаллов алмаза*. Казалось бы, транспортировка алмаза от коренного источника к россыпи должна существенно увеличить содержание сильно поврежденных микрокристаллов. Однако такая тенденция четко прослеживается лишь в россыпях отдельных алмазоносных районов и полей: Малоботуобинского, Кютюнгдинского и Эбеляхского (табл. 6). Среди микрокристаллов из россыпей Верхнеприленского, Муно-Тюнгского и Молодо-Далдынского полей больше целых алмазов. Преимущественно степень сохранности микрокристаллов алмаза определена их эндогенной историей.

Габитусные типы и разновидности микрокристаллов алмаза (по классификации Ю. Л. Орлова). Среди изученных микрокристаллов алмаза из россыпей Якутии доминируют округлые формы (табл. 7). Исключение составляют лишь алмазы из россыпей Малоботуобинского района, среди которых преобладают октаэдры, переходные формы и ромбододекаэдры. То есть, как и для макрокристаллов, соотношение между октаэдрами, переходными формами и ромбододекаэдрами, с одной стороны, и додекаэдроидами, с другой, среди микрокристаллов алмаза из россыпей и кимберлитовых тел Центрально-Сибирской и Лено-Анабарской субпровинций соблюдается. Для микрокристаллов алмаза последней субпровинции характерно значительное содержание алмазов разновидностей II, III, IV и VIII. Кроме того, в россыпях севера Якутии появляются в большом количестве алмазы разновидностей V и VII, неизвестные в кимберлитах Сибирской платформы. В россыпях некоторых районов (Анабарский, Нижнеоленекский) разнообразие алмазов увеличивается за счет поликристаллических выделений импактного алмаза.

Окраска микрокристаллов алмаза. Окрашенные алмазы в россыпях составляют в среднем 15–20 % (табл. 8). Как и среди микрокристаллов алмаза из коренных тел, в россыпях преобладают лилово-коричневые алмазы. Несколько реже встречаются желтая и серая окраски микрокристаллов, вследствие распространенности в россыпях алмаза разновидностей II, IV, V, VII и VIII. Особо следует отметить высокое содержание микрокристаллов алмаза цвета морской волны в некоторых россыпях Малоботуобинского и Нижнеоленекского районов. Подобные по окраске алмазы в большом количестве присутствуют в коре выветривания кимберлитовой трубки им. XXIII съезда КПСС.

Минеральные включения в микрокристаллах алмаза. Количество микрокристаллов ал-

Таблица 9. **Содержания минеральных включений в мелких кристаллах алмаза из россыпей Сибирской платформы (Якутия), %**

маза из россыпей Якутии с видимыми минеральными включениями составляет от 12 до 40 %. Как и для микрокристаллов алмаза из коренных тел в микрокристаллах алмаза из россыпей часто фиксируются эпигенетические включения графита, иногда в ассоциации с сульфидом (табл. 9). Минералы-включения ультраосновной ассоциации встречаются редко (преобладает оливин), еще реже — минералы-узники эклогитовой ассоциации, их относительно высокое содержание (омфацит) зафиксировано в микрокристаллах алмаза из россыпей Верхне-Эбеляхского поля.

Фотолюминесценция микрокристаллов алмаза. Соблюдаются такие же закономерности распределения микрокристаллов алмаза из россыпей по цветам фотолюминесценции, что и у микрокристаллов алмаза из коренных тел (табл. 10). Сине-голубое и розово-сиреневое свечение является господствующим, несколько меньше микрокристаллов с желто-зеленым, фиолетовым и желтым свечением. По характеру фотолюминесценции обособляются лишь россыпи Малоботуобинского и Муно-Тюнгского районов, в которых преобладают микрокристаллы алмаза с розово-сиреневым свечением.

Обсуждение. Мелкие алмазы в кимберлитовых телах Якутии составляют подавляющее большинство от общего количества добываемых. Содержание мелких алмазов в россыпях Якутии значительно ниже, чем в коренных источниках, что обусловлено, скорее всего условиями переноса и аккумуляции алмазов в разных кластогенных породах. Каждый алмазоносный район или поле (как коренные тела, в том числе различающиеся своеобразием вещественного состава, так и россыпи) характеризуется определенным набором особенностей мелких алмазов, которые в общем близки к особенностям крупных кристаллов из этих районов и полей и вместе отражают специфику последних. Прослеживается связь между некоторыми особенностями кристаллов алмаза и их крупностью. Это отчетливо видно на примере коренных месторождений алмаза с разной алмазоносностью. Так, в высокопродуктивных кимберлитах с увеличением размера кристаллов (классы –2… +1, –4… +2, –8… +4 мм) повышается количество октаэдров. Класс –1… +0,5 мм в этих кимберлитах характеризуется высоким содержанием ламинарных ромбододекаэдров. В богатых кимберлитовых телах Накынского, Алакит-Мархинского и Далдынского полей среди микрокристаллов алмаза практически не встречены типичные округ-

Таблица 10. **Фотолюминесценция мелких кристаллов алмаза из россыпей Сибирской платформы (Якутия), %**

лые алмазы, являющиеся отрицательным фактором алмазоносности [18].

Анализ особенностей мелких алмазов класса –1… +0,5 мм из разновозрастных коренных тел и россыпей Якутии позволяет подтвердить ее районирование, с делением на Центрально-Сибирскую и Лено-Анабарскую субпровинции, ранее выполненное по результатам исследования макрокристаллов алмаза [7–11]. Ламинарные кристаллы октаэдрического, ромбододекаэдрического и переходного между ними габитусов при малом содержании типичных округлых алмазов резко преобладают в кимберлитовых полях и россыпях Центрально-Сибирской субпровинции (Малоботуобинский, Средне-Мархинский и Далдыно-Алакитский алмазоносные районы), где наиболее высока вероятность обнаружения богатых кимберлитовых тел с традиционными минералами-спутниками на основе даже небольшого количества найденных мелких алмазов класса –1… +0,5 мм. В других алмазоносных районах Якутии мелкие кристаллы этих габитусов и их обломки резко преобладают только в нижнекаменноугольных отложениях района Кютюнгдинского грабена.

Для мелких алмазов класса –1… +0,5 мм из верхнетриасовых отложений Нижнеприленского алмазоносного поля и разновозрастных россыпей Эбеляхской алмазоносной площади характерна полигенная ассоциация с высоким содержанием кристаллов разновидностей V и VII, по Ю. Л. Орлову, полностью отсутствующих в известных кимберлитовых телах Сибирской платформы, вместе с типичными округлыми алмазами "уральского" ("бразильского") типа и желто-оранжевыми кубоидами разновидности II. По своим типоморфным особенностям они заметно отличаются от алмазов такой же размерности из кимберлитов Архангельской алмазоносной провинции [12, 13]. Значительную часть мелких кристаллов Эбеляхской алмазоносной площади составляют алмазы импактного генезиса разновидности XI ("якутиты"), содержание которых повышено в неоген-нижнечетвертичных отложениях. Аналогичные алмазы в значительном количестве также установлены в россыпях Нижнеоленекского алмазоносного района (бассейн р. Келимер) и Уджинского поднятия в бассейне рек Мас-Уджа и Токур-Уджа [5]. Комплекс типоморфных особенностей мелких алмазов класса –1… +0,5 мм из верхнетриасовых отложений Нижнеприленского алмазоносного поля и их высокое содержание позволяет прогнозировать коренные источники ближнего сноса нетрадиционного типа [6].

В россыпях остальных алмазоносных районов Лено-Анабарской субпровинции находки мелких алмазов класса –1… +0,5 мм недостаточно информативны из-за редкой встречаемости, по сравнению с макрокристаллами алмаза. Среди них преобладают типичные округлые алмазы "уральского" типа разновидности I, содержание которых в кимберлитовых телах с продуктивной алмазоносностью в классе –1… +0,5 мм не превышает 9 %, редко достигая 30 % (южный столб трубки Малокуонапская). Поэтому обширная территория северо-востока Сибирской платформы от рек Тюнг и Кююленке на юге до моря Лаптевых на севере, судя по имеющимся находкам мелких алмазов класса –1… +0,5 мм, оценивается отрицательно на выявление высокопродуктивных кимберлитовых трубок. Несколько повышенное количество октаэдрических кристаллов "кимберлитового" типа (кроме Кютюнгдинского и Молодо-Далдынского полей) отмечается нами только в россыпях Среднеоленекского алмазоносного района (реки Омонос, Укукит и Чомурдах) с известными кимберлитовыми телами с низкой алмазоносностью. Поэтому преобладание в мелком классе –1… +0,5 мм додекаэдроидов с шагренью и полосами пластической деформации "жильного" типа [2] позволяет предположить для ряда алмазоносных районов возможность выявления кимберлитовых жил типа аномалии 21 в Малоботуобинском алмазоносном районе, близких по своим типоморфным особенностям к алмазам Лесной Гвинеи [14].

Выводы. Микрокристаллы алмаза в кимберлитах и россыпях Якутии характеризуются теми же особенностями, что и макрокристаллы этих месторождений. Для обеих совокупностей преобладающей является разновидность I, а октаэдр — главной ростовой формой кристаллов алмаза. Признаки резорбции (округлые формы, скульптуры растворения) в той или иной степени также проявлены на микрокристаллах Якутии. Наблюдается следующая тенденция: чем меньше размер микрокристаллов алмаза, тем меньше среди них округлых форм. Степень сохранности мелких кристаллов алмаза, их

морфология и распределение по разновидностям, окраска, набор и состав минеральных включений, фотолюминесценция почти такие же, как и макрокристаллов алмаза. Их главное отличие, в основном сводится к особенностям кристалломорфологии, отмеченным нами ранее. На микрокристаллах алмаза развит более широкий набор простых форм, иногда возрастает роль кубических и комбинационных многогранников [15, 16]. Соотношение между плоскогранными и округлыми формами микро-, как и макрокристаллов, отражает лишь степень растворения алмаза. Следовательно, общая положительная корреляция между микро- и макрокристаллами алмаза из кимберлитов и россыпей (раздельно и вместе) свидетельствует о важном поисковом и оценочном значении первых. Отнесение микро- и макрокристаллов алмаза к отдельным популяциям по какому-то одному признаку и на незначительном материале лишено оснований, хотя бы потому, что почти в каждом алмазоносном кимберлитовом теле находится парастерическая ассоциация алмазов разного парагенезиса (перидотитового и эклогитового).

Проведенный анализ распределения мелких алмазов (менее 1 мм) в кимберлитовых телах и россыпях Сибирской платформы подтверждает правомерность ее разделения на Центрально-Сибирскую и Лено-Анабарскую субпровинции, различающиеся типом первоисточника, что следует учитывать при выборе направления геологоразведочных работ, нацеленных на выявление новых высокоалмазоносных месторождений. В этом плане наиболее перспективной является территория Центрально-Сибирской субпровинции, а также Кютюнгдинского грабена, где хорошо сочетаются морфологический и минералогические критерии алмазоносности кимберлитов [18, 22]. Проблема поисков коренных источников алмазоносных россыпей северо-востока Сибирской платформы не решена на протяжении более чем 40-летней истории геологоразведочных работ в этом регионе. Подойти к решению этой задачи можно только с учетом полигенеза алмазов и наличия в этом регионе нескольких типов первоисточников, в том числе невыясненного генезиса с "неклассическими" индикаторными минералами-спутниками.

1. *Афанасьев В. П., Ефимова Э. С., Зинчук Н. Н., Коптиль В. И.* Атлас морфологии алмазов России. — Новосибирск: СО РАН НИЦ ОИГГМ, 2000. — 291 с.
2. *Афанасьев В. П., Иванив И. Н., Коптиль В. И., Харькив А. Д.* Типоморфизм алмазов из кимберлитовых жил и возможные коренные источники алмазоносных россыпей севера Западной Якутии // Докл. АН СССР. Сер. геол. — 1974. — **214**, № 2. — С. 425–428.
3. *Богатиков О. А., Гаранин В. К., Кононова В. А. и др.* Архангельская алмазоносная провинция (геология, геохимия и минералогия). — М.: Изд-во Моск. ун-та, 2000. — 524 с.
4. *Герни Дж. Дж., Мур Р. О.* Геохимическая корреляция между минералами кимберлитов и алмазами кратона Калахари // Геология и геофизика. — 1994. — **35**, № 2. — С. 12–24.
5. *Граханов С. А.* Алмазы импактного генезиса в россыпях северо-востока Сибирской платформы // Вестн. Воронеж. ун-та. Сер. геол. — 2001. — № 12. — С. 236–238.
6. *Граханов С. А.* Прогноз коренной алмазоносности на севере Якутской алмазоносной провинции // Проблемы алмазной геологии и некоторые пути их решения. — Воронеж, 2001. — С. 481–490.
7. *Зинчук Н. Н., Коптиль В. И.* Особенности коренной алмазоносности Сибирской платформы // Российская Арктика: геологическая история, минералогия, экология. — СПб, 2002. — С. 586–602.
8. *Зинчук Н. Н., Коптиль В. И., Борис Е. И. и др.* Принципы классификации и районирования территорий по алмазам (на примере Сибирской платформы) // Вестн. Воронеж. ун-та. Сер. геол. — 1998. — № 5. — С. 208–225.
9. *Зинчук Н. Н., Коптиль В. И., Борис Е. И., Липашова А. Н.* Типоморфизм алмазов из россыпей Сибирской платформы как основа поисков алмазных месторождений // Руды и металлы. — 1999. — № 3. — С. 18–30.
10. *Зинчук Н. Н., Коптиль В. И., Борис Е. И., Липашова А. Н.* Типоморфные особенности алмазов из кимберлитовых тел Сибирской платформы в связи с прогнозированием и поисками месторождений алмаза // Вестн. Воронеж. ун-та. Сер. геол. — 1999. — № 7. — С. 155–166.
11. *Зинчук Н. Н., Коптиль В. И., Борис Е. И.* Среднемасштабное районирование Лено-Анабарской субпровинции по типоморфным особенностям алмазов и вопросы прогнозирования их первоисточников // Природные техногенные месторождения и месторождения кор выветривания на рубеже тысячелетий. — М., 2000. — С. 143–145.
12. *Зинчук Н. Н., Коптиль В. И., Махин А. И.* Сравнительный анализ типоморфизма алмазов из кимберлитов северо-востока Сибирской и Архангельской алмазоносных провинций // Геологическая служба и минерально-сырьевая база России на пороге XXI века. — СПб, 2001. — Т. 2. — С. 256–257.
13. *Зинчук Н. Н., Коптиль В. И., Махин А. И.* Об основных типоморфных особенностях алмазов в краевых частях Восточно-Европейской и Сибирской платформ // Изв. ВУЗов. Геология и разведка. — 2001. — № 4. — С. 22–35.
14. *Иванив И. Н., Бартошинский З. В.* Некоторые особенности алмазов Лесной Гвинеи // Минерал. сб. Львов. ун-та. — 1975. — № 29, вып. 3. — С. 21–30.
15. *Квасница В. Н.* Мелкие алмазы. — Киев: Наук. думка, 1985. — 215 с.

16. *Квасница В. Н., Зинчук Н. Н., Коптиль В. И.* Типоморфизм микрокристаллов алмаза. — М.: ООО "Недра-Бизнесцентр", 1999. — 224 с.
17. *Кирикилица С. И., Полканов Ю. А., Хренов А. Я.* О морфологии и люминесцентных свойствах мелких алмазов из россыпей Казахстана и Западной Сибири. — М., 1980. — С. 29–31. — (Тр. ЦНИГРИ; Вып. 153).
18. *Коптиль В. И.* Типоморфизм алмазов северо-востока Сибирской платформы в связи с проблемой прогнозирования и поисков месторождений алмазов: Автореф. дис. … канд. геол.-минерал. наук. — Новосибирск, 1994. — 34 с.
19. *Лаврова Л. Д., Печникова В. А., Плешаков А. М. и др.* Новый генетический тип алмазных месторождений. — М.: Науч. мир, 1999. — 221 с.
20. *Лунев Б. С., Осовецкий Б. М.* Мелкие алмазы Урала. — Пермь: Изд-во Перм. ун-та, 1996. — 126 с.
21. *Орлов Ю. Л.* Минералогия алмаза. — 2-е изд. — М.: Наука, 1984. — 264 с.
22. *Соболев Н. В.* О минералогических критериях алмазоносности кимберлитов // Геология и геофизика. — 1971. — № 3. — С. 70–80.
23. *Траутман Р. Л., Гриффин Б. Дж., Тейлор В. Р. и др.* Сравнение микроалмазов из кимберлитов и лампроитов Якутии и Австралии // Там же. — 1997. — **38**, № 2. — С. 323–336.
24. *Юрк Ю. Ю., Кашкаров И. Ф., Полканов Ю. А. и др.* Алмазы песчаных отложений Украины. — Киев: Наук. думка, 1973. — 168 с.
25. *Pattison D. R. M., Levinson A. A.* Are euhedral microdiamonds formed during ascent and decompression of kimberlite magma? Implications for use of microdiamonds in diamond grade estimation // Appl. Geochem. — 1995. — **10**, No 6. — P. 725–728.

Якут. науч.-исслед. предприятие ЦНИГРИ АК "АЛРОСА",
Мирный (Россия)
Ин-т геохимии, минералогии и рудообразования НАН Украины, Киев

Поступила 23.06.2003

РЕЗЮМЕ. Наведена характеристика дрібних алмазів (розміром –1… +0,5 мм, рідше — –0,5… +0,2) з 54 корінних тіл більшості кімберлітових полів і з 57 різновікових розсипищ майже всіх алмазоносних районів Якутії. Встановлені особливості збереженості мікрокристалів алмаза, їх морфології, забарвлення та видимої фотолюмінесценції. Показано розподіл мікрокристалів алмаза за різновидами, згідно класифікації Ю. Л. Орлова, за вмістом та складом мінеральних включень. Зроблено висновок про відповідність мікро- і макрокристалів алмаза в більшості корінних тіл та їх приналежності до єдиної алмазної популяції в межах конкретного кімберлітового тіла. Показано, що мікрокристали алмаза з двох основних алмазоносних субпровінцій Якутії (Центрально-Сибірської і Лено-Анабарської) відображають головні особливості макрокристалів цих же субпровінцій.

SUMMARY. Small diamonds (size –1… +0.5, rarely –0,5… +0.2 mm) of 54 root bodies of most known kimberlite fields and of 57 different-age placers of all diamond-bearing regions of Yakutia have been considered with characteristics presented. Preservation peculiarities of diamond microcrystals, their colour and visible photoluminescence have been established. The arrangement of diamond microcrystals by varieties according to Yu. Orlov's classification and by the content and composition of mineral inclusions was shown. A conclusion has been made of the general correspondence of diamond micro- and macrocrystals for most root bodies and their belong to a single diamond population within a concrete kimberlite body. It has been shown that diamond microcrystals from too main diamond-bearing subprovinces of Yakutia (Central-Siberian and Lena-Anabar) reflect main peculiarities of diamond macrocrystals from the same provinces.

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ
MINERALOGICAL JOURNAL
(UKRAINE)

УДК 549. 643 (477. 64)

Г. Л. Кравченко

Породообразующие минералы Сорокинской тектонической зоны (Приазовье). 3. Ленточные силикаты

Продолжено описание породообразующих минералов Сорокинской тектонической зоны; охарактеризованы магнезиально-железистые амфиболы куммингтонит-грюнеритового ряда, кальциевые амфиболы тремолит-актинолитового ряда и роговые обманки (тремолитовая, актинолитовая, магнезиальная, железистая, чермакитовая, феррочермакитовая, феррочермакит, гастингситовая). Основное внимание уделено исследованию химического состава породообразующих минералов, которые существенно различаются по содержанию Fe^{2+}, Mg, Ca, Al и щелочей.

Данная статья — третья из цикла о породообразующих минералах Сорокинской тектонической зоны (СТЗ), посвящена характеристике ленточных силикатов — куммингтонита, грюнерита, тремолита, актинолита и роговых обманок разного состава. Кристаллохимические формулы их рассчитаны по кислородному методу: куммингтонит, грюнерит, тремолит и актинолит — на 24 (O, OH), а роговые обманки — на 24 (O, OH, F).

Магнезиально-железистые амфиболы *куммингтонит-грюнеритового ряда* в СТЗ довольно широко распространены. Они образовались в процессе наложенного регрессивного метаморфизма (диафтореза) в условиях эпидот-амфиболитовой фации и представлены мало-, средне- и сильножелезистыми разностями. Маложелезистые куммингтониты ($f_{общ}$ = 37,3 %) установлены в основных роговообманково-плагиоклазовых сланцах (куммингтонитизированных плагиоклазовых амфиболитах) Андреевского участка, а несколько более обогащенные железом ($f_{общ}$ = 45,6 %) — в турмалин-куммингтонит-гранат-биотитовых сланцах Садового участка. Среднежелезистые куммингтониты ($f_{общ}$ = 56,5 %) обнаружены только в магнетитсодержащих биотит-куммингтонит-роговообманково-плагиоклазовых сланцах Сурожского месторождения. К наиболее распространенным амфиболам рассматриваемого ряда относятся грюнериты ($f_{общ}$ = 70,2–85,9 %), характерные для магнетит-гранат-клинопироксен-актинолитовых кварцитов, фаялит-двупироксеновых эвлизитов и рудных метасоматитов.

Куммингтониты и грюнериты обычно наблюдаются в виде шестоватых и удлиненно-призматических зерен, иногда спутанно-волокнистых агрегатов; магнезиальные их разности в проходящем свете бесцветны, а средне- и сильножелезистым свойственна бледная желтовато-зеленоватая окраска; плеохроизм отсутствует. Характерной особенностью данных амфиболов является наличие в них перекрещивающихся, часто размытых полисинтетических двойников.

По химическим свойствам (табл. 1) все куммингтониты и грюнериты характеризуются повышенной кремнекислотностью, причем в некоторых грюнеритах (ан. 4, 6, 12) выявлен избыток Si, что, вероятно, связано с наличием микровростков кварца. Интервал изменения содержания глинозема в исследованных минералах значителен. Наибольшее его количество (4,2–7,2 % Al на диаграмме Mg — Fe — Al) установлено в маложелезистых куммингтонитах (ан. 1, 2) и грюнеритах (6,0–7,3 % Al на той же диаграмме) из гранатсодержащих магнетитовых кварцитов (ан. 7, 8, 10) и эвлизитов (ан. 9). Причем в одних случаях (ан. 1, 9, 10) Al входит только в тетраэдр, а в других (ан. 2, 7, 8) отмечается еще и в октаэдрической позиции. С увеличением общей железистости в куммингтонитах и грюнеритах закономерно возрастает содержание Fe^{2+} и уменьшается — Mg.

© Г. Л. Кравченко, 2003

Таблица 1. **Химический состав амфиболов куммингтонит-грюнеритового ряда, %**

Окончание табл. 1

П р и м е ч а н и е. 1 — куммингтонит из сланца куммингтонит-роговообманково-плагиоклазового, Андреевский уч., скв. 16-66, гл. 20,6 м; обр. 16-3а; 2 — то же из сланца турмалин-куммингтонит-гранат-биотитового плагиоклазсодержащего, Садовый уч., скв. 639-80, гл. 211,5–214,5; обр. 475; 3 — то же из сланца биотит-куммингтонит-роговообманково-плагиоклазового магнетитсодержащего, Сурожское м-ние, скв. 21-93-б, гл. 112,0 м; 4–6 — грюнерит из золоторудного метасоматита, там же (4 — скв. 21-93-б, гл. 151,8 м; 5 — скв. 21-93, гл. 121,1 м; 6 — скв. 21-93-б, гл. 152,2 м); 7 — то же из кварцита гранат-магнетит-клинопироксен-грюнеритового, Андреевский уч., скв. 22-77, гл. 72,5 м; обр. 371; 8 — то же из сланца магнетит-гранат-клинопироксен-грюнеритового, там же, гл. 73,3–74,3 м; обр. 409; 9, 13 — то же из эвлизита фаялит-двупироксенового грюнеритизированного, там же, скв. 24-77 (9 — гл. 92,0–92,8 м; обр. 352; 13 — гл. 97,2–99,0 м; обр. 407); 10 — то же из кварцита гранат-актинолит-грюнеритового, там же, гл. 103,8–104,8 м; обр. 354; 11, 12 — то же из кварцита магнетит-клинопироксен-актинолит-грюнеритового, Сурожское м-ние, скв. 22-93 (11 — гл. 142,5 м; 12 — гл. 142,6 м). Коэффициент $f_{общ} = [(Fe + Mn)/(Fe + Mn + Mg)]\cdot 100$ %. Содержание п. п. п. в куммингтоните (ан. 3) и грюнерите (ан. 4–6, 11, 12) получены расчетным методом. Кроме того, установлены, %: в ан. 1 — P_2O_5 — 0,07; ан. 3 — ZnO — 0,10; NiO — 0,03; ан. 4 — Cr_2O_3 — 0,04; ан. 5 — ZnO — 0,03; ан. 6 — ZnO — 0,09; NiO — 0,03; Cr_2O_3 — 0,05; ан. 11 — ZnO — 0,05; ан. 12 — ZnO — 0,03; NiO — 0,03. Анализы выполнены в химической лаборатории ИГМР НАН Украины, аналитики Р. Л. Левина (ан. 2, 13), Б. В. Мирская (ан. 1, 7–10) и в Техническом центре НАН Украины на микроанализаторе ICXA-733, аналитик В. Б. Соболев (ан. 3–6, 11, 12).

Таблица 2. **Химический состав амфиболов тремолит-актинолитового ряда, %**

Кристаллохимические формулы:

1. $(Na_{0,065}K_{0,015}Ca_{1,835})_{1,915}(Mg_{4,65}Fe^{2+}_{0,20}Fe^{3+}_{0,11}Al_{0,015}Ti_{0,01})_{4,985}(Si_{7,57}Al_{0,43})_{8,0}(O_{21,45}OH_{0,55})_{22,0}(OH)_{2,0}$;
2. $(Na_{0,025}Ca_{1,71})_{1,735}(Mg_{5,02}Fe^{2+}_{0,365}Mn_{0,005})_{5,39}(Si_{7,61}Al_{0,21})_{7,82}(O_{21,305}OH_{0,695})_{22,0}(OH)_{2,0}$;
3. $(Na_{0,015}Ca_{1,70})_{1,715}(Mg_{4,565}Fe^{2+}_{0,435}Mn_{0,02}Cr_{0,01}Ni_{0,005})_{5,035}(Si_{7,95}Al_{0,015}Ti_{0,005})_{7,97}(O_{21,36}OH_{0,64})_{22,0}(OH)_{2,0}$;
4. $(Na_{0,135}K_{0,01}Ca_{1,66})_{1,805}(Mg_{4,49}Fe^{2+}_{0,595}Fe^{3+}_{0,065}Mn_{0,025}Cr_{0,015}Ti_{0,005})_{5,195}(Si_{7,515}Al_{0,47}Ti_{0,015})_{8,0}(O_{21,48}OH_{0,52})_{22,0}(OH)_{2,0}$;
5. $(Na_{0,155}Ca_{1,735})_{1,89}(Mg_{4,715}Fe^{2+}_{0,765}Fe^{3+}_{0,055}Mn_{0,015}Ti_{0,005})_{5,555}(Si_{7,555}Al_{0,44}Fe^{3+}_{0,005})_{8,0}O_{22}(O_{0,345}OH_{1,655})_{2,0}$;
6. $(Na_{0,19}K_{0,01}Ca_{1,655})_{1,855}(Mg_{3,30}Fe^{2+}_{1,225}Al_{0,36}Cr_{0,08}Mn_{0,02}Ni_{0,015}Ti_{0,01})_{5,01}(Si_{7,545}Al_{0,455})_{8,0}(O_{21,55}OH_{0,45})_{22,0}(OH)_{2,0}$;
7. $(Na_{0,065}K_{0,005}Ca_{1,965})_{2,035}(Mg_{3,37}Fe^{2+}_{1,41}Al_{0,105}Ti_{0,085}Mn_{0,03})_{5,0}(Si_{7,575}Al_{0,425})_{8,0}(O_{21,85}OH_{0,15})_{22,0}(OH)_{2,0}$;
8. $(Na_{0,10}K_{0,015}Ca_{1,925})_{2,04}(Mg_{3,09}Fe^{2+}_{1,535}Al_{0,285}Mn_{0,05}Cr_{0,03}Ti_{0,01}Ni_{0,005})_{5,005}(Si_{7,50}Al_{0,50})_{8,0}(O_{21,81}OH_{0,19})_{22,0}(OH)_{2,0}$;
9. $(Na_{0,13}K_{0,015}Ca_{1,61})_{1,755}(Fe^{2+}_{3,055}Mg_{1,77}Al_{0,14}Mn_{0,025}Ti_{0,005})_{4,995}(Si_{7,615}Al_{0,385})_{8,0}(O_{21,13}OH_{0,87})_{22,0}(OH)_{2,0}$;
10. $(Na_{0,045}K_{0,015}Ca_{1,715})_{1,775}(Fe^{2+}_{3,92}Mg_{1,12}Al_{0,145}Mn_{0,04}Cr_{0,005})_{5,23}(Si_{7,89}Al_{0,11})_{8,0}(O_{21,995}OH_{0,005})_{22,0}(OH)_{2,0}$;
11. $(Na_{0,105}K_{0,015}Ca_{1,825})_{1,945}(Fe^{2+}_{4,00}Mg_{1,125}Mn_{0,05}Al_{0,03}Ti_{0,005})_{5,21}(Si_{7,77}Al_{0,23})_{8,0}(O_{21,995}OH_{0,005})_{22,0}(OH)_{2,0}$;
12. $(Na_{0,07}K_{0,015}Ca_{1,795})_{1,88}(Fe^{2+}_{4,045}Mg_{1,105}Al_{0,05}Mn_{0,04}Ti_{0,005})_{5,245}(Si_{7,77}Al_{0,23})_{8,0}O_{22}(OH)_{2,0}$.

П р и м е ч а н и е. 1 — тремолит из перидотита серпентинизированного и амфиболизированного, Андреевский уч., скв. 25-77, гл. 261,0–264,0 м; обр. 488; 2 — то же из пироксенита оливинового амфиболизированного, серпентинизированного, хлоритизированного, б. Крутая, скв. 577-74, гл. 11,5–12,0 м; обр. 550; 3 — то же из серпентинита с реликтами оливина, Сурожское м-ние, скв. 30-93, гл. 112,0 м; 4 — актинолит из пироксенита оливинового амфиболизированного, серпентинизированного, хлоритизированного, Андреевский уч., скв. 22-77, гл. 109,3–109,8 м; обр. 385; 5 — то же из хлорит-тремолит-актинолитовой породы, севернее с. Софиевка, скв. 34, гл. 107,3–108,8 м; обр. 399; 6 — то же из актинолитита, Сурожское м-ние, скв. 21-93-б, гл. 153,35 м; 7, 8 — то же из амфиболита пироксенового бесполевошпатового, Сорокинский уч., скв. 36-93 (7 — гл. 27,8 м; 8 — гл. 27,7 м); 9 — актинолит железистый из золоторудного метасоматита, Сурожское м-ние, скв. 21-93-б, гл. 151,8 м; 10–12 — то же из кварцита магнетит-клинопироксен-актинолит-грюнеритового, там же, скв. 22-93 (10 — гл. 142,5 м; 11 — гл. 142,6 м; 12 — гл. 142,7 м). Коэффициент $f_{общ}$ = [(Fe+Mn)/(Fe+Mn+Mg)]· 100 %. Содержание п. п. п. в тремолите (ан. 3) и актинолите (ан. 6–12) получено расчетным методом. Анализы выполнены в Техническом центре НАН Украины на микроанализаторе ICXA-733, аналитик В. Б. Соболев (ан. 3, 6–12) и в химической лаборатории ИГМР НАН Украины, аналитики О. П. Красюк (ан. 1), Р. Л. Левина (ан. 2, 4), Б. В. Мирская (ан. 5).

Таблица 3. **Химический состав роговых обманок, %**

Окончание табл. 3

Кристаллохимические формулы:

1. $(Na_{0,215}Ca_{1,67})_{1,885}(Mg_{4,97}Fe^{2+}_{0,33}Mn_{0,02})_{5,32}(Si_{7,455}Al_{0,42}Fe^{3+}_{0,065}Ti_{0,025})_{7,965}(O_{21,58}OH_{0,42})_{22,0}(OH)_{2,0}$;
2. $(Na_{0,15}Ca_{1,365})_{1,515}(Mg_{5,385}Fe^{2+}_{0,41}Mn_{0,02})_{5,815}(Si_{7,38}Al_{0,36}Fe^{3+}_{0,06}Ti_{0,02})_{7,82}(O_{21,345}OH_{0,655})_{22,0}(OH)_{2,0}$;
3. $(Na_{0,185}K_{0,015}Ca_{1,88})_{2,08}(Mg_{4,705}Al_{0,6}Fe^{2+}_{0,42}Fe^{3+}_{0,015}Mn_{0,015}Ti_{0,015})_{5,77}(Si_{7,47}Al_{0,53})_{8,0}O_{22}(O_{1,62}OH_{0,33}F_{0,05})_{2,0}$;
4. $(Na_{0,27}K_{0,015}Ca_{1,765})_{2,05}(Mg_{4,16}Fe^{2+}_{0,625}Al_{0,245}Fe^{3+}_{0,08}Ti_{0,035}Mn_{0,025})_{5,17}(Si_{7,325}Al_{0,675})_{8,0}(O_{21,865}OH_{0,135})_{22,0}(OH)_{2,0}$;
5. $(Na_{0,185}K_{0,02}Ca_{1,88})_{2,085}(Mg_{4,04}Fe^{2+}_{0,575}Al_{0,275}Fe^{3+}_{0,255}Ti_{0,045}Mn_{0,025}Cr_{0,01})_{5,225}(Si_{7,305}Al_{0,695})_{8,0}O_{22}(O_{0,34}OH_{1,66})_{2,0}$;
6. $(Na_{0,15}Ca_{1,91})_{2,06}(Mg_{4,76}Fe^{2+}_{0,5}Mn_{0,02})_{5,28}(Si_{7,19}Al_{0,54}Fe^{3+}_{0,13}Ti_{0,03})_{7,89}(O_{21,43}OH_{0,57})_{22,0}(OH)_{2,0}$;
7. $(Na_{0,37}Ca_{1,76})_{2,13}(Mg_{4,47}Fe^{2+}_{0,7}Fe^{3+}_{0,1}Al_{0,06}Ti_{0,04}Mn_{0,02})_{5,39}(Si_{7,05}Al_{0,95})_{8,0}(O_{21,96}OH_{0,04})_{22,0}(OH)_{2,0}$;
8. $(Na_{0,325}K_{0,035}Ca_{1,925})_{2,285}(Mg_{3,83}Fe^{2+}_{0,855}Al_{0,36}Fe^{3+}_{0,24}Ti_{0,04}Mn_{0,025})_{5,35}(Si_{7,205}Al_{0,795})_{8,0}O_{22}(OH_{1,165}O_{0,815}F_{0,02})_{2,0}$;
9. $(Na_{0,27}K_{0,095}Ca_{1,925})_{2,29}(Mg_{2,985}Fe^{2+}_{1,595}Al_{0,33}Mn_{0,055}Ti_{0,035})_{5,0}(Si_{7,12}Al_{0,88})_{8,0}(O_{21,74}OH_{0,26})_{22,0}(OH)_{2,0}$;
10. $(Na_{0,42}K_{0,09}Ca_{1,915})_{2,425}(Mg_{3,03}Fe^{2+}_{1,14}Fe^{3+}_{0,61}Al_{0,325}Ti_{0,09}Mn_{0,03}Cr_{0,015})_{5,24}(Si_{6,61}Al_{1,39})_{8,0}O_{22}(O_{0,595}OH_{1,405})_{2,0}$;
11. $(Na_{0,315}K_{0,025}Ca_{1,755})_{2,095}(Mg_{2,825}Fe^{2+}_{1,51}Al_{0,635}Fe^{3+}_{0,15}Ti_{0,075}Mn_{0,005})_{5,2}(Si_{6,88}Al_{1,12})_{8,0}O_{22}(O_{0,045}OH_{1,955})_{2,0}$;
12. $(Na_{0,475}K_{0,035}Ca_{1,73})_{2,24}(Mg_{2,83}Fe^{2+}_{1,405}Al_{0,695}Fe^{3+}_{0,35}Ti_{0,10}Mn_{0,015})_{5,395}(Si_{6,53}Al_{1,47})_{8,0}O_{22}(O_{0,53}OH_{1,47})_{2,0}$;
13. $(Na_{0,18}K_{0,03}Ca_{1,935})_{2,145}(Mg_{2,78}Fe^{2+}_{1,695}Al_{0,25}Cr_{0,19}Mn_{0,05}Ti_{0,035})_{5,0}(Si_{7,01}Al_{0,99})_{8,0}(O_{21,6}OH_{0,4})_{22,0}(OH_{1,925}F_{0,075})_{2,0}$;
14. $(Na_{0,035}K_{0,07}Ca_{1,81})_{1,915}(Mg_{2,615}Fe^{2+}_{1,695}Al_{0,59}Fe^{3+}_{0,215}Ti_{0,08}Mn_{0,025})_{5,22}(Si_{6,60}Al_{1,40})_{8,0}(O_{21,73}OH_{0,27})_{22,0}(OH_{1,98}F_{0,02})_{2,0}$;
15. $(Na_{0,255}K_{0,13}Ca_{1,94})_{2,325}(Mg_{2,43}Fe^{2+}_{1,87}Al_{0,565}Ti_{0,065}Mn_{0,04}Cr_{0,02}Ni_{0,01})_{5,0}(Si_{6,88}Al_{1,12})_{8,0}(O_{21,86}OH_{0,14})_{22,0}(OH)_{2,0}$;
16. $(Na_{0,215}K_{0,135}Ca_{1,97})_{2,32}(Mg_{2,565}Fe^{2+}_{1,995}Al_{0,405}Ti_{0,07}Mn_{0,045}Cr_{0,015}Ni_{0,005})_{5,1}(Si_{6,83}Al_{1,17})_{8,0}(O_{21,9}OH_{0,1})_{22,0}(OH)_{2,0}$;
17. $(Na_{0,275}K_{0,045}Ca_{1,765})_{2,085}(Mg_{2,41}Fe^{2+}_{1,515}Fe^{3+}_{0,54}Al_{0,44}Ti_{0,085}Mn_{0,065})_{5,055}(Si_{6,605}Al_{1,395})_{8,0}(O_{21,695}OH_{0,305})_{22,0}(OH_{1,83}F_{0,17})_{2,0}$;
18. $(Na_{0,27}K_{0,145}Ca_{1,985})_{2,4}(Mg_{2,41}Fe^{2+}_{1,695}Fe^{3+}_{0,555}Al_{0,335}Mn_{0,105}Ti_{0,045})_{5,145}(Si_{6,545}Al_{1,455})_{8,0}O_{22}(O_{0,205}OH_{1,795})_{2,0}$;
19. $(Na_{0,34}K_{0,07}Ca_{1,695})_{2,105}(Mg_{2,235}Fe^{2+}_{1,95}Al_{0,515}Fe^{3+}_{0,26}Ti_{0,075}Mn_{0,03})_{5,065}(Si_{6,72}Al_{1,28})_{8,0}(O_{21,585}OH_{0,415})_{22,0}(OH_{1,98}F_{0,02})_{2,0}$;
20. $(K_{0,05}Ca_{1,8})_{1,85}(Mg_{2,18}Fe^{2+}_{1,92}Al_{0,665}Fe^{3+}_{0,31}Ti_{0,055}Mn_{0,035})_{5,165}(Si_{6,68}Al_{1,32})_{8,0}(O_{21,74}OH_{0,26})_{22,0}()H)_{2,0}$;
21. $(Na_{0,315}K_{0,07}Ca_{1,66})_{2,045}(Mg_{2,14}Fe^{2+}_{1,87}Al_{0,63}Fe^{3+}_{0,365}Ti_{0,075}Mn_{0,03})_{5,11}(Si_{6,55}Al_{1,45})_{8,0}(O_{21,65}OH_{0,35})_{22,0}(OH_{1,99}F_{0,01})_{2,0}$;
22. $(Na_{0,395}K_{0,14}Ca_{1,95})_{2,485}(Fe^{2+}_{2,3}Mg_{2,17}Al_{0,43}Ti_{0,075}Mn_{0,03})_{5,005}(Si_{6,93}Al_{1,07})_{8,0}(O_{21,975}OH_{0,025})_{22,0}(OH)_{2,0}$;
23. $(Na_{0,37}K_{0,155}Ca_{1,915})_{2,44}(Fe^{2+}_{2,28}Mg_{2,155}Al_{0,455}Ti_{0,065}Mn_{0,035}Cr_{0,005}Ni_{0,005})_{4,995}(Si_{6,87}Al_{1,13})_{8,0}(O_{21,82}OH_{0,18})_{22,0}(OH)_{2,0}$;
24. $(Na_{0,035}K_{0,07}Ca_{1,73})_{1,835}(Mg_{2,34}Fe^{2+}_{2,095}Fe^{3+}_{0,41}Al_{0,305}Mn_{0,05}Ti_{0,035})_{5,235}(Si_{6,92}Al_{1,08})_{8,0}(O_{21,715}OH_{0,285})_{22,0}(OH_{1,965}F_{0,035})_{2,0}$;
25. $(Na_{0,37}K_{0,055}Ca_{1,71})_{2,135}(Mg_{2,14}Fe^{2+}_{1,915}Al_{0,5}Fe^{3+}_{0,41}Ti_{0,065}Mn_{0,03})_{5,06}(Si_{6,635}Al_{1,365})_{8,0}(O_{21,645}OH_{0,355})_{22,0}(OH)_{2,0}$;
26. $(Na_{0,34}K_{0,055}Ca_{1,635})_{2,03}(Mg_{2,11}Fe^{2+}_{1,955}Al_{0,58}Fe^{3+}_{0,385}Ti_{0,06}Mn_{0,035})_{5,125}(Si_{6,63}Al_{1,37})_{8,0}(O_{21,635}OH_{0,365})_{22,0}(OH)_{2,0}$;
27. $(Na_{0,385}K_{0,055}Ca_{1,755})_{2,195}(Mg_{2,055}Fe^{2+}_{1,955}Al_{0,58}Fe^{3+}_{0,365}Ti_{0,075}Mn_{0,035})_{5,065}(Si_{6,625}Al_{1,375})_{8,0}(O_{21,78}OH_{0,22})_{22,0}(OH)_{2,0}$;
28. $(Na_{0,335}K_{0,06}Ca_{1,89})_{2,285}(Mg_{1,99}Fe^{2+}_{1,91}Fe^{3+}_{0,425}Al_{0,425}Ti_{0,105}Mn_{0,035})_{4,89}(Si_{6,625}Al_{1,375})_{8,0}(O_{21,655}OH_{0,345})_{22,0}(OH)_{2,0}$;
29. $(Na_{0,52}K_{0,055}Ca_{1,66})_{2,235}(Fe^{2+}_{2,585}Mg_{1,75}Al_{0,595}Ti_{0,05}Mn_{0,025}Cr_{0,005}Ni_{0,005})_{5,015}(Si_{6,645}Al_{1,355})_{8,0}(O_{21,255}OH_{0,745})_{22,0}(OH)_{2,0}$;
30. $(Na_{0,295}K_{0,26}Ca_{1,92})_{2,475}(Fe^{2+}_{2,51}Mg_{1,615}Al_{0,735}Ti_{0,075}Mn_{0,055}Cr_{0,01})_{5,0}(Si_{6,54}Al_{1,46})_{8,0}(O_{21,84}OH_{0,16})_{22,0}(OH)_{2,0}$;
31. $(Na_{0,38}K_{0,19}Ca_{1,775})_{2,345}(Fe^{2+}_{2,72}Mg_{1,555}Al_{0,6}Ti_{0,075}Mn_{0,04}Cr_{0,005})_{4,995}(Si_{6,715}Al_{1,285})_{8,0}(O_{21,59}OH_{0,41})_{22,0}(OH)_{2,0}$;
32. $(Na_{0,355}K_{0,075}Ca_{1,545})_{1,975}(Fe^{2+}_{3,135}Mg_{1,545}Al_{0,46}Ti_{0,07}Mn_{0,05}Cr_{0,005})_{5,265}(Si_{6,805}Al_{1,195})_{8,0}(O_{21,48}OH_{0,52})_{22,0}(OH)_{2,0}$;
33. $(Na_{0,335}K_{0,14}Ca_{1,48})_{1,955}(Fe^{2+}_{1,865}Al_{1,67}Fe^{3+}_{0,675}Mg_{0,54}Ti_{0,055})_{4,805}(Si_{6,85}Al_{1,15})_{8,0}O_{22}(O_{0,365}OH_{1,635})_{2,0}$;

34. $(Na_{0,41}K_{0,035}Ca_{1,84})_{2,285}(Mg_{3,225}Al_{0,965}Fe^{2+}_{0,955}Fe^{3+}_{0,09}Ti_{0,03}Mn_{0,01})_{5,275}(Si_{6,405}Al_{1,595})_{8,0}O_{22}(O_{0,21}OH_{1,79})_{2,0}$;
35. $(Na_{0,275}K_{0,2}Ca_{1,93})_{2,405}(Mg_{2,37}Fe^{2+}_{1,765}Al_{0,495}Fe^{3+}_{0,23}Ti_{0,035})_{4,895}(Si_{6,39}Al_{1,61})_{8,0}(O_{21,845}OH_{0,155})_{22,0}(OH)_{2,0}$;
36. $(Na_{0,265}K_{0,055}Ca_{1,75})_{2,07}(Mg_{2,19}Fe^{2+}_{1,785}Al_{0,57}Fe^{3+}_{0,37}Ti_{0,085}Mn_{0,03})_{5,03}(Si_{6,42}Al_{1,58})_{8,0}(O_{21,4}OH_{0,6})_{22,0}(OH)_{2,0}$;
37. $(Na_{0,275}K_{0,04}Ca_{1,815})_{2,13}(Mg_{2,35}Fe^{2+}_{1,855}Fe^{3+}_{0,47}Al_{0,395}Ti_{0,08}Mn_{0,045})_{5,195}(Si_{6,295}Al_{1,705})_{8,0}(O_{21,655}OH_{0,345})_{22,0}(OH)_{2,0}$;
38. $(Na_{0,375}K_{0,05}Ca_{1,745})_{2,17}(Mg_{2,235}Fe^{2+}_{1,79}Fe^{3+}_{0,59}Al_{0,435}Ti_{0,035})_{5,085}(Si_{6,485}Al_{1,515})_{8,0}(O_{21,665}OH_{0,335})_{22,0}(OH)_{2,0}$;
39. $(Na_{0,395}K_{0,135}Ca_{1,79})_{2,32}(Mg_{1,915}Fe^{2+}_{1,86}Al_{0,565}Fe^{3+}_{0,455}Ti_{0,055})_{4,85}(Si_{6,405}Al_{1,595})_{8,0}(O_{21,345}OH_{0,655})_{22,0}(OH)_{2,0}$;
40. $(Na_{0,37}K_{0,08}Ca_{1,85})_{2,3}(Fe^{2+}_{2,015}Mg_{1,915}Al_{0,54}Fe^{3+}_{0,375}Ti_{0,12}Mn_{0,065})_{5,03}(Si_{6,48}Al_{1,52})_{8,0}(O_{21,86}OH_{0,14})_{22,0}(OH)_{2,0}$;
41. $(Na_{0,435}K_{0,1}Ca_{1,785})_{2,32}(Fe^{2+}_{2,68}Mg_{1,2}Al_{1,055}Ti_{0,04}Mn_{0,03})_{5,005}(Si_{6,49}Al_{1,51})_{8,0}(O_{21,74}OH_{0,26})_{22,0}(OH)_{2,0}$;
42. $(Na_{0,385}K_{0,055}Ca_{1,915})_{2,355}(Fe^{2+}_{2,41}Mg_{1,73}Fe^{3+}_{0,405}Al_{0,23}Ti_{0,115}Mn_{0,05})_{4,94}(Si_{6,185}Al_{1,815})_{8,0}(O_{21,205}OH_{0,795})_{22,0}(OH)_{2,0}$;
43. $(Na_{0,285}K_{0,07}Ca_{1,675})_{2,03}(Fe^{2+}_{1,955}Mg_{1,415}Al_{1,125}Fe^{3+}_{0,48}Ti_{0,045}Mn_{0,01})_{5,03}(Si_{6,14}Al_{1,86})_{8,0}(O_{21,58}OH_{0,42})_{22,0}(OH_{1,995}F_{0,005})_{2,0}$;
44. $(Na_{0,42}K_{0,11}Ca_{1,795})_{2,325}(Fe^{2+}_{2,63}Mg_{1,145}Al_{0,54}Fe^{3+}_{0,475}Ti_{0,09}Mn_{0,025})_{4,905}(Si_{6,08}Al_{1,92})_{8,0}(O_{21,22}OH_{0,78})_{22,0}(OH_{1,975}F_{0,025})_{2,0}$;
45. $(Na_{0,755}K_{0,05}Ca_{1,62})_{2,425}(Fe^{2+}_{2,365}Mg_{2,05}Al_{0,515}Mn_{0,065}Ti_{0,005})_{5,0}(Si_{6,34}Al_{1,66})_{8,0}(O_{20,92}OH_{1,08})_{22,0}(OH)_{2,0}$.

П р и м е ч а н и е. 1, 2 — тремолитовая роговая обманка из перидотита серпентинизированного и амфиболизированного, Андреевский уч., скв. 25-77 (1 — гл. 96,0–98,0 м; обр. 486; 2 — гл. 42,0–44,0 м; обр. 485); 3 — то же из ортопироксенита амфиболизированного, там же, б. Камышеватая; обр. 150-1; 4 — актинолитовая роговая обманка из пироксенита оливинового, амфиболизированного, серпентинизированного, ослюденелого, там же, скв. 199-77, гл. 160,2–161,0 м; обр. 448; 5 — то же из амфиболита бесполевошпатового магнетитсодержащего, там же, б. Камышеватая; обр. 150-2; 6 — магнезиальная роговая обманка из пироксенита оливинового, амфиболизированного, серпентинизированного, ослюденелого, Сорокинский уч., скв. 30-77, гл. 165,6–167,6 м; обр. 453; 7 — то же из аналогичных пород, Андреевский уч., скв. 199-77, гл. 163,0–164,5 м; обр. 449; 8 — то же из амфиболита бесполевошпатового магнетитсодержащего, там же, скв. 28-77, гл. 173,0–175,0 м; обр. 442; 9, 10, 13 — то же из амфиболита пироксенового (9 — Сурожское м-ние, скв. 32-93, гл. 74,1 м; 10 — Андреевский уч., б. Камышеватая; обр. 150-3; 13 — Сорокинский уч., скв. 36-93, гл. 27,7 м); 11, 14–16 — то же из амфиболита плагиоклазового окварцованного, частично ослюденелого (11 — Сорокинский уч., скв. 169-77, гл. 80,3–81,8 м; обр. 450; 14 — Андреевский уч., скв. 23-77, гл. 64,5 м; обр. 334; 15 — Сорокинский уч., скв. 36-93, гл. 62,1 м; 16 — там же, гл. 62,0 м); 12 — то же из сланца куммингтонит-роговообманково-плагиоклазового, Андреевский уч., скв. 16-66, гл. 20,6 м; обр. 16-3а; 17 — то же из амфиболита плагиоклазового эпидотизированного, р. Берда, Родионовский уч.; обр. 793; 18 — то же из аналогичной породы, обогащенной окисленной медной минерализацией, там же; обр. 794; 19, 21–23, 25, 28, 31 — железистая или ферророговая обманка из амфиболита плагиоклазового окварцованного, частично ослюденелого (19 — Ставролитовый уч., б. Крутая, скв. 14-87, гл. 251,0–255,0 м; обр. 957; 21 — там же, скв. 12-87, гл. 217,5–218,5 м; обр. 961; 22 — Сурожское м-ние, скв. 22-93, гл. 118,2 м; 23 — там же, гл. 118,3 м; 25 — Ставролитовый уч., б. Крутая, скв. 14-87, гл. 287,0–290,0 м; обр. 959; 28 — левый берег р. Берда, ниже б. Двойная; обр. 208; 31 — Сурожское м-ние, скв. 21-93-б, гл. 107,8 м); 20, 24, 26, 27, 33 — то же из сланца биотит-роговообманково-плагиоклазового окварцованного (20 — Ставролитовый уч., б. Крутая, скв. 13-87, гл. 269,4–272,4 м; обр. 969; 24 — б. Крымская, скв. 461-74, гл. 30,0 м; обр. 332; 26 — Ставролитовый уч., б. Крутая, скв. 13-87, гл. 82, 0–84, 0 м; обр. 967; 27 — там же, гл. 102,0–106,0 м; обр. 968; 33 — там же, скв. 16-87, гл. 110,5–112,0 м; обр. 1053); 29 — то же из сланца биотит-куммингтонит-роговообманково-плагиоклазового магнетитсодержащего, Сурожское м-ние, скв. 21-93-б, гл. 112,0 м; 30 — то же из амфиболита плагиоклазового пироксенсодержащего, там же, скв. 31-93, гл. 168,8 м; 32 — то же из кварцита биотит-магнетит-гиперстен-роговообманково-куммингтонитового, там же, скв. 28-93, гл. 324,6 м; 34 — чермакитовая роговая обманка из сланца биотит-роговообманково-плагиоклазового, Андреевский уч., скв. 23-77, гл. 125,5–126,0 м; обр. 342; 35 — то же из амфиболита плагиоклазового эпидотизированного, р. Берда, Родионовский уч.; обр. 795–а; 36 — то же из амфиболита ослюденелого, б. Крымская, скв. 152-77, гл. 116,5–118,5 м; обр. 459; 37–39 — феррочермакитовая роговая обманка из амфиболита плагиоклазового окварцованного, частично ослюденелого (37 — Сурожское м-ние, скв. 21-93, гл. 63,6–64,6 м; 38, 39 — там же, б. Собачья; обр. 1042, 1020); 40 — то же из сланца роговообманково-гранатового окварцованного, б. Крутая; обр. 10-66; 41 — то же из рудного метасоматита, Сурожское м-ние, скв. 21-93-б, гл. 114,7 м; 42 — феррочермакит из амфиболита плагиоклазового окварцованного, частично ослюденелого, там же, скв. 27-93, гл. 35,2–35,7 м; 43 — то же из сланца гранат-роговообманково-биотитового, Ставролитовый уч., б. Крутая, скв. 14-87, гл. 114,0–117,0 м; обр. 956; 44 — то же из сланца гранат-роговообманкового, левый берег р. Берда, б. Двойная; обр. 205; 45 — гастингситовая роговая обманка из кварцита гранат-куммингтонит-роговообманково-магнетитового, Сорокинский уч., скв. 75-94-1, гл. 196,6 м. Содержание п. п. п. в роговых обманках (ан. 9, 13, 15, 16, 22, 23, 29–32, 41, 45) получено расчетным методом. Кроме того, установлены, %: в ан. 22 — ZnO — 0,09; ан. 23 — ZnO — 0,04; ан. 28 — P_2O_5 — 0, 09; ан. 29 — ZnO — 0,04; ан. 31 — ZnO — 0,05; ан. 45 — ZnO — 0,07. Анализы выполнены в химической лаборатории ИГМР НАН Украины, аналитики Ж. В. Бабарина (ан. 18), А. Г. Котько (ан. 33, 35, 38, 39), О. П. Красюк (ан. 8, 11, 36), Р. Л. Левина (ан. 1, 2, 5–7, 10), Б. В. Мирская (ан. 3, 12, 14, 24, 34, 40, 44), А. В. Ренкас (ан. 37, 42), А. Я. Ротарь (ан. 17, 19–21, 25–27, 43), Г. А. Скринник (ан. 28), Л. Д. Смирнова (ан. 4) и в Техническом центре НАН Украины на микроанализаторе ICXA-733, аналитик В. Б. Соболев (ан. 9, 13, 15, 16, 22, 23, 29–32, 41, 45).

Повышенное количество Fe^{3+} установлено в маложелезистых куммингтонитах (ан. 1, 2) и в некоторых грюнеритах (ан. 9, 13). Это может быть связано не только с вхождением данного катиона в структуру минерала, а и с наличием в последнем вростков магнетита, которые могли образоваться при замещении роговой обманки куммингтонитом (в амфиболитах), а ферросилита и эвлита — грюнеритом (в эвлизитах). В остальных образцах куммингтонита и грюнерита Fe^{3+} либо вообще отсутствует (при микрозондовом анализе оно не определялось), либо содержание его ничтожно мало (до 0,02 ф. е.).

Количество Ca в большинстве изученных амфиболов близко к норме (0,20 ф. е.) для этого минерала и лишь в грюнеритах из гранат- и клинопироксенсодержащих кварцитов (ан. 7, 10) и эвлизитов (ан. 9) оно увеличивается до 0,40–0,72 ф. е., что зафиксировано и для грюнерита из кварцитов Финляндии [2]. Во всех грюнеритах отмечается изоморфное замещение Fe^{2+} кальцием, поскольку между этими компонентами существует четкая отрицательная связь. Некоторые исследователи считают, что увеличение содержания кальциевого компонента в амфиболах куммингтонит-грюнеритового ряда (в парагенезисе с кальциевыми амфиболами) связано с повышением температуры метаморфизма [3]. Ti в изученных амфиболах присутствует либо в ничтожно малых количествах, либо вообще отсутствует (ан. 4–6, 11, 13). Количество Mn в магнезиальных разностях обычно невелико (0,02–0,03 ф. е.), а в железистых составляет 0,07–0,10 ф. е., что, согласно [3], близко к норме. Что касается щелочей, то K в амфиболах, за некоторым исключением (ан. 7, 8, 13), практически отсутствует; содержание Na в магнезиальных разностях, согласно [3], близко к норме (0,07–0,075 ф. е.), а в железистых, за исключением ан. 7, значительно меньше нормы. Количество групп OH изменяется от 1,50 до 2,95 ф. е., что может быть связано не столько с особенностями данных минералов, сколько с аналитическими погрешностями. Спектральным анализом в грюнеритах из эвлизитов выявлены, г/т: Mn — 4000, Ni — 30–50, Co — 3–5, Ti — 10–30, Cu — 5–8, Zn — 200–600.

Кальциевые амфиболы *тремолит-актинолитового ряда* в СТЗ широко распространены; образование их связано с процессами относительно низкотемпературного метаморфизма, протекавшего в условиях эпидот-амфиболитовой и зеленосланцевой фаций. Среди рассматриваемых амфиболов выделяются тремолиты, магнезиальные и железистые актинолиты, причем если первые и вторые уже неоднократно изучались разными исследователями [1, 6, 7], то железистые актинолиты охарактеризованы здесь, по сути, впервые. Тремолиты с $f_{общ}$ = 6,3–9,0 % установлены в ультрабазитах, представленных серпентинизированными и амфиболизированными перидотитами, оливиновыми пироксенитами и серпентинитами. Маложелезистые актинолиты ($f_{общ}$ = 13,2–33,9 %) обнаружены в часто встречающихся хлорит-тремолит-актинолитовых породах, актинолititах, реже — в пироксенитах и бесполевошпатовых пироксеновых амфиболитах, а железистые их разности ($f_{общ}$ = 63,5–78,7 %) — в рудных метасоматитах и магнетитсодержащих кварцитах.

Бесцветный тремолит и бледно-зеленый актинолит наблюдаются в виде игольчатых и шестоватых, реже призматических и широкотаблитчатых кристаллов размером до 2–4 мм. Более интенсивно окрашенные актинолиты, слабо плеохроирующие в зеленых тонах, характерны лишь для железистых их разновидностей. По химическим свойствам (табл. 2) исследованные тремолиты (ан. 1–3) и магнезиальные актинолиты (ан. 4–8) весьма близки к аналогичным минералам СТЗ, описанным в работах [1, 6, 7]. Все они характеризуются высокими значениями кремнекислотности и магнезиальности, близким содержанием Ca и Fe^{2+}, незначительным количеством глинозема, Ti, Mn и щелочей. Основная часть глинозема входит в тетраэдрическую позицию, а наименьшее его количество установлено в тремолите из серпентинита. Подтверждается установленная ранее закономерность — наиболее глиноземистые актинолиты характеризуются общей железистостью ~ 25–40 % (изредка до 63) [3]. Между содержанием Si, с одной стороны, и Al и щелочей, с другой, отмечается четкая отрицательная корреляционная связь.

Особенностью железистых актинолитов (ан. 9–12), по сравнению с описанными выше, является их устойчивая более высокая кремнекислотность, повышенное количество Fe^{2+} (Fe^{3+} при микрозондовом анализе не определялось) и Mn при наи-

более низком содержании Mg, Σ Al и щелочей. Количество групп OH в изученных минералах, за редким исключением (ан. 5), несколько превышает средние значения, установленные для этого компонента [3], что возможно связано с определением его не прямым путем, а расчетным методом. Спектральным анализом в тремолите из перидотита выявлены, г/т: Mn — 400, Ni — 400, Co — 10, Ti — 300, V — 15, Cr — 300, Cu — 5, Sc — 20; в актинолите из амфиболизированного пироксенита — Mn — 800–1000, Ni — 300–600, Co — 40–50, Ti — 300–600, V — 20–60, Cr — 200–1000, Cu — 6–20, Sc — 15–25.

Из кальциевых амфиболов *роговые обманки* в СТЗ являются наиболее распространенными минералами. Среди них выделяются тремолитовая ($f_{общ}$ = 7,7–8,8 %), актинолитовая ($f_{общ}$ = 14,9–17,5), магнезиальная ($f_{общ}$ = 12,1–49,5), железистая ($f_{общ}$ = 50,1–82,4), чермакитовая ($f_{общ}$ = 24,7–49,9), феррочермакитовая ($f_{общ}$ = 50,2–69,4), феррочермакит ($f_{общ}$ = 62,3–73,2) и гастингситовая ($f_{общ}$ = 54,3 %) роговые обманки. Бесцветная тремолитовая и бледно-зеленая актинолитовая роговые обманки встречены только в ультрабазитах и бесполевошпатовых пироксеновых амфиболитах; магнезиальная светло-зеленая, железистая и чермакитовая зеленая и сине-зеленая роговые обманки установлены, главным образом, в окварцованных, частично ослюденелых и куммингтонитизированных амфиболитах. Феррочермакитовая роговая обманка и феррочермакит бутылочно-зеленого и густо-зеленого цвета выявлены в гранат-роговообманковых окварцованных сланцах, некоторых разновидностях амфиболитов и рудных метасоматитах. Реже всего встречается здесь темно-зеленая гастингситовая роговая обманка, обнаруженная в магнетитсодержащих кварцитах Сорокинского участка. Роговые обманки в перечисленных выше горных породах наблюдаются в виде удлиненно-призматических и шестоватых зерен размером от десятых долей до 1,0 мм.

Основные различия в химическом составе исследованных роговых обманок (табл. 3) заключаются не столько в их железистости (хотя этот параметр также является одним из основных, определяющих принадлежность их к той или иной группе), сколько в содержании в них Si и Al, причем немаловажное значение имеет характер распределения Al по позициям — Al_{IV} и Al_{VI}. Тремолитовые и актинолитовые роговые обманки характеризуются наиболее высокой кремнекислотностью и наиболее низкой глиноземистостью (соответственно, Al_{IV} = 0,36–0,53 и 0,68–0,69; Al_{VI} = 0,0–0,60 и 0,24–0,27 ф. е.). Дефицит Al_{IV} в ан. 1, 2 компенсируется введением в эту позицию Ti и Fe^{3+}. Некоторое уменьшение суммы этих ионов (меньше 8,0), возможно, связано с погрешностями аналитических методов. При резком различии магнезиальных и железистых роговых обманок по общей железистости они довольно близки по глиноземистости (Al_{IV} = 0,99–1,47 и 1,07–1,46 ф. е.; Al_{VI} = 0,25–0,70 и 0,30–0,67 ф. е.) и кремнекислотности. Исключение составляют лишь наиболее магнезиальные роговые обманки из ультрабазитов и пироксеновых бесполевошпатовых амфиболитов ($f_{общ}$ = 12,1–35,6 %), для которых характерно более высокое содержание Si и более низкое — глинозема (Al_{IV} = 0,80–0,95 и Al_{VI} = 0,0–0,36 ф. е.). В ан. 6, как и в тремолитах (ан. 1, 2), установлен дефицит Al_{IV}, который не полностью компенсируется введением в тетраэдр Ti и Fe^{3+}.

Особое место занимает резко отличающаяся от других железистая роговая обманка (ан. 33), которая содержит аномально высокое количество Al (ΣAl = 2,82; Al_{IV} = 1,15 и Al_{VI} = 1,67 ф. е.) и при повышенном содержании Fe^{3+} (0,68 ф. е.) и сравнительно невысоком Fe^{2+} (1,87 ф. е.) – незначительное количество Mg (0,54 ф. е.), в результате чего общая железистость ее достигает 82,4 %. Однако не ясно, действительно ли эта роговая обманка имеет такой специфический состав, указывающий на ее образование в условиях высокого давления [3], либо такое содержание Al, Fe^{2+} и Mg в ее составе получено в результате аналитических погрешностей.

Как и описанные выше магнезиальная и железистая роговые обманки, в составе чермакитовой (ан. 34–36) и феррочермакитовой (ан. 37–41) их разностей также отмечается много общего. Если по общей железистости они существенно отличаются друг от друга (см. выше), то по глиноземистости (соответственно Al_{IV} = 1,58–1,61 и 1,51–1,71 ф. е.; Al_{VI} = 0,50–0,97 и 0,40–1,06 ф. е.) и кремнекислотности весь-

Таблица 4. **Химический состав некоторых горных пород, из которых выделены и проанализированы роговые обманки и амфиболы тремолит-актинолитового ряда, %**

П р и м е ч а н и е. 1 — перидотит амфиболизированный и серпентинизированный, Андреевский уч., скв. 25-77, гл. 42,0–44,0 м; обр. 485; 2 — пироксенит оливиновый амфиболизированный, серпентинизированный, хлоритизированный, там же, скв. 22-77, гл. 109,3–109,8 м; обр. 385; 3 — пироксенит оливиновый амфиболизированный, серпентинизированный, ослюденелый, там же, скв. 199-77, гл. 163,0–164,5 м; обр. 449; 4 — хлорит-тремолит-актинолитовая порода, севернее с. Софиевка, скв. 34, гл. 107,3–108,8 м; обр. 399; 5 — амфиболит бесполевошпатовый магнетитсодержащий, Андреевский уч., б. Камышеватая; обр. 150-2; 6, 7, 12 — амфиболит плагиоклазовый окварцованный, ослюденелый, Ставролитовый уч., б. Крутая (6 — скв. 12-87, гл. 217,5–218,5 м; обр. 961; 7 — скв. 14-87, гл. 287,0–290,0 м; обр. 959; 12 — там же, гл. 251,0–255,0 м; обр. 957); 8, 9, 11, 13 — сланец биотит-роговообманково-плагиоклазовый, окварцованный, там же (8 — скв. 13-87, гл. 102,0–106,0 м; обр. 968; 9 — там же, гл. 82,0–84,0 м; обр. 967; 11 — там же, гл. 269,4–270,9 м; обр. 969; 13 — скв. 16-87, гл. 111,0–112,0 м; обр. 1053); 10 —

ма близки. Самые высокие значения глиноземистости (Al_{IV} = 1,82–1,92 и Al_{VI} = 0,23–1,13 ф. е.) и низкие — кремнекислотности свойственны феррочермакитам (ан. 42–44), общая железистость которых изменяется в пределах 62,3–73,2 %. Гастингситовая роговая обманка (ан. 45) по содержанию глинозема (Al_{IV} = 1,66 и Al_{VI} = 0,52 ф. е.), Si и общей железистости близка к охарактеризованным выше феррочермакитовым роговым обманкам, но заметно отличается от них более высоким содержанием щелочей (особенно Na); Fe^{3+} в ней, как и во многих других образцах роговых обманок (ан. 9, 13, 15, 16, 22, 23, 29–32, 41) при микрозондовом анализе определить не удалось. По имеющимся определениям Fe^{3+}, выполненным в исследованных амфиболах силикатным химическим анализом, количество его возрастает с увеличением общей железистости роговых обманок: от 0,01–0,25 в магнезиальных до 0,59–0,68 ф. е. — в железистых разностях.

По содержанию Ca изученные роговые обманки соответствуют принятой для этих минералов норме — 1,8 ± 0,1 ф. е. [2], иногда незначительно превышая ее. Исключение составляют некоторые тремолитовые (ан. 1), железистые (ан. 21, 26, 29, 32) и гастингситовые (ан. 45) разности, в которых содержание Ca снижается до 1,55–1,67 ф. е. В двух образцах упомянутых роговых обманок (ан. 2, 33) Ca < 1,50 ф. е. и поэтому они могут быть отнесены к субщелочным разностям рассматриваемых амфиболов. Из щелочей Na, по сравнению с K, всегда является преобладающим ионом, причем количество его закономерно возрастает в направлении от тремолитовой и актинолитовой к магнезиальной и железистой роговым обманкам и несколько снижается в чермакитовых роговых обманках. Наиболее высокое содержание Na установлено в гастингситовой роговой обманке (0,76 ф. е.). В таком же направлении в роговых обманках отмечается и увеличение содержания K, но количество его измеряется обычно сотыми долями ф. е., за исключением анализов 15, 16, 18, 22, 23, 30, 31, 33, 35, 39, в которых оно возрастает до 0,13–0,26 ф. е. Всем роговым обманкам свойственно весьма невысокое содержание Ti и Mn, несколько увеличивающееся от тремолитовой и актинолитовой к магнезиальной, железистой и чермакитовой роговым обманкам.

Большинство (> 65 %) изученных роговых обманок характеризуется недосыщенностью кальцием и щелочами [Σ (Ca + Na + K) < 2,3 ф. е.] и лишь меньшая их часть (ан. 10, 15, 16, 18, 22, 23, 30, 31, 35, 39–42, 44, 45), для которой эта сумма больше 2,3 ф. е., относится к амфиболам, насыщенным этими компонентами. Во многих роговых обманках п. п. п. заметно превышают допустимую норму в два иона, что, возможно, связано с аналитическими погрешностями. Количество редко встречающегося F (к тому же он не всегда определялся в анализах) в магнезиальных и железистых роговых обманках не превышает 0,01–0,08, изредка до 0,17 ф. е. (ан. 17). В других разностях роговых обманок F практически отсутствует.

По сравнению со средним составом кальциевых амфиболов из метаморфических пород, установленным для различных фаций метаморфизма [3], исследованные тремолитовая и актинолитовая роговые обманки (ан. 1–5) сопоставимы с роговыми обманками из зеленых сланцев, магнезиальная и железистая роговые обманки (ан. 6–33) — с таковыми эпидот-амфиболитовой фации, а чермакитовая, феррочермакитовая, гастингситовая роговые обманки и феррочермакит (ан. 34–45) — с таковыми амфиболитовой фации в ассоциации с кварцем (без гиперстена). Спектральным анализом в роговых обманках из оливинового пироксенита обнаружены, г/т: Mn — 500–1000, Ni — 300–600, Co — 20–50, Ti — 600–1000, V — 20–80, Cr — 200–500, изредка до 1500 (обр. 453), Cu — 10–15, Ge — 0–2, Sc — 15, Y — 15; в роговых обманках из плагиоклазового амфиболита —

амфиболит плагиоклазовый окварцованный, б. Крымская, скв. 152-77, гл. 116,5–118,5 м; обр. 459; 14 — то же ослюденелый, Сурожское м-ние, скв. 21-93-б, гл. 107,8 м. Кроме того, установлены, %: в ан. 2 — CoO — 0,02; ан. 4 — CoO — 0,01; ан. 5 — CoO — 0,01. Анализы 1, 3, 6–13 выполнены в химической лаборатории ИГМР НАН Украины, аналитики А. Я. Рогарь (ан. 9, 11–13), Т. И. Сатарова (ан. 3), Г. А. Скринник (ан. 6–8), Л. Д. Смирнова (ан. 1, 10); ан. 2, 4, 5 — в химической лаборатории треста Укрчерметгеология (Керчь), аналитик М. П. Бидриенко; ан. 14 — в химической лаборатории ГГП Кировгеология, аналитик Т. М. Лысенко.

Mn — 1500–5000, изредка до 10000, Ni — 50–200, Co — 20–100, Ti — 1000–5000, V — 200–500, Cr — 100–400, Nb — 0–4, Cu — 15–100, изредка до 1000 (обр. 794); Pb — 5–10, Zn — 100–500, Sc — 20–80, Y — 20–60, Yb — 3–5, Li — 0–25.

В табл. 4 приведены химические анализы ультрабазитов (ан. 1–4), амфиболитов (ан. 5–7, 10, 12, 14) и биотит-роговообманково-плагиоклазовых сланцев (рассланцованных ослюденелых амфиболитов) (ан. 8, 9, 11, 13), из которых были выделены и проанализированы мономинеральные фракции актинолита (обр. 385, 399), тремолитовой (обр. 485), актинолитовой (обр. 150–2), железистой (обр. 961, 957, 959, 967–969, 1053, 21–93–б/107, 8) и чермакитовой (обр. 459) роговых обманок. По химическому составу ультрабазиты (ан. 1–3) характеризуются низкой общей железистостью (15,4–20,0 %) и повышенной магнезиальностью (M/F = 4,0–5,4), низкой титанистостью и щелочностью и переменными значениями глиноземистости и известковистости, что указывает на принадлежность их к ультраферибазитам. Помимо этого, химические анализы горных пород, из которых были выделены и пранализированы куммингтонит (обр. 475), тремолит (обр. 488, 30–93/112), тремолитовая (обр. 486), магнезиальная (обр. 793, 794) и чермакитовая (обр. 795-а) роговые обманки, приведены в табл. 6 [4], а пород, из которых выделены тремолитовая (обр. 150-1) и магнезиальная (обр. 36-93/27,7; 150-3) роговые обманки — в табл. 3 [5]. На диаграмме А. А. Маракушева, учитывающей соотношение кремнекислотности и общей щелочности, ультрабазиты попадают в поле серпентинитов, а амфиболиты и биотит-роговообманково-плагиоклазовые сланцы — в поле амфиболитов. На классификационной диаграмме Н. П. Семененко точки состава ультрабазитов (ан. 1–4) располагаются в поле группы магнезиальных ультраосновных пород орторяда; бесполевошпатовых амфиболитов (ан. 5) — в поле группы щелочноземельно-малоглиноземистых ультраосновных пород орторяда; амфиболитов и биотит-роговообманково-плагиоклазовых сланцев (ан. 6–14) — в поле группы щелочноземельно-глиноземистых основных пород орторяда.

1. *Байраков В. В.* Вещественный состав, метаморфизм и вопросы асбестоносности ультраосновных пород Западного Приазовья: Автореф. дис. … канд. геол.-минерал. наук. — М., 1973. — 28 с.
2. *Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж.* Породообразующие минералы. — М.: Мир, 1965. — Т. 2. — 406 с.
3. *Костюк Е. А.* Статистический анализ и парагенетические типы амфиболов метаморфических пород. — М.: Наука, 1970. — 312 с.
4. *Кравченко Г. Л.* Породообразующие минералы Сорокинской тектонической зоны (Приазовье). 1. Островные силикаты // Мінерал. журн. — 2003. — **25**, № 1. — С. 50–61.
5. *Кравченко Г. Л.* Породообразующие минералы Сорокинской тектонической зоны (Приазовье). 2. Цепочечные силикаты // Там же. — **25**, № 2/3. — С. 5–10.
6. *Лазаренко Е. К., Лавриненко Л. Ф., Бучинская Н. И. и др.* Минералогия Приазовья. — Киев: Наук. думка, 1981. — 432 с.
7. *Усенко И. С.* Основные и ультраосновные породы Западного Приазовья. — Киев: Изд-во АН УССР, 1960. — 179 с.

Ин-т геохимии, минералогии и рудообразования НАН Украины, Киев Поступила 06.02.2001

РЕЗЮМЕ. Охарактеризовано магнезіально-залізисті амфіболи кумінгтоніт-грюнеритового ряду, кальцієві амфіболи тремоліт-актинолітового ряду та рогові обманки (тремолітова, актинолітова, магнезіальна, залізиста, чермакітова, ферочермакітова, ферочермакіт, гастингситова). Основну увагу приділено дослідженню хімічного складу породоутворювальних мінералів, які істотно різняться за вмістом Fe^{2+}, Mg, Ca, Al та лугів.

SUMMARY. The description of rock-forming minerals of the Sorokyne tectonic zone was continued; magnesian-ferrugineous amphiboles of cummingtonite-grunerite series, calcium amphiboles of tremolite-actinolite series and hornblendes (tremolite, actinolite, magnesian, ferrugineous, tschermakite, ferrotschermakite hornblende, ferrotschermakite, and hastingsite) have been characterized. Main attention was given to the study of chemical composition of rock-forming minerals which are considerably distinguished by the content of Fe^{2+}, Mg, Ca, Al and alkalis.

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ
MINERALOGICAL JOURNAL
(UKRAINE)

УДК 549.617.1:552.331(581)

Г. К. Еременко

Гелландит-(Y) из гранатов Афганистана

Приведена характеристика гелландита-(Y), обнаруженного в гранитах повышенной щелочности гельмендского комплекса Центрального Афганистана, который ассоциирует с алланитом-(Y), гадолинитом-(Y), фенакитом, цирконом.

В группу гелландита объединяют исключительно редко встречающиеся моноклинные боросиликаты (к. ч. B = 4) сложного состава, содержащие наряду с видообразующими Y и TR также Ca, Al, Fe, Ti, Be, Th и U. Минеральные виды этой группы: гелландит-(Y), гелландит-(Ce), таджикит-(Y), таджикит-(Ce), маттанаит-(Ce) и циприанит.

В настоящей статье описан гелландит-(Y), найденный в 1975 г. автором в одном из гранитных комплексов Гиндукуша в Афганистане.

Со времени описания Бреггером в 1903 г. голотипа гелландита (согласно современной терминологии — гелландит-(Y)) из гранитных пегматитов Норвегии [2], опубликованы данные лишь о нескольких находках гелландита в разных странах, в частности в гранитах Предаццо в Северной Италии [3, 4], в гранитных пегматитах Канады [5], Китая [6], Японии [8]. Наиболее полно описаны свойства и кристаллохимическая характеристика гелландита в работе [5]. Структура гелландита-(Y), по [7], представлена на рис. 1. Идеальная кристаллохимическая формула

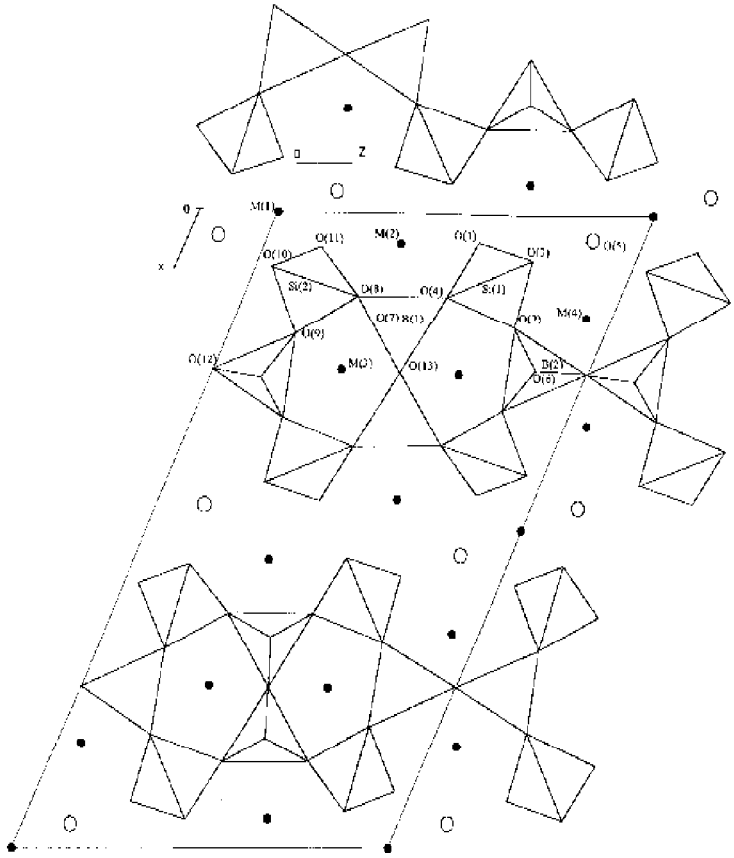


Рис. 1. Проекция структуры гелландита-(Y) на (010) [7] с обозначениями разных структурных положений катионов (M_1, M_2, M_3, M_4). Незалитые кружки — ионы гидроксила

© Г. К. Еременко, 2003

$(Ca\,TR)_4(Y, Ce)_2(Al, \square)_2[Si_4B_4O_{22}](OH)_2$.

Гелландит-(Y) обнаружен в кварц-альбит-микроклиновой лейкократовой пегматоидной породе, образующей шлировидные выделения в гранитах повышенной щелочности, входящих в состав многофазного гельмендского гранитоидного комплекса верхнего мела — палеогена. Минерал ассоциирует с алланитом-(Y), фенакитом, флюоритом, цирконом, щелочным амфиболом. Количественно преобладают алланит-(Y) и флюорит.

Гелландит-(Y) образует удлиненные таблитчатые по (010) кристаллы, иногда клиновидные, с хорошо различимой штриховкой по [001] на гранях (010), а также зерна неправильной формы, обычно прозрачные, светло-коричневого цвета разной интенсивности. Наиболее бледные зерна минерала слегка замутнены, и поверхность их покрыта мягкими порошковатыми

Таблица 1. **Межплоскостные расстояния гелландита-(Y)**

hkl	1		2		3		4	
	J	*d/n*, нм	*J*	*d/n*, нм	*J*	*d/n*, нм	*J*	*d/n*, нм
200	—	—	30	0,877	—	—	—	—
201	—	—	30	0,551	20	0,556	—	—
$20\bar{2}$	1	0,500	10	0,504	20	0,506	—	—
010	2	0,470	30	0,469	80	0,471	80	0,470
210	2	0,412	10	0,413	20	0,4151	10	0,414
401	2	0,372	30	0,3517	10	0,3535	10	0,3522
212	5рш	0,345	70	0,3436	70	0,3443	50	0,3433
012	—	—	5	0,3344	10	0,3349	—	—
410	3	0,322	70	0,3198	60	0,3214	40	0,3205
$60\bar{1}$	—	—	—	—	10	0,3145	—	—
$41\bar{2}$	3	0,306	60	0,3068	60	0,3075	40	0,3067
410	3	0,322	70	0,3198	60	0,3214	40	0,3205
$60\bar{1}$	—	—	—	—	10	0,3145	—	—
412	3	0,306	60	0,3068	60	0,3075	40	0,3067
212	6	0,287	60	0,2884	60	0,2896	50	0,2893
411	6	0,281	100	0,2812	80	0,2829	60	0,2819
013, $04\bar{3}$	10	0,2631	80	0,2635	100	0,2642	100	0,2635
$61\bar{1}$	8	0,2620	80	0,2603	50	0,2618	50	0,2606
$20\bar{4}$	—	—	10	0,2552	10	0,2557	10	0,2546
610	1	0,2490	10	0,2483	10	0,2490	10	0,2476
004	2	0,2390	20	0,2388	10	0,2393	10	0,2385
$80\bar{2}$	1р	0,2354	40	0,2345	20	0,2352	20	0,2342
121	—	—	—	—	10	0,2292	—	—
$31\bar{4}$	—	—	10	0,2247	10	0,2255	10	0,2245
710	—	—	20	0,2209	10	0,2218	10	0,2208
313	3	0,2160	40	0,2165	30	0,2173	30	0,2169
014, $22\bar{2}$	—	—	10	0,2127	10	0,2134	10	0,2127
812	1	02097	10	0,2093	10	0,2098	20	0,2095
$42\bar{2}$	1	0,2020	5	0,2029	10	0,2035	—	—
421	5	0,1967	30	0,1951	20	0,1962	30	0,1953
322, 023	6	0,1880	40	0,1887	50	0,1891	40	0,1885
10.01, 10.03	1	0,1836	—	—	5	0,1854	5	0,1849
805	0,5	0,1808	10	0,1801	5	0,1809	10	0,1807
802	0,5	0,1759	10	0,1760	10	0,1772	—	—
10.00	5	0,1759	20	0,1752	10	0,1760	30	0,1755
414, $40\bar{6}$	2	0,1709	20	0,1707	10	0,1711	10	0,1706
$82\bar{2}$	—	—	—	—	5	0,1664	5	0,1657
10.10	4	0,1649	20	0,16417	20	0,16477	20	0,16402
416	5	0,1611	20	0,16053	10	0,16099	10	0,16085
622	1	0,1591	20	0,15919	10	0,15966	10	0,15888
030	—	—	—	—	5	0,15694	5	0,15655
825	—	—	—	—	5	0,14337	5	0,14301
033	6	0,1408	20	0,14042	10	0,14077	20	0,14026

П р и м е ч а н и е. 1 — Афганистан, 2–4 по [5]: 2 — Норвегия, 3 — Италия, 4 — Канада. Условия съемки афганского образца: Fe — излучение, камера 57,3 мм, трубка БСВ-2. Аналитики Л. И. Горогоцкая, Л. И. Голуб.

вторичными минералами, возникшими в гипергенных условиях. Оптические свойства непостоянны. Визуально наименее измененные зерна имеют *Ng* — 1,76, *Np* — 1,74, *cNg* ≈ 31°, в заметно измененных зернах показатели преломления снижаются до ~ 1,65. Отмечается тонкое полисинтетическое двойникование по (100) и слабый, едва различимый плеохроизм от светло-коричневого до бесцветного.

Для детального изучения были отобраны наиболее прозрачные зерна без визуальных следов вторичных изменений.

Рентгенограмма афганского гелландита-(Y) практически идентична рентгенограммам высококристалличных образцов гелландита из других месторождений (табл. 1). Рентгенограммы зерен, затронутых изменением, обеднены, в них отчетливо проявляется только несколько наиболее сильных линий.

Химический состав образцов афганского гелландита-(Y) был изучен с помощью рентгеноспектрального анализа на микрозонде Cameca SX-30 (Франция), аналитик В. М. Верещака. В качестве стандартов использовались искусственные стехиометрические соединения, минералы с известным содержанием компонентов, металлы.

Химические анализы, приведенные в табл. 2, 3 показывают, что афганский гелландит-(Y) — типично иттриевый минерал, по составу наиболее близкий к гелландиту-(Y) из пегматитов Крагеро в Норвегии. Несколько своеобразно распределение в афганском гелландите-(Y) лантаноидов: соотношение лантаноидов цериевой группы ($Ln_{Ce–Nd}$) и иттриевой группы ($Ln_{Sm–Lu}$) составляет 1 : 3,2, преобладает средняя подгруппа ($Ln_{Sm–Ho}$) — 52,6 %. Нечетко выраженные максимумы приходятся на Nd и Dy. В связи с многокомпонентностью и изменчивостью состава, а также явлениями частичного выщелачивания некоторых компонентов и неизбежными аналитическими ошибками представить кристаллохимическую формулу гелландита сложно, несмотря на "решенную" кристаллическую структуру. Как показано в работе [7], структуру гелландита-(Y) определяет наличие боросиликатного цепочечного полирадикала идеального состава $[Si_4B_4O_{20}(OH)_2]^{14–}$. Кремнекислородные тетраэдры в радикале изолированы друг от друга и объединяются в цепочку двумя диборатными группами состава $B_2O_6(OH)$. В радикал входят Be^{2+} и, вероятно, часть Al^{3+}. Катионы с к.ч. = 6 занимают несколько позиций. Вода в минерале присутствует в виде гидроксила и занимает две позиции, что подтверждается и нашими данными — наличием структурированной полосы вблизи 3400 $см^{-1}$ и полос 1440 $см^{-1}$ в инфракрасном спектре афганского гелландита-(Y) (рис. 2). Возможно также присутствие фтора, который нами не определялся. Ниже приведен вариант эмпирической формулы афганского гелландита-(Y), исхо-

Таблица 2. **Химический состав минералов группы гелландита, %**

Компонент	1	2	3	4	5	6
SiO_2	22,51	24,41	25,14	26,65	24,70	23,35
TiO_2	0,52	0,2	—	0,38	6,53	3,72
Al_2O_3	3,14	4,59	4,06	2,88	—	2,30
Fe_2O_3	2,80	—	2,83	3,07	1,32	3,12
FeO	—	2,06	0,61	0,07	—	—
MnO	0,81	0,58	0,34	0,41	0,89	0,40
MgO	0,80	—	—	0,60	0,42	Следы
CaO	13,20	9,28	11,47	11,51	18,31	18,06
SrO	—	—	—	—	0,04	0,04
Na_2O	0,10	—	0,08	—	1,17	—
K_2O	0,02	—	0,36	—	—	—
Y_2O_3	22,38	26,53	21,75	{37,27	{32,43	{34,07
TR_2O_3	18,01	18,89	16,78	—	—	—
B_2O_3	10,47	8,47	11,07	10,50	12,70	14,47
BeO	0,28		1,40	—	—	0,20
ThO_2	0,16	0,57	—	1,46	0,50	0,50
Nb_2O_5	—	—	—	—	0,75	—
H_2O^+	4,80	5,30	3,81	3,75	—	—
H_2O^-	—	—	—	1,85	—	—
Сумма	100,0	100,88	99,70	100,34	99,76	100,23

Примечание. Гелландит-(Y): 1 — Афганистан, 2 — Канада [5], 3 — Китай, [6], 4 — Норвегия [9, 10]; 5, 6 — таджикит-(Ce), Таджикистан [1].

Таблица 3. **Химический состав редкоземельных элементов в афганском гелландите-(Y), %**

Элемент	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
TR + Y	0,3	3,3	0,7	7,0	4,5	0,1	6,4	0,8	8,7	4,7	6,2	—	5,2	—	52,1
TR	0,6	6,9	1,5	14,6	9,4	0,2	13,4	1,7	18,2	9,8	12,9	—	10,9	—	—

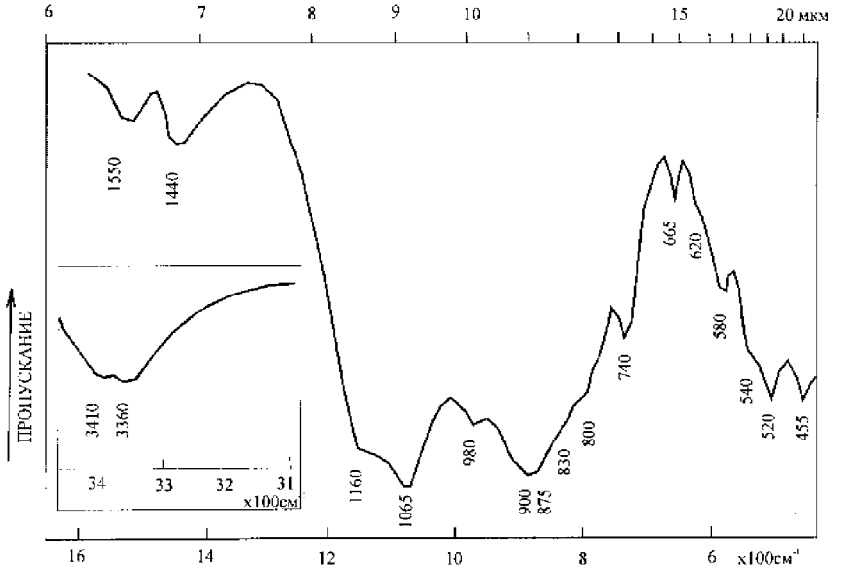


Рис. 2. Инфракрасный спектр афганского гелландита-(Y)

дя из предположения об устойчивости анионной части и наличия в ней кремния (Si = 4): $(Ca_{2,63}TR_{1,01}Mg_{0,21}Mn_{0,12})_{3,97}(Y_{2,12}(Al_{0,66}Fe_{0,37}Ti_{0,05}))_{1,10}[Si_{4,0}B_{3,21}Be_{0,12}\square_{0,67}O_{22-x}(OH)_x](OH)_2$. Некоторая условность этой формулы в том, что достоверное содержание воды неизвестно. Вместе с тем, соотношение основных групп катионов достаточно близко к идеальной формуле, за исключением бора. Во всех приведенных в литературе анализах гелландита-(Y) атомное отношение Si : B > 1, что свидетельствует о частичном эпигенетическом выщелачивании бора, столь типичном вообще для многих боросиликатов.

Для образования гелландита-(Y) первостепенное значение имеет высокая активность бора, накапливавшегося в числе летучих элементов в поздних дифференциатах гранитной магмы глубинных коровых очагов — в малых интрузиях щелочных или субщелочных редкометалльных гранитов и связанных с ними пегматитов, преимущественно состоящих из Y, TR, Be, U, Th, F, что и определяет характерную и устойчивую ассоциацию гелландита-(Y) с аллонитом-(Y), гадолинитом-(Y), фенакитом, флюоритом, а при наличии ниобия — с фергюссонитом-(Y). Условия появления гелландита-(Y) в гранитах реализуются крайне редко, с чем, очевидно, и связано ограниченное число его находок.

1. *Ефимов А. Ф., Дусматов В. Д., Алхазов В. Ю. и др.* Таджикит — новый боросиликат редких земель из группы гелландита // Докл. АН СССР. — 1970. — **195**, № 5. — С. 1190–1193.
2. *Brogger W. C.* Uber den Helandite, ein neues Mineral. // Nyt mag. natur. kristallinia. — 1903. — **41**. — P. 213–221.
3. *Emiliani F., Gandolfi G.* The accessory minerals from Predazzo granite (North Italy). Pt III (datolite, gadolinite, ancylite, synchisite, uraninite) // Miner. et Petrogr. acta. — 1965. — **11**. — P. 123–131.
4. *Gandolfi G.* Distribution and significance of heavy accessory minerals of Predacco granite (North Italy) // Ibid. — 1966. — **12**. — P. 215–238.
5. *Hogarth D. D., Chao G. Y., Harris D. C.* New data on hellandite // Can. Miner. — 1972. — **11**, No 4. — P. 760–776.
6. *Ma Renkuan, Zhang Yianhong, Yang Fenghua* Гелландит из Цзуань, провинция Хэбей, Китай // Дичжи сюэбао. Acta geol. sin. — 1986. — **60**, No 1. — P. 168–177.
7. *Mellini M., Merlino S.* Hellandite: a new type of silicoborate chain // Amer. Miner. — 1977. — **62**. — P. 89–99.
8. *Miyawaki Ritsura, Nakai Izumi, Nagashiva Kozo et al.* Первые находки хинганита, гелландита и воджинита в Японии // J. Miner. Soc. Jap. — 1987. — **18**, No 1/6. — P. 17–30.
9. *Oftedal J.* On the chemical composition of the hellandite // Contribs mineral. Norw. No 24. Norsk. geol tides. — 1964. — **44**. — P. 35–37.
10. *Oftedal J.* Ыber ben hellandit // Tschermaks miner. und petrogr. Mitt. — 1965. — **10**, No 1/4. — P. 125–129.

Крым. отд. Укр. гос. геол.-развед. ин-та, Симферополь Поступила 06.12.2002

РЕЗЮМЕ. Наведено характеристику гелландита-(Y), знайденого у гранітах підвищеної лужності, що належать до гельмендського комплексу Центрального Афганістану, в асоціації з алланітом-(Y), гадолінітом-(Y), фенакітом, флюоритом, цирконом.

SUMMARY. Helandite-(Y) was found from the helmend granitic complex (Central Afghanistan), where it is associated with allanite-(Y), gadolinite-(Y), phenakite, fluorite, zircon.

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ
MINERALOGICAL JOURNAL
(UKRAINE)

UDK 548.73:549.753.1

S. N. Danilchenko, C. Moseke, O. Boelling, P. A. Pavlenko, Z. Stachura, L. F. Sukhodub, B. Sulkio-Cleff

X-ray Analysis of Lattice Microdistortions and Crystallite Size in Bone Mineral under Model Demineralization

X-ray and electron diffraction patterns of bone mineral component are very diffuse and distorted in comparison with those of the well crystallized synthetic hydroxyapatite biomaterials. This is connected with small crystallite size and microdeformations of the crystal lattice of natural bone mineral. In this work the crystal structure clanges in the bone mineral subject to demineralization in 0.1 M HCl and 0.1 M EDTA solution were studied by *X*-ray diffraction analysis. The bone specimens were cut perpendicular to the proximal, radial or tangential bone axis, respectively. This permitted a comparison between structural characteristics of hydroxyapatite crystals of different morphology. From the (002) and (004) diffraction line widths the crystal dimensions L and the microdistortions ε were estimated for different types of morphology for initial and demineralized specimens. For initial specimens with proximal orientation L was in the range of 30 to 40 nm and ε was 0.1–0.2 %. The microstrain of the hydroxyapatite crystal lattice correlated in a wide range with the crystal dimension along the [00.1] axis irrespectively of the morphology type and the degree of demineralization. Appreciable destruction of the hydroxyapatite crystal lattice accompanied by stress relaxation occurred after treatment for 6 h by HCl or 48 h by EDTA.

E-mail: iapuas@gluk.apc.org

Introduction

There are many studies concerning the investigation of the process of demineralization of cortical bone [4, 6, 9, 15]. At first, bone resorption and progression of caries processes are normally being assumed to be very similar to the process of dissolution of the bone mineral particles [5]. Partial demineralization is extensively used to cortical bone grafts for enhancement of their osteoinductive properties [9]. Despite of wide application of bone grafts and osteoinductive calcium-phosphate ceramics in a large variety of clinical situations, the development of novel classes of organic-ceramic composites for bone reparation continues [14, 15]. This situation is also stimulating active investigations of demineralization and remineralization in bone tissue. Nevertheless, little is known about the changes of the substructural parameters of bone mineral during these processes.

Bone mineral has an apatite-like structure with hexagonal symmetry [1, 6, 12]. The crystallites have been reported to be needle-shaped or elongated platelets with dimensions of 20 to 40 nm along the *c*-axis perpendicular to the basal plane of the hexagonal cell. The *c*-axis of apatite in bone is generally parallel to collagen fibbers, which are arranged in lamellae (3–7 μm thick). In each lamella, collagen fibers are parallel to each other. In compact or cortical bone (diaphysis of long bones), the lamellae exhibit a typical organization consisting of osteons (or Haversian systems), interstitial lamellae, outer and inner circumferential lamellae. Collagen fibers have various orientations in osteonal bone and in lamellar bone with respect to the bone axis. This suggests that part of the mineral has its *c*-axes perpendicular to the bone axis, i. e. that there are more than two types of apatite morphology in bone [2, 13]. The evaluation of the behaviour of different oriented bone mineral crystals is possible by means of examination of the three surfaces perpendicular to the three bone axes after corresponding cutting of cortical bone specimens (Fig. 1).

The fact that *X*-ray diffraction patterns of bone mineral are very diffuse is traditionally explained by low crystallinity of bone hydroxyapatite and very small crystallite size [8]. At the

© S. N. Danilchenko, C. Moseke, O. Boelling, P. A. Pavlenko, Z. Stachura, L. F. Sukhodub, B. Sulkio-Cleff, 2003

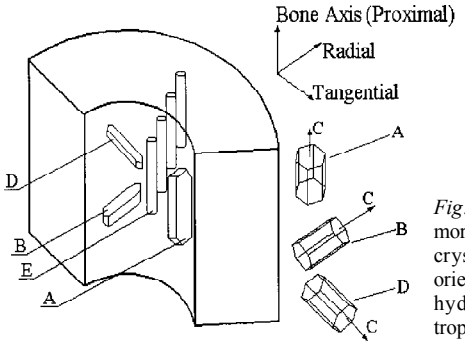


Fig. 1. Schematic view of hydroxyapatite crystals of different morphology in a diaphysis fragment: *A*, *B*, *D* — hydroxyapatite crystals of different morphology and the corresponding cell orientations; *C* — crystal axis perpendicular to the (002) plane of hydroxyapatite crystals; *E* — preferred orientation of the tropocollagen molecules in the osteonal bone

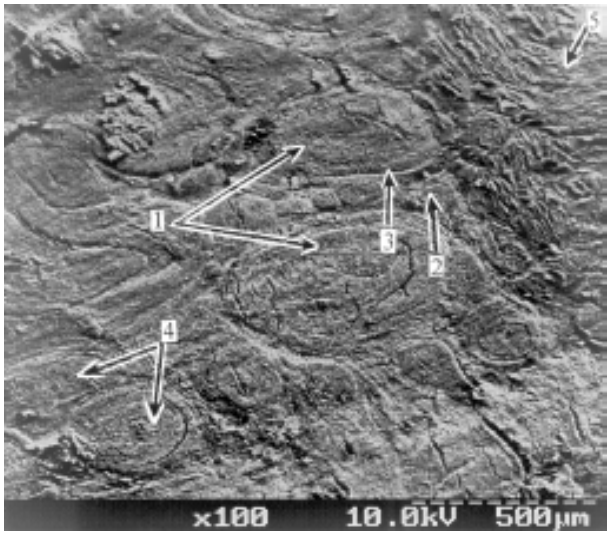


Fig. 2. Microstructures of the surface of specimens which were perpendicular to the proximal axis of diaphysis fragment: *1* — Haversian systems; *2* — intermediate lamellae; *3* — cementing substance surrounding Haversian systems (consisting of mineralized matrix with few collagen fibers); *4* — Haversian system in reconstruction stage; *5* — interstitial system

same time, the line width is sensitive not only to the small crystallite size in the direction normal to the reflecting planes, but also to lattice microdistortions [1, 3, 7, 11] characterized by the $\Delta d/d$ ratio (d being the interplanar spacing). These microdistortions may be caused by lattice substitutes and other crystalline imperfections. Apparently, both lattice microdistortions and crystallite size broadening are present in diffraction patterns examined.

The objective of this paper is to study changes in *X*-ray structural characteristics of bone mineral crystals of differing morphology under model demineralization in HCl and EDTA solutions, simulating corresponding processes in living bone tissue.

Materials and methods

Bone specimens were prepared from the femur of a mature cow, which was obtained immediately after slaughter. The diaphysis fragment of bone was boiled in water, mechanically cleaned and dried in air. In preparing the tissue before cutting the periosteum and endosteum were removed. Specimens were cut from a fragment of bone so, that each specimen surface was perpendicular to the proximal, radial or tangential bone axis, respectively (Fig. 1).

These specimens are further called proximal, radial, and tangential specimens. *X*-ray structure analysis of the three mutually perpendicular surfaces of these bone fragments enabled a comparison between structure characteristics of hydroxyapatite crystals of different morphology types [13].

Scanning electron microscopic examination showed that all of the specimens may be characterized as lamellar and osteonal bone (Fig. 2).

Since the diaphysis wall thickness is comparable in size to the cross section of the probing *X*-ray beam, sometimes specimens had to be prepared which were built up of two neighbouring bone sections (normally, two surfaces produced by one cut were analysed). The specimen size always were bigger than the cross section of the probing stable *X*-ray beam, so variations of the integral intensity are due only to losses of mineral contents per specimen, but

not to reduction of specimen size.

Chemical agents were 0.1 M HCl and 0.1 M EDTA solutions. The demineralization was performed at room temperature in 2 *l* solution under constant stirring. The pH of solutions (≈ 1.0) was constant during the demineralization process. After treatment specimens were washed in distilled water and dried in air.

X-ray diffraction analysis was carried out with a Siemens diffractometer D 5000 using CuK_α radiation and Bragg-Brentano geometry [11]. The specimens were first scanned in continuous mode over the range of 2ϑ angles (ϑ being the Bragg angle) from 10 to 60° to obtain a general diffraction pattern and then in the stepwise mode to have more accurate diffraction (002) and (004) line shapes.

All procedures of the profile fitting, that is: background separation, smoothing, $K\alpha_2$ stripping, selection of profile shape function, and determination of integral breadth, were carried out with use of the software of the diffractometer D 5000 with definition of errors of each stage. The total error of the peak fitting and determination of integral breadth did not exceed 10–15 %.

To avoid influence in diffraction line broadening by other calcium phosphate phases the high temperature test of the phase purity was made [10]. The diffraction patterns of the bone specimen after heating up to 1200 °C correspond to hydroxyapatite crystal lattice suggesting that the investigated samples of biogenic apatite are characterized by high phase purity.

From the (002) and (004) line widths corresponding to different orders of reflection from one and the same plane, the lattice microdistortion $\varepsilon = \Delta d/d$ and the crystallite size L were estimated in the direction normal to the specimen surface by well-known approximation technique [7, 11]. Powdered polycrystalline NaCl was used as reference specimen free of size and distortion broadening. The (200) line width of NaCl after $K\alpha_2$ stripping was recalculated for 2ϑ angles corresponding to hydroxyapatite (002) and (004) lines. Attention was paid for avoiding the moistening of the reference specimen by keeping it under dry atmosphere.

All diffraction profiles recorded were well approximated by the Lorentzian (Cauchy) function $y = (1 + \alpha x^2)^{-1}$. The use of the Gauss function gave considerably large errors. In the case of Lorentzian function the diffraction line width satisfies the simple condition: $B = b + \beta$, where B is the integral width of the specimen profile (without $K\alpha_2$), b is that of the reference specimen (instrumental broadening), and β is the physical broadening. Furthermore,

$$\beta = \frac{\lambda}{L \cdot \cos\vartheta} + 4\varepsilon \cdot \mathrm{tg}\vartheta + g(\alpha) \ , \qquad (1)$$

where the first term is the contribution from the crystallite small size broadening, the second term is that from the strain broadening, the third term is that from faults in layered structures (crystallographic misplacement of successive layers), and λ is the CuK_α wavelength. However, not all diffraction lines are sensitive for faults in layered structures. For hexagonal structure profile broadening occurs only for lines with crystallographic indexes *HKL* satisfying an equation: $H\text{-}K = 3N \pm 1$, where N is integer number [3]. Hence, broadening owing to faults in layered structures is impossible for the (002) and (004) diffraction lines of hydroxyapatite. If the physical broadening β is only caused by the two factors ε and L, the following condition is valid if $\varepsilon \neq 0$ and $L < 200$ nm [3, 11]:

$$\cos\vartheta_1/\cos\vartheta_2 < \beta_2/\beta_1 < \mathrm{tg}\vartheta_2/\mathrm{tg}\vartheta_1 \ , \qquad (2)$$

where index *1* corresponds to the (002) line and index *2* to the (004) line.

Results and discussion

All peaks in the diffraction patters of the untreated specimens (Fig. 3, *a*) correspond to the hydroxyapatite lattice (ref.: JCPDS no. 9-432).

X-ray diffraction patterns of specimens cut from the bone perpendicular to the proximal bone axis differ significantly from those of specimens perpendicular to the radial or tangential axis, while in the two latter case the patterns are similar. The distinctions might be explained by the assumption that there are more than two types of morphology in hydroxyapatite crystallites as follows from the *X*-ray pole figure analysis of differently oriented bone specimens [13].

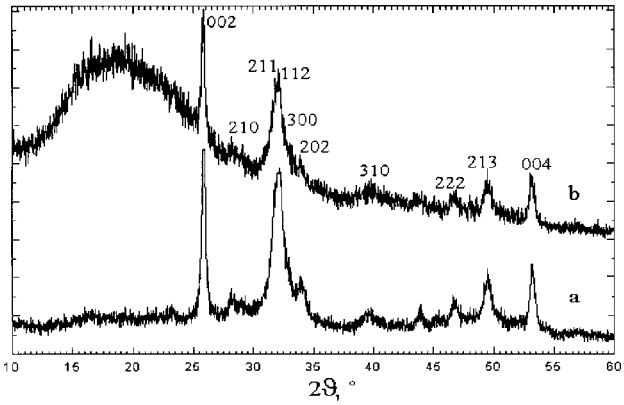


Fig. 3. Diffraction patterns of samples cut perpendicular to the proximal bone axis: *a* — untreated samples; *b* — sample after 4 h demineralization in 0.1 M HCl solution

Already after 4 h treatment in the 0.1 M HCl solution the diffraction patterns exhibit a halo at angles $2\vartheta \approx 20°$ (Fig. 3, *b*), indicating an amorphous phase. As can be seen from the diffraction patterns, the increased intensity of the halo does not correlate with the decreased integral intensity of the (002) peak, suggesting that this amorphous phase is not a product of hydroxyapatite decomposition, but the result of the interaction of the bone organic component with the demineralizing solution. In diffraction patterns for specimens cut perpendicular to the radial or tangential bone axis the halo is asymmetric and shifted towards small 2ϑ angles. This is likely to be due to macrostresses resulting from spatial and/or mechanical factors that are different for specimens of different orientation owing to the compact bone anisotropy.

An important structural characteristic of bone hydroxyapatite is the integral intensity $I_{(002)}$ of the (002) peak. The integral intensity of the peak (peak area) is proportional to the total area of reflecting crystal planes. Hence, with the Bragg-Brentano geometry the integral intensity of the (002) peak is proportional to the number of crystallites whose [00.1] axis is perpendicular to the specimen surface. Thus, in the studies of bone specimens of different orientation, $I_{(002)}$ can serve as a criterion for the quantitative estimation of morphology types in the bone mineral phase. Table 1 shows demineralization alterations of $I_{(002)}$ with time for hydroxyapatite crystals of different morphology.

As can be seen from the diffraction patterns and Table 1 the (002) and (004) peaks corresponding to the morphology of proximal orientation show much higher intensities compared to the other morphologies for both untreated and demineralized specimens. The demineralization rates for crystallites of different morphology are similar. The (004) peaks of the radial and tangential morphologies vanish totally after 12 h treatment in 0.1 M HCl solution. Demineralization in 0.1 M EDTA solution gave similar results at considerably lower reaction rates. The diffraction patterns of specimens treated for 24 h in 0.1 M EDTA and for 4 h in 0.1 M HCl solutions are practically identical.

Table 1. **Integral intensities $I_{(002)}$ of the (002) peak obtained from step scan data for untreated and demineralized specimens of different orientations (arbitrary units)**

Specimens	Orientation perpendicular to, %		
	Bone proximal axis	Radial axis	Tangential axis
Untreated	210.0 ± 7.0 [a)]	63.7 ± 20.2	67.4 ± 19.7
	250.5± 6.0 [b)]	63.2 ± 18.0	90.7 ± 12.7
	194.8 ± 7.2 [c)]	81.1 ± 16.8	
	203.9 ± 6.8		
	327.2 ± 5.4		
2 h, HCl	221.9 ± 6.8 [a)]	*A*	*A*
4 h, HCl	177.4 ± 8.0 [a)]	*A*	*A*
6 h, HCl	121.3 ± 10.1 [b)]	*A*	*A*
12 h, HCl	89.2 ± 13.9 [b)]	*B*	*B*
24 h, EDTA	180.2 ± 7.8 [c)]	*A*	*A*
48 h, EDTA	174.2 ± 8.4 [c)]	*A*	*A*

N o t e. *A* — diffraction peak very diffuse and hardly pronounced, measurement error exceeding 30 %; *B* — diffraction peak not found; [a), b), c)] — data for the same specimen.

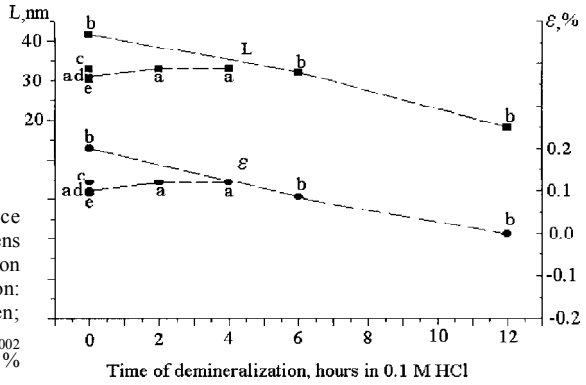


Fig. 4. Crystal dimension L and lattice microdistortion ε of hydroxyapatite of specimens perpendicular to the proximal axis as a function of demineralization time in 0.1 M HCl solution: *a*, *b*, *c*, *d*, *e* — data for the same specimen; calculation errors of L and ε depend on the I_{002} measurement errors ranging from 5.4 to 13.9 % for these specimens

Fig. 4 and Table 2 present lattice microdistortions and crystallite sizes determined from the physical broadening of the (002) and (004) lines of untreated and demineralized specimens with surface oriented perpendicular to the proximal bone axis. Errors in the calculations of the lattice microdistortions and crystallite sizes depend on errors in the measurements of the integral intensities given in Table 1.

In the frame of the used model, in a wide range the microdistortions of the hydroxyapatite crystal lattice correlate with the crystal dimension along the [00.1] axis irrespective of the type of morphology and degree of demineralization. Large crystals correspond to large microdistortions. The direct relation found between the calculated ε and L values suggests that microdistortions in hydroxyapatite are mostly due to geometric factors.

It is evident from Table 2 that at the early stages of demineralization in EDTA (up to 24 h) the crystallite size and lattice microdistortion tend to increase. A possible explanation is a decreased relative content of crystallites with lower ε and L values as a result of faster dissolution. Thus their contribution to the integral line intensity is reduced, whereby the average ε and L values are greater. For HCl demineralization the above tendencies are less pronounced.

For all specimens examined except for those demineralized in HCl for 12 h the condition of equation (2) is valid, pointing to lattice microdistortions and small crystallite sizes as a combination of factors which contribute to the diffuse line shape. However, in the case of 12 h-demineralization in HCl $\cos\vartheta_1/\cos\vartheta_2 \approx \beta_2/\beta_1$. This suggests that the line broadening is only due to small crystallite size without any contribution from lattice microdistortions indicating the formation of small crystallites with perfect lattice during the demineralization process. This may be explained by non-homogeneity of the biogenic hydroxyapatite crystal structure and the early dissolving of these unperfected parts of crystallites.

For crystallites of radial or tangential orientation it was not possible to determine the ε and L values because the (004) peak is very diffuse. However, for untreated specimens it was possible to measure in some cases the physical broadening of the diffraction lines with an error of about 25 %. This permits only a semi-quantitative description of the structure characteristics.

The contribution of lattice microdistortions to the line broadening is higher for crys-

Table 2. **Microdistortions e and crystallite sizes L for morphology corresponding to the proximal orientation of the [002] axis for untreated and demineralized specimens**

Parameter	Untreated specimens	Demineralized specimens					
		HCl				EDTA	
		2 h	4 h	6 h	12 h	24 h	48 h
$\varepsilon = \Delta d/d$, %	0.124 ± 0.043	0.120	0.120	0.086	~ 0.0	0.138	0.069
	$n = 5$	± 8 %	± 8 %	± 10 %	—	± 11 %	± 12 %
L, nm	33.34 ± 48.0	33.0	33.0	32.0	19.0	35.7	30.0
	$n = 5$	± 8 %	± 8 %	± 10 %	±14 %	± 11 %	± 12 %

N o t e. The data for untreated specimens include the number n of specimens measured and the root-mean-square deviation as a criterion for the ε and L spreads in the whole examined bone fragment.

tallites of radial and tangential orientation than for those of proximal orientation. The average crystallite size in the direction perpendicular to the (002) planes is also bigger for the radial and tangential morphology than for the proximal morphology, namely 40 to 50 nm.

Conclusion

The structural characteristics of bone mineral crystallites have been examined as function of time of the demineralization in 0.1 M HCl and EDTA solutions. The obtained data are in agreement with conclusions taken from the study of the bone hydroxyapatite texture [13] which show that there are more than two morphology types in bone mineral.

The *X*-ray diffraction analysis of proximal specimens, i. e. corresponding to strong morphology, permitted lattice microdistortions, ε and crystallite size, *L* to be determined for untreated and demineralized specimens. In the case of specimens of less pronounced morphology, namely the radial or tangential specimens, ε and *L* values were determined semi-quantitatively.

It was found that there is a correlation between the ε and *L* values in a wide range irrespective of morphology type and demineralization conditions.

The alterations of the peak intensity of the (002) reflection and the *L* and ε values with the time of demineralization suggest that at the early stages small crystallites undergo destruction, which results in averaged *L* and ε values somewhat increasing. As the demineralization proceeds further, the destruction of the mineral phase leads to decreased crystallite size and relaxation of microdistortions. The latter phenomena do not differ for different hydroxyapatite morphologies, except that a complete destruction of less pronounced morphologies occurs faster.

Acknowledgments

This work was supported by the BMBF, Berlin, WTZ-UKR 007-98. and by the Ministry of Science and Technology of Ukraine, Kiev. The authors thank Dr. S. Yudina for her valuable assistance in the preparation of the manuscript.

1. *Arsenault A. L., Grynpas M. D.* Crystals in calcified epiphyses cartilage and cortical bone in the rat // Calcif. Tissue Int. — 1988. — **43**. — P. 219 –225.
2. *Ascenzi A., Bigi A., Ripamonti A., Roveri N. X*-ray diffraction analysis of transversal osteonic lamellae // Ibid. — 1983. — **35**. — P. 279 –283.
3. *Barret C. S., Massalski T. B.* Structure of metals. Crystallographic methods, principles and data. — Oxford: Pergamon Press, Third revised edition, 1984. — 685 p.
4. *Brik A., Brik V.* Mechanisms of diffusion in biominerals and bone demineralization at space flights // Mineral. Journ. (Ukraine). — 1998. — **20**, No 5. — P. 46–61.
5. *Christoffersen J., Christoffersen M. R., Kjaergaard N.* The kinetics of dissolution of calcium hydroxyapatite in water at constant pH // J. Crys. Growth. — 1978. — **43**. — P. 501–511.
6. *Glimcher M. J., Bonar L. C., Grynpas M. D. et al.* Resent studies of bone mineral: is the amorphous calcium phosphate theory valid? // Ibid. — 1981. — **53**. — P. 100–119.
7. *Klug H. P., Alexander L. E. X*-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. — Amsterdam: Elsevier, 1976. — 538 p.
8. *Legros R., Balmain N., Bonel G.* Structure and composition of the mineral phase of periosteal bone // J. Chem. Res. — 1986. — P. 8–9. — (S); J. Chem. Res. — 1986. — P. 0132–0170. — (M).
9. *Lewandrowski K. U., Tomford W. W., Michaud N. A. et al.* An electron microscopic study on the process of acid demineralization of cortical bone // Calcified. Tissue Int. — 1997. — **61**. — P. 294–297.
10. *Liao C. J., Lin F. H., Chen K. S., Sun J. S.* Thermal decomposition and reconstitution of hydroxyapatite in air atmosphere // Biomaterials. — 1999. — **20**. — P. 1807–1813.
11. *Modern* Powder Diffraction / Ed. D. L. Bish, J. E. Post. — Michigan: Mineral. Soc. of America, 1989. — 435 p. — (Rev. in Mineralogy; Vol. 20).
12. *Rey C.* Calcium phosphate biomaterials and bone mineral. Differences in composition, structures and properties // Biomaterials. — 1990. — **11**. — P. 13–15.
13. *Sasaki N., Sudoh Y. X*-ray pole figures analysis of apatite crystals and collagen molecules in bone. // Calcified Tissue Int. — 1997. — **60.** — P. 361–367.
14. *Tenhuisen K. S., Martin R. I., Klimkiewicz M., Brown P. W.* Formation and properties of synthetic bone composite — apatite-collagen // J. Biomed. Mater. Res. — 1995. — **29**. — P. 803–810.
15. *Walsh W. R., Christiansen D. L.* Demineralized bone matrix as a template for mineral-organic composites // Biomaterials. — 1995 — **16**. — P. 1363–1371.

Inst. of Appl. Physics of Nat. Acad. of Sci. of Ukraine, Sumy, (Ukraine)
Inst. of Nuclear Physics of Muenster Univ., Muenster (Germany)
Inst. of Nuclear Physics, Cracow (Poland)

Received 30.11.2001

РЕЗЮМЕ. Картины рентгеновской и электронной дифракции минеральной компоненты костной ткани очень размыты и искажены по сравнению с хорошо кристаллизованными синтетическими биоматериалами на основе гидроксилапатита. Это связано с малым размером кристаллитов и микродеформациями кристаллической решетки минеральной компоненты костной ткани. Методом рентгеноструктурного анализа изучены структурные изменения минеральной компоненты костной ткани при деминерализации в 0,1 М HCl и 0,1 М EDTA. Исследуемые поверхности образцов были перпендикулярны проксимальному, тангенциальному и радиальному направлениям трубчатой кости, что позволило сравнить структурные характеристики кристаллов разных морфологических типов. Из анализа физического уширения дифракционных линий (002) и (004) оценены микродеформации решетки ε и размеры кристаллитов *L* разных морфологических типов для исходных и деминерализованных образцов. Для исходных образцов с проксимальной ориентацией *L* и ε находятся в пределах 30–40 нм и 0,1–0,2 % соответственно. Обнаружена корреляция между микродеформацией решетки и размером кристаллитов вдоль оси [00.1] независимо от их морфологического типа и степени деминерализации. Заметная деструкция поверхности кристаллитов биоапатита, сопровождающаяся релаксацией напряжения происходит после 6 ч обработки в 0,1 М HCl или 48 ч в 0,1 М EDTA.

РЕЗЮМЕ. Картини рентгенівської та електронної дифракції мінеральної компоненти кісткової тканини дуже розмиті в порівнянні з добре кристалізованими синтетичними біоматеріалами на основі гідроксилапатиту. Це зумовлено малим розміром кристалітів та мікродеформаціями кристалічної решітки мінеральної компоненти кісткової тканини. Методом рентгеноструктурного аналізу досліджено структурні зміни у мінеральній компоненті кісткової тканини під час демінералізації в 0,1 М HCl та 0,1 М EDTA. Поверхні зразків були перпендикулярні проксимальному, тангенціальному та радіальному напрямкам трубчатої кістки, що дозволило порівняти структурні характеристики кристалів різних морфологічних типів. З аналізу фізичного розширення дифракційних ліній (002) та (004) оцінені мікродеформації решітки ε і розмір кристалітів *L* різних морфологічних типів для вихідних та демінералізованих зразків. Для вихідних зразків з проксимальною орієнтацією *L* і ε знаходяться у межах 30–40 нм і 0,1–0,2 % відповідно. Виявлена кореляція між мікродеформацією решітки та розміром кристалітів вздовж напрямку [00.1] незалежно від їх морфології та умов демінералізації. Помітна деструкція поверхні кристалітів біоапатиту, що супроводжується релаксацією напруженості решітки, спостерігається після 6 годин обробки в 0,1 М HCl або 48 годин в 0,1 М EDTA.

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ
MINERALOGICAL JOURNAL
(UKRAINE)

УДК 546.841:549.752.143:548.32

Б. Г. Шабалин, В. В. Радчук

Двойные фосфаты тория со структурой монацита и изоморфизм в них

В результате термообработки приготовленных гелей синтезирован ряд двойных ортофосфатов тория состава $B\mathrm{Th}(\mathrm{PO_4})_2$ (B = Ca, Sr, Cd, РЗЭ), которые изучены с помощью рентгенофазового и инфракрасного спектроскопического анализов. Установлено, что полученные соединения являются структурными аналогами и относятся к структурному типу монацита. Показано, что данный тип структуры остается стабильным в температурном интервале 20−1300 °С, а указанные соединения по своим иммобилизационным характеристикам (изоморфная емкость, радиационная стойкость и низкая растворимость) не уступают другим фосфатным соединениям, а также сложным цирконотитанатным оксидам и силикатам, предложенным в качестве кристаллических матриц для длительного хранения и захоронения радиоактивных отходов.

В последнее время уделяется большое внимание изучению минералоподобных керамических материалов, используемых в качестве матриц для локализации радионуклидов и захоронения радиоактивных отходов (РАО), о чем свидетельствуют статьи и материалы конференций, посвященные этой проблеме [7, 8, 11, 16]. Минералы-концентраторы, используемые как основа этих материалов для получения гомогенного продукта с равномерным распределением радионуклидов, должны обладать высокой химической, радиационной и термической стойкостью, способностью к широкой вариации химического состава без изменения типа кристаллической решетки. В связи с этим большое значение приобретает разработка научных основ локализации радионуклидов в потенциальных минералах-концентраторах и прогнозирование их химического состава. Способность фосфатов тория образовывать многокомпонентные твердые растворы, устойчивые в широком температурном интервале, определяет возможность их использования в качестве кристаллических матриц для иммобилизации отходов ядерных производств. Такие материалы могут служить подходящей формой для включения актиноидов, а также радиоактивных редкоземельных элементов (РЗЭ), содержащихся в отработанном ядерном топливе (ОЯТ).

Одной из таких перспективных может быть матрица на основе двойного кальций-ториевого ортофосфата, встречающегося в природе в виде минерала брабантита $\mathrm{CaTh}(\mathrm{PO_4})_2$ [14]. Брабантит кристаллизуется в структурном типе монацита и характеризуется моноклинной решеткой с параметрами $a = 0{,}6726$, $b = 0{,}6933$, $c = 0{,}6447$ нм, $\beta = 103{,}53°$, $z = 4$, пространственная группа $P2_{1/n}$. Координационное число атомов металла по кислороду равно 9. Структуру монацита можно представить в виде трехмерного каркаса, образованного тетраэдрами $\mathrm{PO_4}$ и полиэдрами $\mathrm{MeO_9}$, связанными между собой ребрами и вершинами. Благодаря этому образуется прочная каркасная структура, о чем свидетельствует высокая температура плавления и низкая его растворимость даже в концентрированных минеральных кислотах [3]. В то же время установлено, что валентность атомов не играет существенной роли для образования соединений со структурой типа монацита. Необходимо соблюдение таких условий: сумма валентностей атомов металлов и неметаллов в формуле соединения равна 8; значение отношения суммы атомов металлов к анионному комплексу — 1 : 1. При этом определяющая роль в формировании устойчивой монацитовой структуры принадлежит размерному фактору, зависящему от ионных радиусов сочетающихся анионов и катионов. В литературе практически отсутствуют данные о фосфатах состава $\mathrm{CaTh}(\mathrm{PO_4})_2$ с участием Sr, Cd и трехвалентных лантаноидов.

© Б. Г. Шабалин, В. В. Радчук, 2003

Авторами статьи изучены условия синтеза и некоторые свойства синтетического брабантита как перспективной мономинеральной матрицы для иммобилизации РЗЭ, актиноидов, ^{90}Sr и других поливалентных элементов, входящих в состав РАО. Для этого в кристаллическую решетку брабантита вводили Sr и РЗЭ (La, Ce, Nd, Sm) как элементы-имитаторы РАО, а также Cd и Gd как возможные поглотители нейтронов.

К настоящему времени для синтеза фосфатов применяются методы, основанные на реакциях в водных растворах, расплавах и твердых фазах [6]. Нами брабантит и твердые растворы на его основе синтезированы прокаливанием осадков, полученных золь-гель методом (таблица). В качестве исходных реактивов использовали нитраты или хлориды марки "х. ч." и ортофосфорную кислоту с удельным весом 1,68 г/см^3 (14,52 М раствор). Анализ растворов исходных солей РЗЭ, Sr и Cd проводили трилонометрически [9], растворов Th — гравиметрически [10].

В приготовленные смеси водных растворов нитрата тория и соответствующей соли щелочноземельного элемента, Cd и РЗЭ, взятых в стехиометрическом соотношении, добавляли по каплям заданное количество ортофосфорной кислоты.

При постоянном перемешивании растворов и осадителя получался белый осадок-гель (за исключением образца состава $CaCe(PO_4)_2$ темно-коричневого цвета), осадки сушили при 90 °С до испарения влаги. После растирания и перемешивания проводили изотермический отжиг на воздухе при 600 °С в течение трех часов для удаления оксидов азота, а потом при 1200 °С — два-четыре часа.

Для получения керамических образцов спеченные порошки с керамикообразующими добавками (до 5 %) прессовали в таблетки диаметром 1,5 см под давлением 10 МПа. Таблетки нагревали до 1200 °С (скорость нагрева составляла 10°/мин) и выдерживали при этой температуре на протяжении двух часов, после чего охлаждали в отключенной печи до температуры 200 °С.

Полученные образцы исследовали методами порошковой рентгенографии (ДРОН-3.0, Cu_α-излучение с Ni-фильтром), инфракрасной спектроскопии (Specord-75 в диапазоне частот 400–1500 см$^{-1}$ на подложках KBr), а также подвергали радиационному облучению в соответствии с методикой, описанной в работе [4]. Поглощенная максимальная доза составляла $3{,}0\cdot10^7$ Гр, время набора дозы — 60 сут. Отметим, что стандарты МАГАТЕ рекомендуют исследование радиационной стойкости консервирующих высокоактивные отходы (ВАО) матриц проводить до поглощенных доз в интервале от 10^3 до 10^7 Гр [13]. Рентгенографические и ИК-спектроскопические характеристики исходных и радиационно облученных образцов практически не претерпели каких-либо изменений. Как следует из анализа ИК-спектров, после γ-облучения образцов ортофосфатные группы сохраняются. Местоположения рефлексов на рентгенограммах исходных и радиационно облученных образцов оставались практически неизменными, наблюдалось лишь незначительное перераспреде-

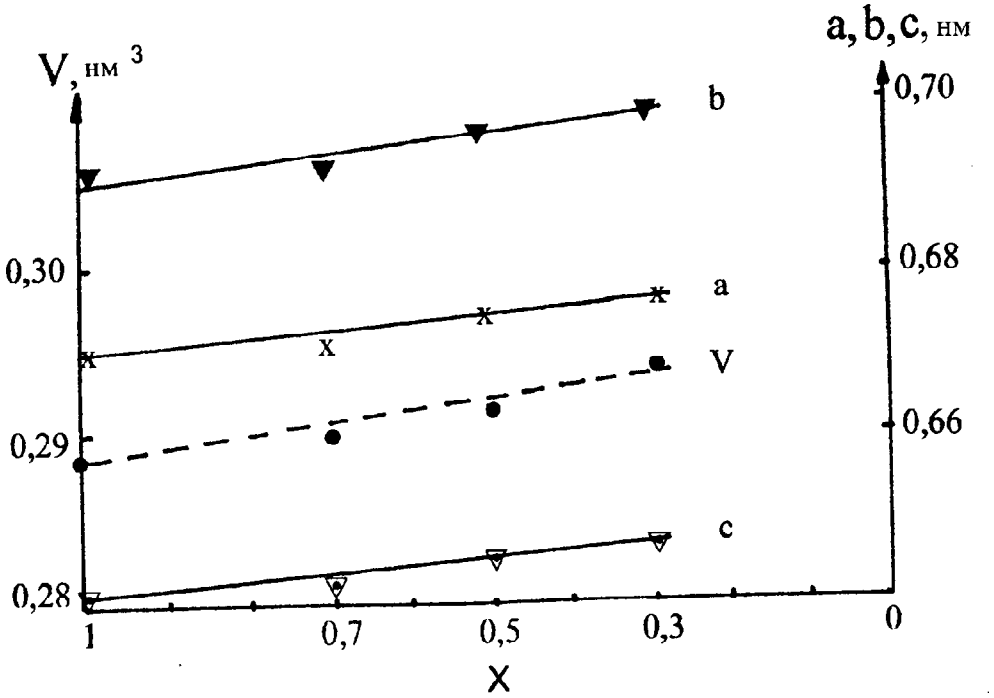


Рис. 1. Зависимость параметров элементарной ячейки синтетических брабантитов ряда $Ca_xSr_{1-x}Th(PO_4)_2$ от содержания стронция ($0 < x \leq 1$)

ление интенсивностей наиболее сильных рефлексов рентгенограмм облученных образцов, по сравнению с исходными, прежде всего на малых углах ($2\varnothing < 40°$). При этом системных изменений установить не удалось. В то же время не исключено, что под влиянием ионизирующего излучения в образцах происходят изменения, связанные с появлением различных незначительных радиационных дефектов, для оценки которых необходимо использование других специальных диагностических методов.

Проведенный рентгенографический анализ показал, что все полученные соединения являются структурными аналогами, принадлежащими к структурному типу монацита. Этот тип структуры является единственным в температурном диапазоне 20–1200 °С. В качестве аналога для индицирования линий рентгенограмм были взяты данные синтетического ортофосфата церия $CePO_4$ [15], который кристаллизуется в структурном типе монацита. Значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей разных образцов близки между собой. Рентгено- и пикнометрическая плотности для каждого образца также хорошо согласовываются. Параметры и объемы элементарных ячеек зависят от природы замещающих катионов в структуре монацита (таблица) и от эффективных ионных радиусов, приведенных в работе [18].

С повышением содержания Sr в образцах стронцийсодержащего брабантита $Ca_xSr_{1-x}Th(PO_4)_2$ ($0 < x \leq 1$) увеличиваются параметры элементарной ячейки, так как ионный радиус Sr_{VIII} (0,126 нм) больше радиуса Ca_{VIII} (0,112 нм) (рис. 1).

Попытки синтезировать гомогенный стронциевый аналог брабантита $SrTh(PO_4)_2$ оказались неудачными, что, по всей видимости, объясняется влиянием размерного фактора (ионный радиус Sr_{VIII}) и условиями синтеза.

При прокаливании шихты состава $CaCe(PO_4)_2$ при 1200 °С с выдержкой пять часов получено соединение с объемом элементарной ячейки ($V = 0{,}2980$ (1) нм^3), превышающим объем синтетического брабантита $CaTh(PO_4)_2$ (таблица), хотя ионный радиус Ce_{VIII}^{4+} меньше радиуса Th_{VIII}^{4+} (0,097 и 0,105 нм соответственно). Это возможно, если валентность хотя бы части атомов Ce равна трем, так как радиус Ce_{VIII}^{3+} больше радиуса Th_{VIII}^{4+} (0,114 и 0,105 нм соответственно). Поэтому, вероятнее всего, полученное соединение представляет собой твердый раствор на основе ортофосфата трехвалентного церия $CePO_4$, т. е. в наших условиях синтеза Ce^{4+} восстанавливается до Ce^{3+}, что также под-

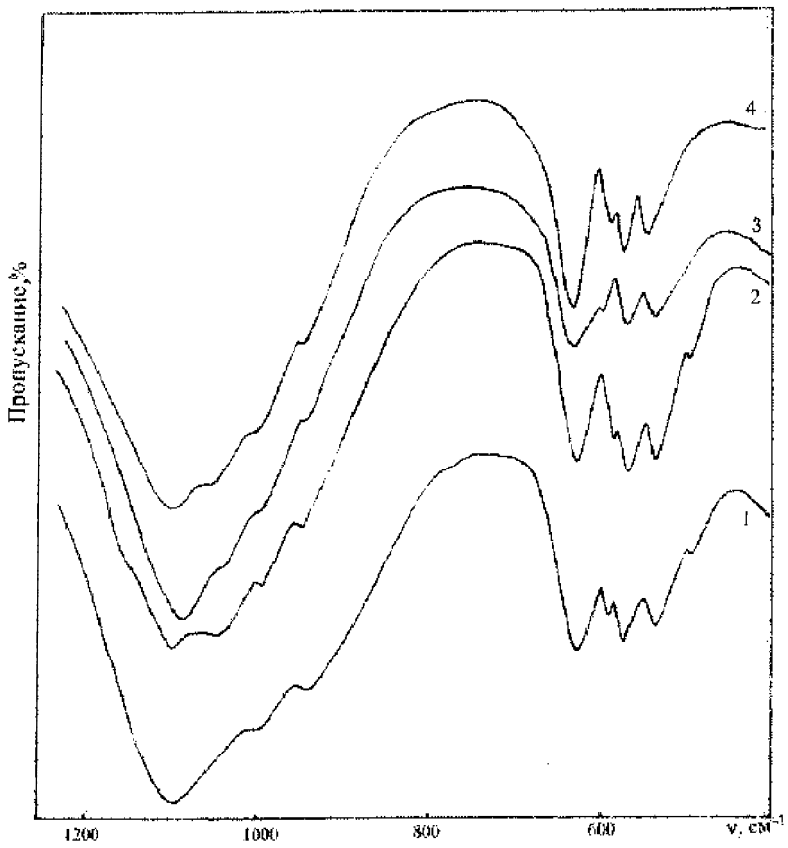


Рис. 2. ИК-спектры синтетических брабантитов: *1* — $Ca_{1,0}Th_{1,0}(PO_4)_2$; *2* — $Ca_{0,5}Th_{0,5}La_{1,0}(PO_4)_2$; *3* — $CdTh(PO_4)_2$; *4* — $Ca_{0,5}Th_{0,5}La_{0,16}Ce_{0,17}Nd_{0,49}Sm_{0,18}(PO_4)_2$

тверждается цветом полученных образцов (темно-коричневый).

Нами проведен также синтез брабантитов с соотношением РЗЭ, наблюдаемым в реальных отходах от переработки ОЯТ [5] (таблица, обр. 8, 9). Параметры решетки и объем ячейки этих брабантитов согласуются с размерами ионных радиусов РЗЭ.

Результаты ИК-спектроскопического анализа (рис. 2) подтверждают принадлежность полученных соединений к классу ортофосфатов. Полосы в интервале 1100–950 $см^{-1}$ относятся к валентным, а в интервале 630–530 $см^{-1}$ — к деформационным колебаниям групп PO_4^{3-}. Все спектры аналогичны и схожи со спектрами синтетических ортофосфатов простого или сложного состава [1]. По данным ИК-спектроскопии, тетраэдры PO_4 в структуре полученных брабантитов искажены, что объясняет отсутствие вырождения колебаний. Диапазон асимметрических валентных колебаний ν_3 связи P—O представлен широкой интенсивной полосой с максимумами 1100, 1050 $см^{-1}$ и узкой интенсивной полосой при 1000 $см^{-1}$. Полоса 950 $см^{-1}$ относится к валентным симметричным колебаниям ν_1 связи P—O. Асимметрическим деформационным колебаниям ν_4 отвечают четыре полосы средней интенсивности: 630, 585, 565 и 535 $см^{-1}$. Симметричное деформационное колебание ν_2 наблюдается в виде малоинтенсивной полосы при 495 $см^{-1}$. Интенсивность полосы 585 $см^{-1}$ уменьшается с увеличением содержания стронция в образцах. Соотношение интенсивностей полос 630 и 565 $см^{-1}$ увеличивается прямо пропорционально увеличению x в ряду $Ca_xSr_{1-x}Th(PO_4)_2$.

В целом данные рентгенографического анализа и ИК-спектроскопии показали, что полученные фосфаты являются однофазными и кристаллизуются в структурном типе монацита.

Химическая стойкость керамических образцов изучалась выщелачиванием в аппарате Сокслетта при 90 °C по известной методике МАГАТЕ [13]. Продолжительность опытов была ограничена семью часами контакта керамической таблетки с дистилли-

рованной водой. Выщелачивание Ca и Sr хорошо согласуется с данными аналогичных исследований для Na- и Zr-содержащих фосфатов [19] и равняется $2 \cdot 10^{-8}$ и $7 \cdot 10^{-8}$ г/см^2 для Sr и Ca соответственно.

До сих пор РАО ОЯТ (продукты деления, включая Ce-Sr фракцию, РЗЭ, актиноиды) сохраняются в форме остеклованных отходов, в которых достаточно надежно фиксируется лишь 2–10 % РАО [5]. В работах 1980-1990-х гг. для иммобилизации РАО ОЯТ были предложены кристаллические минералоподобные материалы на основе синрока [17], циркона [12], цирконолита [20] и др. Было установлено, что выщелачивание радионуклидов из кристаллических материалов на три-четыре порядка меньше (10^{-6}–10^{-8} г/см^2·сут), чем из остеклованных РАО, поскольку последние при продолжительном хранении под действием α–, β–, γ–излучения становятся метастабильными и, следовательно, полностью кристаллизуются с выносом радионуклидов в раствор [17]. Кроме упомянутых выше кристаллических матриц недавно были предложены разновидности фосфатной керамики на основе фосфатов трех- и четырехвалентных элементов [2], имеющие низкую температуру рекристаллизации, высокую стойкость к радиационному разрушению и низкую растворимость в воде.

Проведенные экспериментальные исследования по изучению свойств синтетического брабантита и твердых растворов на его основе показали, что указанные соединения по иммобилизационным характеристикам (изоморфная емкость, радиационная стойкость и низкая растворимость) не уступают другим фосфатным матрицам, а также матрицам на основе сложных оксидов и силикатов и могут быть предложены в качестве перспективных керамических матриц для долговременного хранения и захоронения высоко- и среднеактивных отходов с долгоживущими радионуклидами.

1. *Атлас* инфракрасных спектров фосфатов. Ортофосфаты / Под ред. И. В. Тананаева. — М.: Наука, 1981. — 248 с.
2. *Брандел В., Даше Н., Жене М.* Исследования по химии фосфатов урана и тория. Фосфат-дифосфат тория — матрица для хранения радиоактивных отходов // Радиохимия. — 2001. — **43**, вып. 1. — С. 16–22.
3. *Гороновский И. Т., Назаренко Ю. П., Некряч Е. Ф.* Краткий справочник по химии. — Киев: Наук. думка, 1987. — 830 с.
4. *Карасев С. П., Уваров В. Л., Цветков М. И.* Система метрологического обеспечения радиационных технологий с применением электронного и тормозного излучений // Вопр. атом. науки и техники. Сер. ядер.-физ. исслед. — 1997. — Вып. 2/3. — С. 54–56.
5. *Матюнин Ю. И., Демин А. В., Смелова Т. В.* Исследование поведения урана и редкоземельных элементов в стеклах, синтезированных в индукционном плавителе с холодным тиглем // Междунар. конф. "Радиоактивные отходы. Хранение, транспортировка, переработка. Влияние на человека и окружающую среду". — СПб: ЦНИИ КМ "Прометей", 1996. — Секция. С*а*34.
6. *Нагорний П. Г.* Синтез, будова, властивості фосфатів та фторфосфатів лужних та 3*d*-металів: Автореф. дис. … д-ра хім. наук. — К., 1998. — 34 с.
7. *Тезисы* докладов Второй Российской конференции по радиохимии (Димитровград, 28–31 окт. 1997 г.). — Димитровград: ГНЦ НИИАР, 1997. — С. 118–155.
8. *Тезисы* докладов Международной конференции "Радиоактивные отходы. Хранение, транспортировка, переработка. Влияние на человека и окружающую среду" СПб, 14–18 окт. 1996 г.). — СПб: ЦНИИ КМ "Прометей", 1996. — Секция. С. 3, 30, 35.
9. *Умланд Ф., Янсен А., Гирич Д., Вюц Г.* Комплексные соединения в аналитической химии. — М.: Мир, 1975. — 526 с.
10. *Шарло Г.* Методы аналитической химии. Качественный анализ неорганических соединений. — М.: Химия, 1969. — Ч. 1. — 667 с.
11. *Abstracts* 21st International Symposium on the Scientific Basis for Nuclear Waste Management. MRS'97. (Davos, Switzerland, 28th Sept.-3rd Oct., 1997). — P. 148–167.
12. *Burakov B. E., Anderson E. B., Rovsha V. S. et al.* Synthesis of zircon for immobilization of actinides // Sci. basis for nuclear waste: Management XIX, Boston, Mass. (USA), 27 Nov.-1 Dec., 1995. — Pittsburgh, 1995. — Vol. 412. — P. 33–39.
13. *Chemical* durability and related properties of solidified high-level waste forms: Techn. repts. Ser. No 257 // Intern. atomic energy agency. — Vienna, 1985. — P. 168.
14. *Hey W. H.* Thirty-first list of the mineral. Brabantite // Miner. Mag. — 1980. — **43. —** P. 1048.
15. *Powder* Diffraction File. — Swarthmore, Pennsylvania, USA: Intern. Center for Diffraction Data, 1997.
16. Proc. Res. Soc. Symp. — 1995. — **353. —** P. 775–854.
17. *Ringwood A. E.* Safe disposal of high-level nuclear reactor wastes: a new strategy. — Canberra: Aust. Nat. Univ. Press, 1978. — 64 p.
18. *Shannon R. D.* Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallogr. — 1976. — **A32**. — P. 751–767.

19. *Sugantha M., Kumar N. R. S., Varadaraju U. V.* Synthesis and leachability studies NZP and eulytine phases // Waste Management. — 1998. — **18.** — P. 275–279.
20. *Vance E. R., Begg B. D., Day R. A., Ball C. I.* Zirconolite-rich ceramics for actinide wastes // Sci. basis for nuclear waste: Management XIX, Boston, Mass. (USA), 27 Nov.-1 Dec., 1995. — Pittsburgh, 1995. — Vol. 353. — P. 767–774.

Ин-т геохимии окружающей среды НАН и МЧС, Киев Поступила 05.12.2002

РЕЗЮМЕ. В результаті термообробки гелей синтезовано ряд подвійних ортофосфатів торію за складом $B\mathrm{Th}(\mathrm{PO_4})_2$ (B = Ca, Sr, Cd, РЗЕ), які досліджені методами рентгенофазового та інфрачервоного спектроскопічного аналізів. Встановлено, що отримані сполуки є структурними аналогами і належать до структурного типу монациту. Показано, що даний тип структури залишається стабільним в температурному інтервалі 20–1300 °С, а зазначені сполуки за своїми іммобілізаційними характеристиками (ізоморфна ємність, радіаційна стійкість і низька розчинність) не поступаються іншим фосфатним сполукам та складним цирконотитанатним оксидам і силікатам, що запропоновані в якості кристалічних матриць для довготривалого зберігання і захоронення радіоактивних відходів.

SUMMARY. A number of double thorium orthophosphates with a formula $B\mathrm{Th}(\mathrm{PO_4})_2$, where B — Ca, Sr, Cd, REE have been synthesized by a sol-gel method with subsequent thermal treatment. The samples were studied by the methods of *XRD* and *IR*-spectroscopy. Diffraction powder patterns and *IR*-spectra have shown that all the obtained compounds are structural analogues and belong to monazite structure type. It has been shown that the present type of structure remains constant in the temperature range from 20 to 1300 °C. The mentioned compounds by their immobilization properties (isomorphic capacity, radiation resistance and low solubility) are comparable with other phosphate compounds and complex zirconium-titanium oxides and silicates, with are proposed as crystal matrices aimed at radioactive waste long-term storage and disposal.

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ
MINERALOGICAL JOURNAL
(UKRAINE)

УДК 549.623.52:539.26:543.062

Ф. М. Булатов, Н. А. Щербаков, Т. А. Щербакова

Исследование процесса отбеливания молотого мусковита физико-химическими методами

Одним из главных показателей, лимитирующих использование молотого мусковита в производстве, является содержание в нем оксидов железа, влияющих на электротехнические свойства и белизну продукта. На примере мусковита из Мамского месторождения с помощью комплекса физико-химических методов (мессбауэровской спектроскопии, рентгеноструктурного и количественного химического анализов) показано, что предварительное прокаливание и последующая обработка проб мусковита слабым раствором соляной кислоты приводят к удалению части содержащегося в них железа, увеличению белизны и соответствующему повышению его потребительских свойств.

Проблеме модифицирования мусковита посвящены многочисленные исследования [1, 3, 5]. Молотый мусковит применяется во многих отраслях промышленности: электротехнике, цементной, резиновой и лакокрасочной промышленности, производстве сварочных электродов, бумаги, пластмасс, обоев, шин, гидроизоляционных материалов и др. [7]. Молотый мусковит получают путем помола рудничного, фабричного скрапа (при добыче и переработке листового мусковита) или мусковитовой чешуйки, получаемой при попутной добыче ряда благородных, редких и цветных металлов, каолина и др. Для ряда производств (специальная бумага, лакокраска, обои, полимеры, пигменты, косметика) одним из главных параметров, лимитирующих качество сырья, является содержание оксидов железа, отвечающих за электротехнические показатели и белизну готового продукта.

С целью изучения возможного повышения потребительских свойств молотого мусковита проба, полученная с фабрики ГОКа "Мамслюда" после помола рудничного скрапа, была обработана в термокислотных условиях. Исходный образец мусковита (обр. 1), представляющий собой порошок серого цвета фракции 320 меш, отмывали дистиллированной водой (фильтрованием на воронке Бюхнера) от водорастворимых солей. Отмытый образец высушивали при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния и прокаливали без доступа кислорода при температуре 800 °С в течение 1 ч. Далее навеску мусковита помещали в автоклав (T = 95 °С, $P = 9{,}81 \cdot 10^7$ Па) в 5 %-ный раствор соляной кислоты (в соотношении 1 г образца на 10 мл раствора кислоты) и обрабатывали в течение 10, 15, 20 и 30 сут (соответственно обр. 2–5). По окончании обработки твердый остаток отделяли от раствора фильтрованием на воронке Бюхнера, отмывали от анионов Cl^- дистиллированной водой и просушивали до воздушно-сухого состояния. Исходный и термокислотнообработанные образцы мусковита изучались комплексом физико-химических методов: мессбауэровской спектроскопией — для выяснения положения ионов Fe^{2+}, Fe^{3+}; рентгеноструктурным анализом — для определения изменений параметров элементарной ячейки; количественным химическим анализом — для установления изменений химического состава с изменением белизны.

Изученный образец мусковита относится к политипной модификации $2M_1$. Химический состав образцов исходного (обр. 1)и термокислотнообработанного (обр. 5) приведены в табл. 1 и, согласно [4], соответствует мусковиту. Кристаллохимическая формула исходного мусковита имеет вид: $(K^+_{0,835}Na^+_{0,079}Ca^{2+}_{0,011})_{0,925}\times$ $\times(Fe^{3+}_{0,111}Fe^{2+}_{0,025}Mg^{2+}_{0,131}Ti^{4+}_{0,031}Al^{3+}_{1,672})_{1,97}$ $[(Si^{4+}_{3,138}Al^{3+}_{0,862})_{4,0}O^{2}_{10}]$ $OH^-_{1,946}$. Параметры элементарной ячейки изученных образцов приведены в табл. 2.

© Ф. М. Булатов, Н. А. Щербаков, Т. А. Щербакова, 2003

Таблица 1. **Химический состав мусковита, %**

Таблица 2. **Параметры элементарной ячейки исходного и химически отбеленного мусковита**

Примечание. Все исследованные образцы мусковита относятся к политипной модификации $2M_1$.

Таблица 3. **Параметры мессбауэровских спектров исходного и химически отбеленного мусковита**

Примечание. Все величины в мм/с ± 0,02: Δ — квадрупольное расщепление, δ — изомерный сдвиг, Γ — ширина линии поглощения на полувысоте пика.

Мессбауэровские спектры исходного и термокислотнообработанных образцов, полученные при комнатной температуре, соответствуют типичным спектрам мусковитов, приведенным в [8]. Результаты этой работы использованы нами для структурной интерпретации спектров и определения относительного содержания катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в октаэдрических позициях мусковита. Параметры мессбауэровских спектров (табл. 3) хорошо согласуются с данными [8]. Дублет ионов Fe^{3+} приписан нами только цис-позиции ($M1$), хотя большое значение полуширины линии допускает возможность заполнения этими ионами и позиции $M2$. Отметим, что при съемке мессбауэровских спектров толщина образца во всех случаях была одинаковой, что позволило нам использовать площадь под всем мессбауэровским спектром для определения содержания $Fe_{общ}$ в относительных единицах.

Как видно из табл. 1, 3, увеличение времени кислотной обработки мусковитовой пробы приводит к увеличению ее белизны и закономерному уменьшению валового количества железа — до 30 %, по данным химического анализа, до 15 % — мессбауэровской спектроскопии в обр. 5, по сравнению с исходным. Более чем вдвое уменьшается содержание кальция. Происходит также заметное изменение параметра b элементарной ячейки (табл. 2), которое в принципе согласуется с уменьшением содержания железа в октаэдрическом слое мусковита [6].

Анализ параметров мессбауэровских спектров показывает, что по мере увеличения времени обработки при общем снижении содержания железа уменьшается доля окисных ионов железа, что в принципе должно способствовать ослаблению окраски (обесцвечиванию) мусковита за счет уменьшения интенсивности полосы переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$, центр которой находится в ближней ультрафиолетовой области оптического спектра мусковита [2]. Согласно табл. 3, происходит также перераспределение ионов Fe^{2+} между цис- и транс-октаэдрами мусковита за счет уменьшения их числа в транс-октаэдрах. Однако вряд ли такое перераспределение может повлиять на изменение окраски мусковита, так как, согласно [2], основные линии поглощения ионов закисного железа в мусковите находятся в ближней ИК области оптического спектра.

Следует отметить также, что, по данным химического анализа, уменьшение содержания железа почти вдвое превышает определенное мессбауэровским методом. Предположительно это можно объяснить наличием в исходном образце мусковита тонкодисперсных частиц оксидов железа, которые в мессбауэровских спектрах могут давать размытые, очень широкие линии, слегка "приподнимающие" фоновую линию ЯГР-спектра. В результате термокислотной обработки эта составляющая также может удаляться, способствуя увеличению белизны образца.

Несомненно также, что увеличение белизны мусковитовых проб при термокислотной обработке может зависеть от изменения морфологических особенностей чешуек — расслоение, увеличение шероховатости за счет неравномерного растворения поверхности, образование разного рода макроскопических дефектов и т. д. В данной работе эти изменения не исследовались.

Таким образом, термокислотная обработка молотого мусковита приводит к удалению части содержащегося в нем железа, уменьшению доли окисных ионов железа, увеличению его белизны и способствует соответственно повышению потребительских свойств мусковитового сырья.

1. *Батталова Ш. Б., Джакишева Р. Н., Атыгаева К. А.* Катионообменная емкость природных и модифицированных мусковитов // Вестн. АН Каз ССР. — 1987.— № 2. — С. 15–24.
2. *Бахтин А. И.* Породообразующие силикаты: оптические спектры, окраска и типоморфизм. — Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1985.
3. *Мамина А. Х.* Кристаллохимическое исследование химически расщепленных слюд: Автореф. дис. … канд. геол.-минерал. наук. — СПб, 1999. — 16 с.
4. *Номенклатура* слюд: заключительный доклад подкомитета по слюдам комиссии по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации (КНМНМ ММА) // Зап. Всесоюз. минерал. об-ва. — 1998. — № 5. — С. 55–61.

5. *Подплетнев В. И., Подплетнева Э. А.* Влияние окислительных реакций ионов железа, инициируемых радиацией и нагревом, на электрофизические свойства гидроксилсодержащих материалов (группа слюд) // Радиационно-стимулированные явления в кислородсодержащих кристаллах и стеклах. — Ташкент: ФАН, 1978. — С. 28–36.
6. *Рождественская И. В., Семенова Т. Ф., Франк-Каменецкий В. А.* Структурно-кристаллохимические закономерности слоистых силикатов 2 : 1 // Проблемы кристаллохимии. — М.: Наука, 1986. — С. 88–147.
7. *Ткачев А. В., Гершенкоп А. Ш.* Минеральное сырье. Слюда // Справочник. — М.: ЗАО "Геоинформмарк", 1997. — 44 с.
8. *Finch J., Gainsford A., Tennant W.* Polarised optical absorption and ^{57}Fe Mossbauer study of pegmatitic muscovite // Amer. Miner. — 1982. — **67**. — P. 59–68.

Центр. науч.-иссл. ин-т геологии неруд. полез. ископаемых (ЦНИИгеолнеруд), Казань (Россия)

Поступила 16.06.2003

РЕЗЮМЕ. Один з головних показників, що лімітує використання меленого мусковіту у виробництві — наявність оксидів заліза, які впливають на електротехнічні властивості і білизну продукту. На прикладі мусковіту з Мамського родовища за допомогою комплексу фізико-хімічних методів (месбауеровської спектроскопії, рентгеноструктурного і кількісного хімічного аналізу) показано, що попереднє прожарювання і наступна обробка проб мусковіту слабким розчином соляної кислоти призводять до видалення частини заліза, яке міститься в них, збільшення білизни продукту і відповідного підвищення його споживчих властивостей.

SUMMARY. One of the main indices of limiting the use of grinded muscovite in industry is availability of iron oxides in it affecting the product electrotechnical properties and bleaching. It is shown on the example of muscovite from Mamskian deposit with the use of a complex of physico-chemical methods (Mцssbauer spectroscopy, *X*-ray structural and quantitative chemical analyses) that preliminary calculation and following treatment of muscovite samples with weak solution of hydrochloric acid leads to removal of some part of iron contained in them and increase of whiteness and corresponding increase of its consumer's properties.

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ
MINERALOGICAL JOURNAL
(UKRAINE)

УДК 551.71/72 (447)

Н. П. Щербак, Е. В. Бибикова, В. М. Скобелев, Д. Н. Щербак

Эволюция раннедокембрийской коры Украинского щита (3,7–1,7 млрд лет)

На основе "реперных" (достоверных) U-Pb изотопных данных, полученных по акцессорным минералам, обозначены главные геохронологические рубежи истории геологического развития Украинского щита. Большое внимание уделено датированию процессов магматизма, высокоградиентного метаморфизма и эндогенного рудообразования. В Днестровско-Бугском и Приазовском мегаблоках УЩ надежно продатированы древнейшие палеоархейские образования с возрастом более 3,6 млрд лет, представленные породами тоналит-трондьемитовой ассоциации, испытавшими в последующем неоднократную переработку в условиях высокоградиентного метаморфизма. Формирование зеленокаменных структур, перспективных на благородные металлы, происходило, главным образом, в мезоархее. Неоархей характеризуется развитием кратонических структур и интрузивным гранитообразованием. С палеопротерозоем связано формирование железисто-кремнистых формаций и вулканогенно-плутонических ассоциаций, продуктивных на Ti-Ni минерализацию.

Петрологическое исследование докембрия Украинского щита (УЩ) проводилось многими поколениями геологов (Н. И. Безбородько, В. И. Лучицкий, Н. П. Семененко, Л. Г. Ткачук, И. С. Усенко, И. Б. Щербаков и многие другие).

Планомерное геохронологическое и изотопно-геохимическое изучение докембрийских образований УЩ началось в начале 1960-х гг., когда в Украине при Институте геологических наук АН УССР, благодаря инициативе академика Н. П. Семененко, была впервые создана самостоятельная изотопно-геохронологическая лаборатория. Однако в первое десятилетие ее деятельности основным методом определения изотопного возраста докембрийских пород был исключительно K-Ar, который мало информативен для установления возраста геологических образований, переработанных метаморфическими процессами. Этот метод дает надежные результаты для магматических пород, не подвергавшихся геологическим преобразованиям, а также для магматических образований, содержащих амфибол, устойчивый к термодинамическим воздействиям.

В настоящее время геохронометрические данные, полученные в указанный период, представляют лишь исторический интерес, являясь одной из вех истории геохронологической науки в Украине.

Главный качественный скачок в развитии геохронологии произошел благодаря внедрению в практику исследований в Институте геохимии и физики минералов АН УССР (ныне — Институт геохимии, минералогии и рудообразования НАН Украины (ИГМР)) U-Pb метода датирования эндогенных процессов по акцессорному циркону и другим акцессорным минералам. Как показало испытание временем, этот метод до сих пор не только не сдал своих позиций, но и приобретает с годами все возрастающее значение. Широкое использование в Украине этого метода началось в 1970-х гг. и продолжается поныне. В последние десятилетия прошлого века в ИГМР НАН Украины был освоен также ряд других методов датирования (в частности Rb-Sr и Sm-Nd). Данные, полученные с помощью этих методов, как правило, уступают по надежности U-Pb изотопным датировкам. Однако они весьма полезны для реконструкции генезиса пород и часто являются важным дополнительным инструментом для объективной интерпретации данных, полученных U-Pb методом по цирконам.

Особое значение среди них имеют результаты Sm-Nd модельного датирования. В

© Н. П. Щербак, Е. В. Бибикова, В. М. Скобелев, Д. Н. Щербак, 2003

большинстве случаев (за исключением тех, когда датируются вулканические породы мантийного происхождения) они не соответствуют времени формирования породы. Однако они объективно отражают возраст выделения первичной субстанции, за счет которой сформировалась исследуемая порода (независимо от ее генезиса) из мантии Земли. Следовательно, по U-Pb изотопным данным мы можем определить возраст формирования исследуемой породы, а на основе Sm-Nd модельного датирования — приблизительно оценить возраст первичного субстрата.

На протяжении всего периода работы изотопно-геохронологической лаборатории ИГМР НАН Украины ею всегда поддерживались весьма тесные научные связи с родственными по профилю лабораториями АН СССР (ныне — РАН), особенно с такими институтами как ГЕОХИ и ИГЕМ (Москва), ИГГД (Санкт-Петербург). Большую практическую и методическую помощь при освоении Sm-Nd изотопного метода лаборатории ИГМР оказало руководство (С. Клайссон) и сотрудники геохронологической лаборатории шведского Музея естественной истории (Стокгольм).

Из многих сотен изотопно-геохронометрических датировок только немногие объективно отражают время проявления конкретных геологических событий. Именно на основе этих относительно немногочисленных изотопных датировок, которые мы называем "реперными" [9], можно объективно воссоздать историю геологического развития такого сложного региона, каким является Украинский щит.

Следует еще раз подчеркнуть, что нами вкладывается в понятие "реперные" изотопные датировки: 1) это датировки, полученные наиболее надежным на сегодняшний день U-Pb методом по циркону или другим урансодержащим акцессорным минералам (монациту, бадделеиту и т. п.); 2) они должны удовлетворять требованиям, предъявляемым к изохронным зависимостям, либо для них должна соблюдаться конкордантность изотопных возрастов, полученных по разным изотопным отношениям; 3) должно быть доказано, что генезис датируемых минералов соответствует конкретному геологическому процессу (вулканизму, интрузивному магматизму, анатектическому гранитообразованию и т. п.).

Важным дополнением к реперным изотопным датировкам, полученным для магматогенных образований (вулканогенных, интрузивно-магматических и анатектических), являются данные по датированию цирконов из кластогенных образований. В большинстве случаев только с помощью этих данных удается оценить нижние возрастные рубежи формирования конкретных стратифицированных толщ докембрийских пород. Как показала практика проведения изотопно-геохронологических исследований, U-Pb системы цирконов из кластогенных образований характеризуются хорошей сохранностью даже при последующих метаморфических преобразованиях исходных пород. Как правило, кластический материал, послуживший источником формирования той или иной конкретной осадочной толщи, поступал в бассейн осадконакопления из одного или нескольких близких по возрасту источников денудации. Поэтому нижний возрастной предел формирования осадочной толщи нередко можно достаточно надежно оценить по возрасту формирования кластогенного циркона.

Следует подчеркнуть, что именно на результатах изотопного датирования эндогенных процессов (вулканизма, мантийного и нижнекорового интрузивного магматизма, верхнекорового анатексиса) базируются региональные стратиграфические схемы докембрия УЩ. Выделение стратиграфических подразделений (серий, свит, толщ) основано на определении их нижних и верхних возрастных рубежей. Нижняя возрастная граница датируется по времени проявления процессов седиментации и вулканизма. Циркон из вулканических и вулканогенно-осадочных образований служит наилучшим минералом-геохронометром в таких случаях.

Возраст формирования анатектических гранитоидов фиксирует верхний возрастной рубеж стратиграфических подразделений. Что касается интрузивных магматических пород, то они часто внедряются в стратифицированные образования значительно позже времени их окончательного формирования.

Обособленной задачей геохронологических исследований является датирование процессов эндогенного рудообразования. Известно, что периодизация процессов рудообразования, помимо научного интереса, представляет собой также боль-

шой практический интерес. Однако эта задача имеет, кроме общеизвестных методических, еще и свои специфические сложности. Главная из них заключается в определении генетических механизмов конкретного процесса рудообразования, что к тому же не является непосредственным объектом геохронологических исследований. В случае датирования процессов магматогенного образования задача упрощается до уровня тривиальных методических установок, но в случае гидротермально- или пневматолито-метасоматического процесса формирования руд, время проявления которого часто существенно оторвано от времени формирования вмещающих пород, задача намного усложняется, а часто не имеет однозначного решения.

В тектонической структуре УЩ выделяется шесть главных геоблоков (регионов): Северо-Западный, Днестровско-Бугский, Росинско-Тикичский, Ингуло-Ингулецкий, Среднеприднепровский и Приазовский. Они отличаются друг от друга своим глубинным геологическим строением, возрастом формирования и металлогенической специализацией. Поэтому представляется целесообразным рассмотреть каждый из геоблоков индивидуально. При этом мы будем рассматривать регионы по геохронологическому (базируясь на возрасте их становления), а не по географическому принципу.

К каждой из возрастных стадий формирования континентальной коры в том или ином из перечисленных регионов приурочены определенные эпохи эндогенного рудообразования.

Приазовский регион расположен в восточной части УЩ. По площади — наименьший геоблок среди перечисленных выше, но по особенностям геологического строения он самый сложный. Этот регион является одним из древнейших протоконтинентальных "террейнов" не только для УЩ, но и для всей Восточно-Европейской платформы.

Древнейшие образования региона представлены ультрабазит-базит-тоналитовыми ассоциациями пород новопавловской толщи (3,67 млрд лет), а также тоналитами одноименного комплекса. Эти древнейшие образования сохранились в тектонически-обособленных геоблоках, расположенных в пределах Орехово-Павлоградской тектонической зоны и в западной части Приазовского региона. В неоархейское время они были существенно переработаны гранитоидами шевченковского комплекса (2,8 млрд лет). Однако значение Sm-Nd модельного возраста, полученное даже для существенно переработанных образований (4,24–3,62 млрд лет), служит весомым аргументом в пользу того, что исходный субстрат, за счет которого формировались эти породы, был очень древним (палеоархейским).

В Приазовском регионе выделяются также и более поздние (мезоархейские) зеленокаменные структуры: Сорокинская, Гуровская и др. Первую из них заполняют терригенно- и вулканогенно-осадочные образования осипенковской толщи. Возраст кластогенных цирконов из этих пород 3,36–3,32, а возраст циркона из метариодацитов — 3,16 млрд лет. Ассоциация пород, выполняющая вторую из указанных геоструктур, представлена вулканогенными образованиями новогоровской толщи (преимущественно метаандезибазальты, метаандезиты, в меньшей степени вулканиты кислого состава). Возраст циркона из метаандезита этой толщи — 3,1 млрд лет. Некоторые мезоархейские структуры по набору пород и разрезам не отвечают зеленокаменным, а скорее относятся к кратоническим (Гуляйпольская и др.).

Отличительный признак архейских суперкрустальных формаций Приазовского мегаблока — сочетание на относительно небольших площадях гранулитовых, амфиболитовых и зеленосланцевых образований. Но в данном случае гранулитовые формации всегда являются более ранними относительно зеленосланцевых. Их, как правило, разделяют плагиогранит-гнейсовые купольные структуры. Возраст этих синтектонических плагиогранитов неоархейский — 2,80–2,83 млрд лет (шевченковский комплекс). Но в Приазовском регионе известны также и неоархейские посттектонические интрузивные комплексы, например, старобогдановский сиенитовый комплекс (2,82 млрд лет). Неоархейская стадия посторогенной тектоно-магматической активизации завершилась формированием гранитных даек, секущих образования осипенковской толщи (2,66 млрд лет). Архейские образования сохранились сравнительно хорошо только в западной и южной частях Приазовского региона.

Его центральную и восточную части выполняют различные по генезису палеопро-

терозойские образования. Синкинематические диориты (обиточненский комплекс, 2,05 млрд лет), анатектические гранитоиды и мигматиты (анадольский комплекс, 2,06 млрд лет), заключающие в себе небольшие останцы гнейсовых толщ, составляют основную канву этой территории. Что касается ее суперкрустальных образований (центральноприазовская серия), то есть основания предположить, что значительная часть является первично архейскими образованиями, которые подверглись весьма существенной переработке в палеопротерозое. Такое предположение можно сделать, опираясь на данные Sm-Nd модельного датирования (3,3–3,1 млрд лет), которые, по-видимому, отражают возраст первичного субстрата этих пород.

Однако было бы неправильным считать, что все без исключения суперкрустальные образования, относящиеся к центральноприазовской серии, являются переработанными архейскими образованиями. В палеопротерозое на протоконтинентальном архейском фундаменте формировались также грабеноподобные геоструктуры, которые заполнялись осадочными породами. Одной из таких структур является хорошо изученная Мангушская грабеноподобная структура. Она сформировалась на архейском чарнокито-гнейсовом фундаменте (2,80 млрд лет), однако возраст собственно ее формирования — 2,15 млрд лет (возраст, полученный по циркону из метавулканических пород, залегающих в основании структуры).

В геологическом строении Приазовского мегаблока существенную роль играют также и многочисленные массивы палеопротерозойских интрузивных пород разного состава. Здесь выделяются два эпизода посторогенной тектоно-магматической активизации, млрд лет: 1) 2,10–2,08 (черниговский карбонатитовый комплекс, хлебодаровский комплекс интрузивных чарнокитоидов, салтычанский комплекс интрузивных гранитов); 2) 1,81–1,79 (южно-кальчикский габбро-сиенитовый комплекс, каменномогильский комплекс субщелочных гранитов, октябрьский щелочной комплекс). Необходимо отметить, что интрузивные комплексы разнообразны по составу и генетическим особенностям слагающих их пород и всегда связаны с зонами глубинных разломов. Среди них достаточно часто наблюдаются расслоенные интрузивы. Для некоторых из указанных комплексов характерна редкоземельная и тантало-ниобиевая металлогеническая специализация.

Итак, Приазовский регион является одним из самых древних протоконтинентальных "террейнов" УЩ. В истории его геологического развития можно выделить шесть главных этапов: 1) формирование и развитие древнейших ядер континентальной коры — около 3,7 млрд лет (гранулитовые области); 2) заложение на гранулитовом фундаменте зеленокаменных структур и их последующая эволюция — 3,3–2,8; 3) период тектонической стабилизации и денудации архейского основания — 2,8–2,1; 4) формирование на архейском фундаменте грабеноподобных структур и заполнение их осадочными породами; 5) палеопротерозойская интенсивная метаморфическая, анатектическая и метасоматическая переработка архейских образований в условиях интенсивного сжатия и завершающая этот период ранняя стадия протоплатформенной тектоно-магматической активизации, связанной с заложением в протоплатформе зон глубинных разломов — 2,1–2,05; 6) период непродолжительной тектонической стабилизации протоплатформы и заключительная стадия ее тектоно-магматической активизации — 2,05–1,79 млрд лет.

С самой ранней палеоархейской стадией формирования континентальной коры в рассматриваемом регионе связаны только непромышленные рудопроявления железисто-кремнистой формации. С мезоархейской стадией, соответствующей времени заложения и развития на гранулитовом основании зеленокаменных и кратонических структур, связано формирование месторождений и рудопроявлений золота. Со следующей стадией геологического развития региона, охватывающей неоархей и первую половину палеопротерозоя (2,8–2,1 млрд лет) связано формирование в преимущественно грабеноподобных структурах небольших месторождений железных руд. С зонами протоплатформенных глубинных разломов, формировавшихся 2,1–2,05 млрд лет назад, связаны проявления карбонатитовой и лампроитовой формаций и соответствующие редкометалльные Ta–Nb месторождения и рудопроявления (Новополтавское месторождение, коларовский комплекс). С заключительной стадией тектоно-магматической активизации (около 1,8 млрд лет назад) связано формирование октябрьского комплекса щелоч-

ных пород, вмещающего редкометалльные месторождения Ta–Nb–Zr руд, а также интрузивных пород габбро-сиенитовой формации (южно-кальчикский комплекс) с рудопроявлениями титан-апатитовой минерализации.

Днестровско-Бугский регион занимает западную часть УЩ, т. е. пространственно наиболее удален от Приазовского региона. Однако это второй древнейший палеоархейский террейн УЩ. По площади он втрое больше, чем Приазовский регион. В общих чертах его геологическое строение сходно со строением последнего, но имеет место и ряд существенных различий.

Во-первых, здесь мы не наблюдаем признаков присутствия зеленокаменных структур. Во-вторых, здесь присутствуют суперкрустальные толщи, метаморфизованные почти исключительно в гранулитовой фации метаморфизма, и соответствующие им высокотемпературные ультраметаморфические гранитоиды (эндербиты, чарнокиты, гранат-ортопироксеновые и высокоглиноземистые гранат-силлиманит-кордиеритсодержащие граниты). В-третьих, ассоциации пород гранулитовой фации существенно различаются по возрасту. В-четвертых, здесь и только здесь зафиксирована для УЩ необычайно высокая мощность земной коры (до 65 км).

Палеоархейский комплекс пород представлен в регионе суперкрустальными образованиями днестровско-бугской серии. Она состоит из нескольких толщ: тывровской, зеленолевадовской, гниванской, павловской и березнинской, которые распространены преимущественно в тектонически обособленных геоблоках региона.

Хотя в действующей стратиграфической схеме все перечисленные толщи отнесены к единой серии, имеются убедительные доказательства палеоархейского возраста только для пород тывровской толщи. Эта породная ассоциация представлена двупироксеновыми кристаллосланцами и эндербито-гнейсами. Именно в этих породах был установлен циркон с возрастом 3,65 млрд лет [4]. Однако указанные породы содержат и несколько более поздних генераций циркона, млрд лет: 1 — 3,12; 2 — 2,78–2,72; 3 — 2,06–2,02 [3]. Эти генерации циркона различаются по содержанию урана и по составу имеющихся в них включений породообразующих минералов. Более поздние генерации циркона характеризуются более высоким содержанием урана и менее высокотемпературными ассоциациями минералов во включениях. Иногда в одной и той же породе удается обнаружить несколько сосуществующих разнотемпературных пар породообразующих минералов (орто- и клинопироксенов). Ранние генерации соответствуют температуре 950–900 °С, а более поздние — 870–850 °С [6]. Таким образом, есть определенные аргументы в пользу того, что эти породы претерпели несколько эпизодов метаморфизма. Тем не менее, все метаморфические преобразования происходили в высокотемпературных условиях, не выходящих за пределы, характерные для гранулитовой фации. Высокотемпературные гранитоиды (эндербиты и чарнокиты) формировались в течение нескольких этапов, синхронных с метаморфическими процессами. Мезоархейские эндербиты (3,1–2,8 млрд лет) относятся к гайворонскому комплексу, а эндербиты и чарнокиты (2,06–2,02 млрд лет) — к бердичевскому.

Данные Sm-Nd модельного датирования служат дополнительным доказательством в пользу очень древнего возраста пород тывровской толщи (3,64 млрд лет по модели *DM*). Очень близкие значения модельного Sm-Nd возраста получены и для гранитоидов гайворонского комплекса (3,66–3,5 млрд лет) [3].

Пока нет надежных датировок для пород других толщ днестровско-бугской серии. Однако есть целый ряд модельных Sm-Nd датировок, свидетельствующих о том, что породы березнинской толщи (гранат-биотитовые, иногда кордиерит- и силлиманитсодержащие гнейсы, ортопироксен-плагиоклазовые кристаллические сланцы) не могут быть палеоархейскими, так как Sm-Nd возраст по модели *DM* — 2,6–2,45 млрд лет. При этом до сих пор не удалось найти в этих породах цирконов архейского возраста. В дополнение к изложенному, анатектические граниты этой части территории Днестровско-Бугского региона (Бердичевский геоблок) имеют исключительно палеопротерозойский возраст (2,06–2,01 млрд лет). Эта породная ассоциация широко развита в северной части Днестровско-Бугского региона, непосредственно примыкающей к палеопротерозойскому Северо-Западному региону.

Возникает вопрос — как объяснить палеопротерозойский возраст бердичевских

гранитов? Возможно, площадь древнего палеоархейского террейна была существенно меньшей, чем вся площадь Днестровско-Бугского региона. В течение палеопротерозоя-I (2,6–2,0 млрд лет) северная часть региона (Бердичевский геоблок) представляла собой пассивную континентальную окраину, где отлагались преимущественно осадочные породы. Тектоно-магматическая активизация этой области, как и расположенного на север от нее Северо-Западного региона, началась около 2,4–2,3 млрд лет тому назад, когда в Днестровско-Бугском регионе возникли породы раннего дайкового комплекса [8], а в Северо-Западном — вулканогенная ассоциация пород новоград-волынской толщи [9]. Кульминационный этап этой активизации приходится на период 2,06–2,02 млрд лет, когда формировались ультраметаморфические гранитоиды, а в Северо-Западном регионе был заложен Осницко-Микашевичский вулкано-плутонический пояс. Именно в этот период сформировалось большинство анатектических гранитов Днестровско-Бугского региона и достигли своего апогея процессы последнего гранулитового метаморфизма. Возможно, субдукция палеопротерозойской толщи пород с севера под архейский террейн была причиной проявления этих процессов. По крайней мере, геофизические данные показывают, что толщина земной коры увеличивается здесь с севера на юг от 45–47 до 60–65 км (геотраверс *VI*). С таких позиций представляется возможным объяснить два давно дискутируемых вопроса: 1) почему протерозойский метаморфизм и анатексис протекал при таких высокотемпературных условиях; 2) почему мощность коры в палеоархейском террейне, который должен быть наиболее эродированным, достигает самой большой мощности.

В пределах палеоархейского террейна возникали также небольшие трогоподобные геоструктуры, которые заполнялись осадками в неоархейское, или палеопротерозойское, время (2,58 млрд лет, бугская серия) [14].

Итак, Днестровско-Бугский регион (так же, как и Приазовский) является самым древним протоконтинентальным террейном УЩ. К сожалению, у нас нет достаточно убедительных данных для того, чтобы ответить на вопрос: были ли эти два теперь разобщенных террейна одним целым в палеоархейское время? Однако четко устанавливаются различия в геологическом строении этих террейнов, что обусловлено прежде всего палеопротерозойскими, а не архейскими геологическими событиями.

Древнейшие породные формации региона бедны рудными полезными ископаемыми. С неоархейскими отложениями троговых структур (бугская серия) связаны месторождения графита, золота, проявления железисто-кремнистой формации; с неоархейскими ультрамафит-мафитовыми интрузивными образованиями района — месторождения хромовых руд, рудопроявления никеля и кобальта. С палеопротерозойским этапом развития региона (2,1–1,9 млрд лет) связаны проявления редкоземельной монацитовой минерализации.

Среднеприднепровский регион расположен между Приазовским регионом на востоке и палеопротерозойским Ингуло-Ингулецким — на западе. Он представляет собой типичную гранит-зеленокаменную область, геологическое развитие которой происходило в мезопротерозойское время (3,2–2,8 млрд лет). В мире известно много подобных зеленокаменных областей того же возраста. Характерной чертой геологического строения этого региона является сочетание плагиогранитных куполов с окружающими их зеленокаменными структурами. Геологический разрез зеленокаменных структур представлен вулканогенно-осадочной ассоциацией пород. Разрез (снизу вверх) начинается коматиит-толеит-базальтовой формацией (3,17 млрд лет), которая сменяется кверху дацит-андезит-базальтовой (3,14), а затем риолит-дацитовой (3,10–3,07 млрд лет). Описанная ассоциация пород известна под названием конкская серия. Лежащая выше вулканогенно-терригенная толща пород именуется белозерской серией. Терригенные осадки в ней преобладают, но встречаются и вулканические образования (риолиты), их возраст 3,01–2,95 млрд лет. Все эти ассоциации пород зеленокаменных структур метаморфизованы в условиях зеленосланцевой, реже — эпидот-амфиболитовой фации. Каждой фазе вулканизма в зеленокаменных структурах соответствуют фазы формирования сингенетических и синхронных плагиогранитов (сурский комплекс). Известны также дифференцированные ультрамафит-мафитовые интрузивные комплексы пород (Александровский и Софиевский интрузивы). В регионе присутствуют также несколько ком-

плексов посттектонических гранитоидов. Саксаганский комплекс (2,95 млрд лет) — самый древний из них. Наиболее поздние граниты представлены мокромосковским и токовским комплексами (2,85–2,80 млрд лет).

В настоящее время нет данных, которые бы свидетельствовали о присутствии в регионе пород более древних, чем породы зеленокаменных структур. Возможно, что породы гранулитовой формации, присутствующие в Синельниковском и Томакском геоблоках, являлись фундаментом для зеленокаменных породных ассоциаций. Однако они встречаются только на очень ограниченной территории и только на периферии региона (восточная часть). В то же время центральная часть Приднепровского региона характеризуется очень незначительной мощностью земной коры (40–45 км). Этого не было бы, если бы зеленокаменные структуры имели еще и гранулитовое основание.

Итак, Среднеприднепровский регион представляет собой типичную мезоархейскую зеленокаменную область. Он развивался в течение примерно 400 млн лет (3,3–2,8 млрд лет), а затем превратился в стабильную платформу. Нет убедительных аргументов для того, чтобы утверждать, что зеленокаменные структуры закладывались на фундаменте континентального типа. В этом и заключается главное различие между зеленокаменными структурами Среднеприднепровского и Приазовского регионов.

Особое место в Среднеприднепровском регионе занимают отложения криворожской серии, которые выполняют одноименную геоструктуру. Она расположена в шовной зоне между мезоархейской зеленокаменной областью и палеопротерозойской гранит-гнейсовой (Ингуло-Ингулецкий регион). К сожалению, пока нет достаточных изотопных возрастных данных для характеристики этих образований. Однако известно, что источником осадков, выполняющих Криворожскую структуру, были породы Среднеприднепровской зеленокаменной области. Возраст кластогенных цирконов из аркозовых песчаников скелеватской свиты — 3,08–2,8 млрд лет [9]. Более того, Sm-Nd изотопные датировки указывают на то, что формирование вулканогенных образований самой нижней свиты криворожской серии (новокриворожской) происходило не ранее 2,67 млрд лет [13], а самые последние процессы тектонической активизации этой структуры протекали около 1,80 млрд лет назад.

С мезоархейским этапом формирования и развития зеленокаменных структур региона связано проявление золотоносной минерализации, а также месторождений железистых кварцитов (белозерская серия). Палеопротерозойский этап знаменуется формированием крупных месторождений железных руд (криворожская серия). На заключительном этапе палеопротерозоя (около 1,8 млрд лет назад) проявились интенсивные метасоматические процессы, давшие месторождения урановых руд, рудопроявления скандия и ванадия.

Росинско-Тикичский регион рассматривается обычно как неоархейский. Суперкрустальные образования представлены реликтами гнейсо-амфиболитовой толщи среди мигматитов и гранитоидов, которая известна под названием росинско-тикичской серии. Однако в настоящее время нельзя с полной уверенностью утверждать, что неоархейские образования распространены на всей площади Росинско-Тикичского региона. Установлен только один изолированный тектонический геоблок (Тетиевский), расположенный в юго-западной периферической части региона, на границе с Днестровско-Бугским регионом, где известны неоархейские образования. U-Pb изохронное датирование цирконов из амфиболитов, распространенных в пределах указанного геоблока, позволило установить, что они сформировались 2,70 и 2,58 млрд лет тому назад [11]. Установлены неоархейские датировки (2,62–2,57 млрд лет) для микроклин-плагиоклаз-биотитовых гранитных мигматитов из этого геоблока [9].

Для большей части территории Росинско-Тикичского региона характерен комплекс пород, представленный плагиомигматитами, диоритами, гранодиоритами, плагиогранитами с реликтами амфиболитов и гнейсов. Комплекс синкинематических гранитоидов известен как палеопротерозойский звенигородский комплекс. Он формировался в течение периода 2,14–2,03 млрд лет. Sm-Nd модельное датирование указывает, что эти породы формировались за счет палеопротерозойского субстрата, модельный возраст как гранитоидов, так и ксенолитов гнейсов — 2,17–2,13 млрд лет. Следовательно, основная площадь Росинско-Тикичского региона сложена палеопротерозойскими обра-

зованиями.

Более поздняя ассоциация пород этого региона представлена анатектическими двуполевошпатовыми гранитами (2,05–1,99 млрд лет, уманский комплекс) и синкинематическими интрузивами габброидов и субщелочных гранитоидов (2,08 млрд лет, фастовский комплекс).

Итак, Росинско-Тикичский регион является неоархейско-палеопротерозойским террейном УЩ. Здесь присутствует незначительное количество неоархейских пород. Главное значение в строении этого региона имеют палеопротерозойские комплексы. Район слабо изучен в металлогеническом отношении. Здесь известны лишь непромышленные месторождения железных руд (володарская и белоцерковская толщи).

Северо-Западный регион занимает одноименную часть УЩ. Один из древнейших регионов — Днестровско-Бугский — является его соседом на юге. Северо-Западный регион — область развития исключительно палеопротерозойских образований.

Древнейшая для региона ассоциация пород представлена гнейсами васильевской толщи. В настоящее время нет надежных датировок для этих образований. Установлены датировки по циркону из вышележащей новоград-волынской толщи (2,43 млрд лет). Она представлена преимущественно вулканогенными образованиями основного, среднего и кислого состава [15]. Следовательно, ассоциация пород, слагающих васильевскую толщу, формировалась несколько ранее 2,43 млрд лет тому назад.

В период между 2,3–2,1 млрд лет магматические формации неизвестны. Вероятно, в это время Северо-Западный регион представлял собой пассивную континентальную окраину. Здесь отлагались осадочно-кластогенные и карбонатные породы (тетеревская серия) и в период 2,08–1,95 млрд лет тому назад проявился интенсивный метаморфизм, анатектическое гранитообразование, интрузивный магматизм и вулканизм. Вероятно, это был период трансформации Северо-Западного региона в активную континентальную окраину андийского типа. Может быть, это было связано с началом процесса коллизии Сарматского и Фенноскандского террейнов [15].

Интенсивный магматизм как корового, так и мантийного генезиса проявился в Северо-Западном регионе в это время. Поражает разнообразие магматических пород, формировавшихся в это время. Здесь наблюдаются низко-, субщелочные и щелочные ассоциации пород ультраосновного и основного состава, умеренно- и субщелочные комплексы пород среднего и кислого состава. Установлена также вулкано-плутоническая ассоциация пород. Наблюдаются магматические породы, сформировавшиеся в зонах сжатия и растяжения, а также недифференцированные комплексы пород и расслоенные интрузивы.

Это период интенсивного анатектического гранитообразования (житомирский комплекс, 2,08–2,02 млрд лет), активного наращивания континентальной коры. Формирование Осницко-Микашевичского вулкано-плутонического пояса (клесовская вулканическая серия, 2,02–1,97 млрд лет; осницкий интрузивный комплекс, 1,99 млрд лет) может послужить доказательством этому. Указанные породы, как правило, сильно деформированы и метаморфизованы.

Но субсинхронно с зонами сжатия формируются и зоны глубинных разломов, являвшихся зонами растяжения. Глубинные расплавы интрудировали в верхнюю кору. Их состав зависел как от глубины заложения магматических очагов, так и от состава исходного субстрата. Вот почему наблюдается такое разнообразие магматических пород. Их отличительная черта — отсутствие признаков метаморфизма, которые присущи породам, сформировавшимся в зонах сжатия. Здесь установлены: 1) ультрамафит-мафитовые низко- и умереннощелочные ассоциации пород (прутовский комплекс, 1,99 млрд лет); 2) субщелочные габбронорит-монцонит-гранодиоритовые и габбро-сиенит-гранитовые интрузивы (букинский комплекс, 1,99 и кишинский комплекс, 1,95 млрд лет); 3) комплекс ультраосновных щелочных пород (городницкий). Некоторые из этих комплексов пород рудоносные.

Период 1,95–1,80 млрд лет тому назад был периодом тектонической стабилизации региона. Наблюдаются лишь формации кластогенных осадочных пород платформенного типа (пугачевская толща и топильнянская серия). Источником вещества для этих пород послужили денудированные палеопротерозойские образования (U-Pb возраст клас-

тогенных цирконов 2,28–2,09 млрд лет).

Однако период стабилизации был непродолжительным, за ним последовала новая фаза магматической активизации (1,80–1,74 млрд лет). Причиной тому была, по-видимому, коллизия двух крупных протоконтинентальных террейнов — Сарматского и Фенноскандского, что привело к формированию рифтоподобных структур, в которых преобладали процессы растяжения земной коры.

Магматический ансамбль пород, сформировавшихся в этот период, достаточно разнообразен. Главную роль в нем играют габбронорит-анортозит-рапакивигранитная ассоциация (коростенский комплекс), комплекс субщелочных и щелочных гранитов (1,76 млрд лет) и трахиандезит-риолитовая вулканическая ассоциация пород (збраньковская свита овручской серии, 1,74 млрд лет).

Коростенский плутон является полифазной интрузией. U-Pb данные по циркону и бадделеиту позволили установить, что формирование плутона протекало около 60 млн лет. На основании этих данных удалось реконструировать последовательность его формирования, млрд лет: 1) ранняя анортозитовая фаза (1,80–1,79); 2) рапакивигранитная фаза (1,77); 3) габбро-анортозитовая фаза и формирование дайкового комплекса (1,76); 4) формирование безовоидных биотитовых лейкогранитов и гранит-порфиров (1,75-1,74).

Около 1,7 млрд лет тому назад, когда коллизия террейнов завершилась, Северо-Западный регион превратился в стабильную платформу, на территории которой преобладали процессы денудации. Осадконакопление происходило только в грабеноподобных структурах (Овручской и Вильчанской). Источником сноса материала в последние служили преимущественно породы Коростенского плутона. Датировки для всех изученных кластогенных цирконов из пород толкачовской свиты овручской серии укладываются в интервал 1,78–1,74 млрд лет.

С ранней стадией развития региона (2,5–2,1 млрд лет назад) связано формирование осадочно-метаморфогенных месторождений графита в гнейсах городской свиты (Буртинское и др.), проявления сульфидно-полиметаллических руд в кальцифирах кочеровской свиты, редкометалльные рудопроявления в гранитах и пегматитах житомирского комплекса (2,1–2,02 млрд лет). С ранней стадией тектоно-магматической активизации региона (2,05–1,96 млрд лет) связано формирование небольших месторождений и рудопроявлений сульфидного никеля и меди, платиноидов (прутовский и каменский комплексы), молибденовой минерализации (осницкий комплекс).

Заключительный этап тектоно-магматической активизации региона (1,8–1,75 млрд лет) знаменуется становлением коростенского комплекса пород габбро-анортозит-рапакиви-гранитной формации, с которой связаны промышленные месторождения титановых и апатит-титановых руд и редкометалльных пегматитов. Проявления редкометалльного оруденения и полиметаллических руд связаны также с проявлениями процессов щелочного метасоматоза в пределах Сущано-Пержанской тектонической зоны (пержанский комплекс).

Ингуло-Ингулецкий регион так же, как и Северо-Западный, является палеопротерозойским. Суперкрустальные образования представлены породами ингуло-ингулецкой серии. К сожалению, сейчас нет изотопных датировок для этих пород. Анатектические гранитоиды в этом регионе представлены гранитоидами кировоградского комплекса (2,06–1,97 млрд лет), являющегося аналогом житомирского комплекса Северо-Западного региона.

Ранняя фаза интрузивного магматизма представлена здесь породами новоукраинского комплекса (2,02 млрд лет); заключительная фаза посторогенной тектоно-магматической активизации — анортозит-рапакивигранитной ассоциацией пород Корсунь-Новомиргородского плутона (1,72 млрд лет — заключительная фаза внедрения габбро-лабрадоритов) [8].

С палеопротерозойскими супракрустальными образованиями района, формирующимися по ним анатектитами и метасоматическими образованиями связаны месторождения золота (Клинцовское и др.), месторождения и рудопроявления редких щелочных металлов и редкометалльное оруденение (около 2,0 млрд лет), урановое оруденение. С заключительным этапом тектоно-магматической активизации региона (1,8–1,73 млрд лет) связано формирование гидротермально-метасоматических месторождений урана,

становление рапакивигранитной формации Корсунь-Новомиргородского плутона с формированием титан-апатитовой минерализации.

Заключение. Таким образом, в геологической истории докембрия УЩ на основании надежных датировок вулканитов, гранитоидов и метаосадочных пород установлено пять крупных подразделений — палеоархей, мезоархей, неоархей, палеопротерозой-I и палеопротерозой-II.

Палеоархей (3,65–3,2 млрд лет) — представлен породами западноприазовской, днестровско-бугской серий метаморфических пород, новопавловским и гайворонским комплексами гранитоидов. С палеоархеем связана бедная железорудная минерализация неясного генезиса.

В *мезоархее (3,2–2,8 млрд лет)* формируются типичные вулкано-плутонические ассоциации гранит-зеленокаменных поясов. В Среднеприднепровском мегаблоке установлено не менее трех вулкано-плутонических ассоциаций, млн лет: 1) метадацит сурской серии — 3165 — гранит сурского комплекса первой фазы — 3170; 2) метариолит чертомлыкской свиты — 3136 — тоналит сурского комплекса второй фазы — 3140; 3) метариолит соленовской свиты — 3080 — тоналит сурского комплекса третьей фазы — 3050. Синхронно по времени с вулкано-плутоническими ассоциациями в Среднеприднепровском блоке проявились дифференцированные интрузии софиевского и александровского комплексов. В Днестровско-Бугском блоке — гранулитовые массивы.

Неоархей (2,8–2,6 млрд лет) представлен породами росинско-тикичской и бугской серий. К этому этапу, видимо, относятся и некоторые кратонические структуры (типа гуляйпольской) Приазовского блока. Для неоархея характерны многочисленные гранитоидные комплексы как синтектонические, так и интрузивные.

К *палеопротерозою-I (2,6–2,02 млрд лет)* относится формирование крупных впадин, выполненных эффузивно-осадочными породами, метаморфизованными в разных термодинамических условиях — Криворожско-Кременчугская, Ингуло-Ингулецкая, Тетеревская. Доля вулканитов в объеме криворожской, тетеревской, ингуло-ингулецкой серий невелика. В скелеватской свите криворожской серии установлены обломочные породы и акцессорные радиоактивные минералы, являющиеся продуктом разрушения зеленокаменных пород. Возраст этих образований 2800–3000 млн лет. Вулканиты тетеревской серии датируются 2400 млн лет. Возраст нижних рубежей этих впадин 2400–2600 млн лет. Возраст верхней границы формирования — 2080 млн лет — синтектонические граниты кировоград-житомирского комплекса. Длительность формирования впадин не менее 500 млн лет. Образование этих впадин, по геофизическим данным, связано со значительным погружением слоя Мохо, утолщением земной коры.

С *палеопротерозоем-II (2,02–1,76 млрд лет)* связано формирование двух вулкано-плутонических ассоциаций Волынского блока — клесовско-осницкой (2020–1990 млн лет) и вильчанско-коростенской (1770–1760 млн лет). Длительность формирования протерозойских вулкано-плутонических ассоциаций меньше подобных образований архея и палеопротерозоя-I. Установлена синхронность осницких и кировоград-житомирских гранитов. Завершение формирования Волынского блока знаменуется образованием кварцевых порфиров збраньковской свиты и седиментацией, которые привели к формированию субплатформенных толщ толкачевской свиты овручской серии.

1. *Артеменко Г. В.* Использование Sm-Nd изотопного метода в геохронологии и петрологии // Минерал. журн. — 2000. — **22**, № 2/3. — С. 111–117.
2. *Бибикова Е. В., Клаэссон С., Степанюк Л. М.* Древнейшие гранитоиды на юго-западе Украинского щита (Побужье): U-Pb и Sm-Nd изотопный возраст // Тез. докл. XIX сем. "Геохимия магматических пород" (Москва, 6–7 апр. 2000). — М., 2000. — С. 25–26.
3. *Довбуш Т. И., Скобелев В. М., Степанюк Л. М.* Результаты изучения докембрийских пород западной части Украинского щита Sm-Nd изотопным методом // Минерал. журн. — 2000. — **22**, № 2/3. — С. 132–142.
4. *Есипчук К. Е., Скобелев В. М.* Гранитоиды гранулито-гнейсовых областей Украинского щита // Геохимическая эволюция гранитоидов в истории литосферы. — М.: Наука, 1993. — С. 54–68.
5. *Лесная И. М., Плоткина Т. Э., Степанюк Л. М., Бартницкий Е. Н.* Возрастные этапы формирования мафит-эндербитовой ассоциации Побужья // Геохимия и рудообразование. — 1995. — № 21. — С. 56–69.
6. *Степанюк Л. М.* Кристаллогенезис и возраст цирконов из пород мафит-ультрамафитовой ассоциации Среднего Побужья // Минерал. журн. — 1996. — **18**, № 4. — С. 10–19.
7. *Степанюк Л. М.* Последовательность проявления геологических процессов в породах бугской серии (Среднее Побужье) // Там же. — 1999. — **21**, № 5/6. — С. 86–92.

8. *Щербак Д. Н., Пономаренко А. Н., Макаренко И. Д.* Геохронология гранитоидов Ингуло-Ингулецкого мегаблока Украинского щита // Геохимия и рудообразование. — 1995. — № 21. — С. 74–88.
9. *Щербак Н. П., Артеменко Г. В., Бартницкий Е. Н. и др.* Геохронологическая шкала докембрия Украинского щита. — К.: Наук. думка, 1989. — 144 с.
10. *Щербак М. П., Артеменко Г. В., Бартницький Є. М. та ін.* Косивцевська товща — фрагмент ранньоархейських зеленокам'яних поясів Українського щита (Західне Приазов'я) // Допов. АН УРСР. Сер. Б. — 1990. — С. 34–38.
11. *Щербак Н. П., Бартницкий Е. Н.* Реперные изотопные даты геологических процессов и стратиграфическая схема докембрия Украинского щита // Геохимия и рудообразование. — 1995. — № 21. — С. 3–24.
12. *Щербак Н. П., Загнитко В. Н., Артеменко Г. В., Бартницкий Е. Н.* Геохронология крупных геологических событий в Приазовском блоке Украинского щита // Там же. — 1995. — № 21 — С. 112–125.
13. *Amelin Yu. V., Heaman L. M., Verkhogliad V. M., Skobelev V. M.* Geochronological constraints on the emplacement history of an anorthosite-rapakivi granite suite: U-Pb zircon and baddeleyte study of the Korosten complex, Ukraine // Contribs. Mineral. and Petrol. — 1994. — **116**. — P. 411–419.
14. *Esipchuk K. Ye., Skobelev V. M., Shcherbakov I. B. et al.* Magmatism of the Ukrainian Shield // Mineral. Journ. (Ukraine). — 2000. — **22**, No 5/6. — P. 82–94.
15. *Shchipansky A. A., Bogdanova S. V.* The Sarmatian crystal segment: Precambrian correlation between the Voronezh Massif and the Ukrainian Shield across the Dnieper-Donets Aulacogen // Tectonophysics. — 1996. — **268**. — P. 109–125.

Ин-т геохимии, минералогии и рудообразования
НАН Украины, Киев
Ин-т геохимии и аналит. химии им. В. И. Вернадского
РАН, Москва
Киев. нац. ун-т им. Тараса Шевченко

Поступила 13.08.2003

РЕЗЮМЕ. На базі "реперних" (надійних) U-Pb ізотопних даних, одержаних за акцесорними мінералами, визначено головні геохронологічні рубежі історії геологічного розвитку Українського щита. Значну увагу приділено датуванню процесів магматизму, високоградієнтного метаморфізму та ендогенного рудоутворення. У Дністровсько-Бузькому та Приазовському мегаблоках УЩ надійно датовано найдавніші палеоархейські утворення з віком більше 3,6 млрд років, що представлені породами тоналіт-тронд'ємітової асоціації, які були неодноразово перетворені в умовах високоградієнтного метаморфізму. Формування зеленокам'яних структур, перспективних на благородні метали, проходило, головним чином, у мезоархеї. Неоархей характеризується розвитком кратонічних структур та інтрузивним гранітоутворенням. З палеопротерозоєм пов'язане формування залізисто-кремнієвих формацій і вулканогенно-плутонічних асоціацій продуктивних на Ti-Ni мінералізацію.

SUMMARY. Main geochronological boundaries of the history of geological development of the Ukrainian Shield have been defined on the basis of the "reference" (reliable) U-Pb isotope data obtained concerning accessory minerals. Great attention was given to the dating of magnetism, high-gradient metamorphism and endogenic ore formation processes. The most and ancient Paleoarchean formations of 3.6 Ba have been reliably dated in the Dniester-Bug and Peri-Azovian megablocks of the USh. These formations are presented by the rocks of tonalite-trondhjemite associations which were multiply converted in the future under high-gradient metamorphism. Formation of the greenstone structures promising for noble metals mainly proceeded in Mesoarchean. Neoarchean is characterized by development of cratonic structures and intrusive granite formation. Formation of ferruginous-siliceous structures and volcanogenic-plutonic associations productive for Ti-Ni mineralization is connected with Paleoproterozoic.

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ
MINERALOGICAL JOURNAL
(UKRAINE)

УДК 550. 93

Г. В. Артеменко, Е. А. Татаринова, Б. В. Бородыня, Т. И. Довбуш

Возраст интрузий Салтычанского антиклинория

Интрузии габбро обиточненского комплекса сформировались около 2909 млн лет тому назад. Они близки по возрасту интрузиям диоритов, гранодиоритов (2850) и плагиогранитов (2820 млн лет) Салтычанского антиклинория. Геохронологические данные свидетельствуют о том, что все магматические породы Салтычанского купола, относимые ныне к обиточненскому и шевченковскому комплексам, сформировались во временном интервале 2909–2820 млн лет. Источники их расплавов образовались, вероятно, в результате подъема мантийного плюма в конце мезоархея. Салтычанские ортитовые граниты имеют возраст 2089 ± 25 млн лет.

Салтычанский купол представляет собой хорошо дешифрируемую на космических снимках грушевидную в плане структуру, выделяемую в верховьях рек Обиточная, Кильтичия и Буртичия. Согласно геофизическим данным, он сформировался в результате внедрения крупного диапира грибовидной формы диаметром до 45 км на дневной поверхности и прослеживается на глубину до 30 км. Вмещающими породами являются плагиогнейсы и амфиболиты западноприазовской серии. Диапир сложен обиточненским и шевченковским комплексами, суммарная площадь выходов которых на дневную поверхность достигает 2000 км^2. В становлении этого диапира выделяется четыре фазы. Первая представлена габбро и габбро-диоритами, вторая — средне- и крупнозернистыми

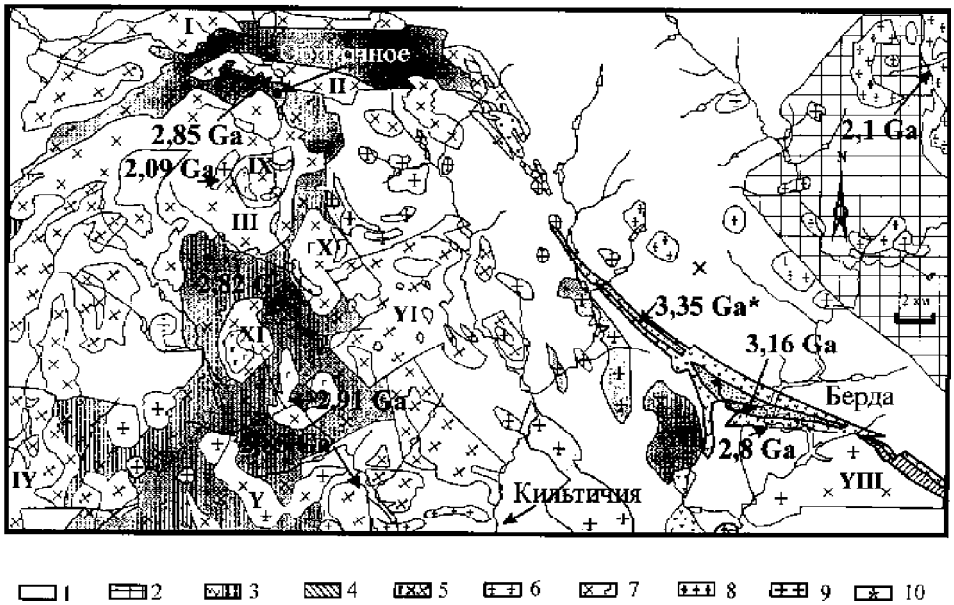


Рис. 1. Схематическая геологическая карта района работ (по материалам В. Ф. Раздорожного, Б. В. Бородыни, 2003): *1* — западноприазовская серия, драгунская толща и плагиомигматиты; *2* — центральноприазовская серия; *3* — метаморфизованные вулканиты и терригенные породы Сорокинской ЗС; *4* — садовая толща (палеопротерозой); *5* — габбро, диориты амфиболовые, диориты амфибол-биотитовые обиточненского комплекса; *6* — плагиограниты шевченковского комплекса; *7* — плагиомигматиты шевченковского комплекса; *8* — плагиограниты каратюкского комплекса; *9* лейкократовые граниты анадольского комплекса; *10* — кластогенный циркон. *Массивы магматических пород: I* — Северо-Обиточненский, *II* — Центрально-Обиточненский, *III* — Салтычанский, *IV* — Нельговский, *V* — Крымкский, *VI* — Новотроицкий, *VII* — Малиновский, *VIII* — Осипенковский, *IX* — Сахновский, *X* — Новосельский, *XI* — Елисеевский

© Г. В. Артеменко, Е. А. Татаринова, Б. В. Бородыня, Т. И. Довбуш, 2003

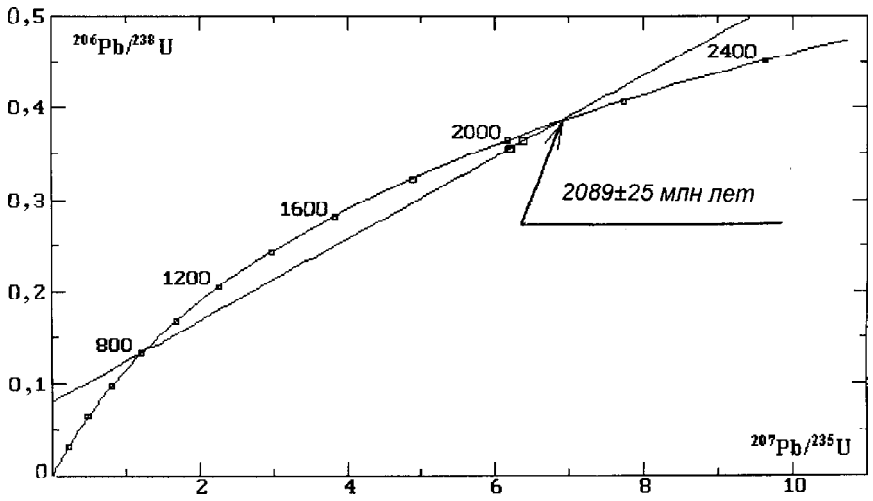


Рис. 2. U-Pb изохрона с конкордией дл я циркона из ортитовых гранитов вершины Могила Салтычья (проба 2000)

диоритами и кварцевыми диоритами, третья — тоналитами, гранодиоритами и плагиогранитами, четвертая — жильными микродиоритами и микротоналитами [2, 4, 5, 8, 9]. Интрузии габбро и габбро-диоритов, составляющие незначительный объем пород (около 10 %), слагают тела размером до 3 × 5 км в центре Салтычанского купола и мелкие тела (500–1000 м в поперечнике) в его центральной и северной частях. Гранитоиды, слагающие преобладающую часть площади Салтычанского купола, представлены массивами удлиненной формы площадью до 85 км^2 (Салтычанский, Центрально-Обиточненский, Новоселицкий, Северо-Обиточненский, Крымкцкий, Нельговский, Богородицкий, Еленовский и др.). Большинство массивов являются многофазными. Микродиориты и микротоналиты слагают небольшие жильные тела в эндо- и экзоконтактах перечисленных выше массивов гранитоидов.

До настоящего времени достоверно был установлен возраст только гранитоидов Салтычанского купола. Изотопный возраст диоритов Андровской антиклинальной структуры по отношению $^{207}Pb/^{206}Pb$ — 2854 млн лет [1], гранодиоритов Центрально-Обиточненского массива — 2850 ± 40 млн лет (рис. 1) [1], плагиогранитов шевченковского комплекса в центральной части Салтычанского купола — 2820 млн лет (рис. 1) [6, 7].

Таблица 1. **Химический состав интрузивных пород Салтычанского купола, %**

Компонент	1	2	3	4	5
	2128	4536	99-25-б	2	2000
SiO_2	48,28	54,80	67,92	71,57	68,68
TiO_2	0,84	2,06	0,30	0,20	0,81
Al_2O_3	16,43	18,00	16,65	15,83	12,41
Fe_2O_3	4,30	2,39	3,71	0,39	5,45
FeO	8,05	6,74	1,80	1,36	2,37
MnO	0,14	0,09	0,06	0,03	Следы
MgO	6,47	3,00	1,59	0,52	0,94
CaO	10,38	7,10	2,66	3,37	1,88
Na_2O	3,00	3,55	3,60	5,08	2,60
K_2O	0,30	1,00	0,60	0,90	4,40
$S_{общ.}$	0,08	0,10	0,02	—	0,02
P_2O_5	0,26	0,30	0,15	0,03	0,21
H_2O^-	0,09	—	0,06	0,32	0,22
П. п. п.	1,32	0,99	0,47	0,52	0,49
Сумма	99,94	100,12	99,58	100,12	100,48

П р и м е ч а н и е. 1 — габбро роговообманковое, Еленовский карьер (2909 млн лет); 2 — диорит, правый берег р. Обиточная, ниже устья ручья Крымка (2854 млн лет); 3 — гранодиорит, Центрально-Обиточненский массив (2850 млн лет); 4 — плагиогранит, правый берег р. Обиточная, напротив с. Шевченково (2820 млн лет) [6]; 5 — ортитовый гранит, вершина Могила Салтычья (2089 млн лет). Анализы выполнены в химической лаборатории ИГМР НАН Украины.

Нами продатированы роговообманковое габбро из Еленовского массива (Еленовский карьер, проба 2128). Структура породы четко не выражена. В участках развития амфибола она пойкилитовая, в других случаях — аллотриоморфнозернистая. Нередко наблюдаются таблицевидные выделения плагиоклаза с более высокой степенью идиоморфизма, чем у роговой обманки. Минеральный состав, %: плагиоклаз — 54; роговая обманка — 45; биотит — 1; апатит, эпидот, рудный минерал — до 0,5. Все зерна роговой обманки представляют собой микропойкилитовые прорастания амфибола кварцем и плагиоклазом. Рудный минерал всегда в ассоциации с роговой обманкой. Плагиоклаз по основности соответствует лабрадору. Роговая обманка низкожелезистая. Биотит — вторичный минерал по роговой обманке. По химическому составу эта порода близка к лейкогаббро (табл. 1).

Циркон светло-розовый, прозрачный. Огранка кристаллов нечеткая. Тип гиацинтовый. Преобладают бесформенные зерна, встречаются уплощенные и кривогранные формы кристаллов. Удлинение от 1 : 1,5 до 1 : 4. Внутреннее строение однородное. Присутствуют включения рудного минерала и мелких игольчатых кристалликов, вероятно, рутила.

По этому циркону получены значения U-Pb возраста, характеризующиеся незначительной прямой дискордантностью (табл. 2). Возраст циркона по изотопному отношению $^{207}Pb/^{206}Pb$ — 2909 млн лет. Циркон из габбро характеризуется очень низким содержанием урана и свинца. Значение Th/U в нем равно 3,71, что характерно для пород, выплавленных из мантийного субстрата.

Серые ортитовые граниты салтычанского комплекса датировались по пробе, отобранной из карьера на вершине Могила Салтычья (проба 2000). Минеральный состав ортитовых гранитов, %: калиевый полевой шпат — 10, плагиоклаз (альбит-олигоклаз) — 61; кварц — 23, биотит — 5, мусковит, циркон, ортит, апатит — до 1. По химическому составу (табл. 1) они соответствуют гранитам [3]. Циркон из салтычанских гранитов желтоватый, прозрачный, с алмазным блеском. Преобладает циркон удлиненно-призматической формы (до игольчатой или копьевидной). Тип цирконовый. Коэффициент удлинения 1 : 5. В незначительном количестве встречается "драгоценный" циркон с множеством иррациональных граней. Внутреннее строение всех цирконов однородное, незональное. По этому циркону получена изохрона, верхнее пересечение которой соответствует возрасту 2089 ± 25 млн лет (табл. 2, рис. 2).

Выводы. Согласно полученной U-Pb датировке, интрузии габбро Еленовского массива (2909 млн лет) близки по возрасту диоритам, гранодиоритам (2850) и плагиогранитам (2820 млн лет) Салтычанского антиклинория. Геохронологические данные свидетельствуют о том, что все магматические породы Салтычанского купола, относимые ныне к обиточненскому и шевченковскому комплексам, сформировались во временном интервале 2909–2820 млн лет. Можно предположить, что источники их расплавов образовались в результате подъема мантийного плюма в конце мезоархея. Салтычанские ортитовые граниты имеют возраст 2089 ± 25 млн лет.

Таблица 2. **Результаты U-Pb изотопно-геохронологических исследований циркона**

Примечание. Pb_r — радиогенный.

1. *Артеменко Г. В., Татаринова Е. А., Попов Н. И. и др.* Возрастная последовательность формирования Сорокинской зеленокаменной структуры // Геол. журн. — 2001. — № 3. — С. 78–84.
2. *Есипчук К. Е., Шеремет Е. М., Зинченко О. В. и др.* Петрология, геохимия и рудоносность интрузивных гранитоидов Украинского щита / АН УССР, Ин-т геохимии и физики минералов. — Киев: Наук. думка, 1990. — 236 с.
3. *Магматические* горные породы. Классификация, номенклатура, петрография. — М.: Наука, 1983. — Т. 1, ч. 2. — С. 366–767.
4. *Цуканов В. А.* Петрология раннедокембрийских гранитоидов Приазовья. — Киев: Наук. думка, 1977. — 164 с.
5. *Цуканов В. О., Єсипчук К. Ю.* Магматичні комплекси Західного Приазов'я // Стратиграфия УССР. Т. I. Докембрий. — К.: Наук. думка, 1972. — С. 155–172.
6. *Щербак Н. П., Бартницкий Е. Н., Луговая И. П.* Изотопная геология Украины. — Киев: Наук. думка, 1981. — 248 с.
7. *Щербак Н. П., Есипчук К. Е., Овсиенко В. Д., Бартницкий Е. Н.* Установление древнейших гранитоидов в докембрии Приазовья // Докл. АН УССР. Сер. Б. — 1977. — № 10. — С. 904–906.
8. *Щербаков И. Б., Есипчук К. Е., Орса В. И. и др.* Гранитоидные формации Украинского щита. — Киев: Наук. думка, 1984. — 192 с.
9. *Эйнор О. Л., Есипчук К. Е., Цуканов В. А.* Докембрий Западного Приазовья. — Киев: Изд-во Киев. ун-та, 1971. — 284 с.

Ин-т геохимии, минералогии и рудообразования
НАН Украины, Киев
Ин-т пробл. экологии, геофизики и геохимии, Киев
Приазов. комплексн. геол. партия, Волноваха

Поступила 13.06.2003

РЕЗЮМЕ. Інтрузії габро обіточненського комплексу сформувалися близько 2909 млн років тому. Вони поді,уш за віком до інтрузій діоритів, гранодіоритів (2850) і плагіогранітів (2820 млн років) Салтичанського антиклинорія. Геохронологічні дані свідчать, що всі магматичні породи Салтичанського купола, які відносять нині до обіточненського і шевченківського комплексів, сформувалися в часовому інтервалі 2909–2820 млн років. Джерела їхніх розплавів утворилися, мабуть, внаслідок підйому мантійного плюма наприкінці мезоархею. Салтичанські ортитові граніти мають вік 2089 ± 25 млн років.

SUMMARY. The gabbro intrusions of Obitochne complex were formed about 2909 Ma ago. As to their age they are close to the intrusions of diorites, granodiorites (2850) and plagiogranites of Saltychiya dome (2820 Ma). Geochronologic data evidence for the fact all the magmatic rocks of the Saltychiya dome related now to the Obitochne and Shevchenko complexes were formed in the time interval of 2909–2820 Ma. Sources of their melts were probably formed as a result of the uplift of the mantle plum at the end of Mesoarchean. The Saltychiya orthite granites age is 2089 ± 25 Ma.

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ
MINERALOGICAL JOURNAL
(UKRAINE)

УДК 546.16:556.314(478.9+477)

Э. Я. Жовинский, Ю. Ф. Ильинский, Н. О. Крюченко, М. Ф. Титовец

Фтор в подземных водах Молдовы и приграничной территории Украины

Установлены основные закономерности распределения фтора в подземных водах Молдовы и приграничной территории Украины.

Одной из актуальнейших проблем современной экологической гидрогеохимии является изучение закономерностей распределения и происхождения фтора в подземных водах. Прежде всего, это связано с возможностью использования подземных вод в питьевых и технических целях.

В настоящее время более 70 % территории Земли характеризуется развитием поверхностных и подземных вод с некондиционным содержанием фтора. Их широкое использование в питьевых целях в ряде стран — Индии, Китае, странах Южной Африки, Канаде, Америке, России и многих других привело к широкому развитию в них эндемических заболеваний населения.

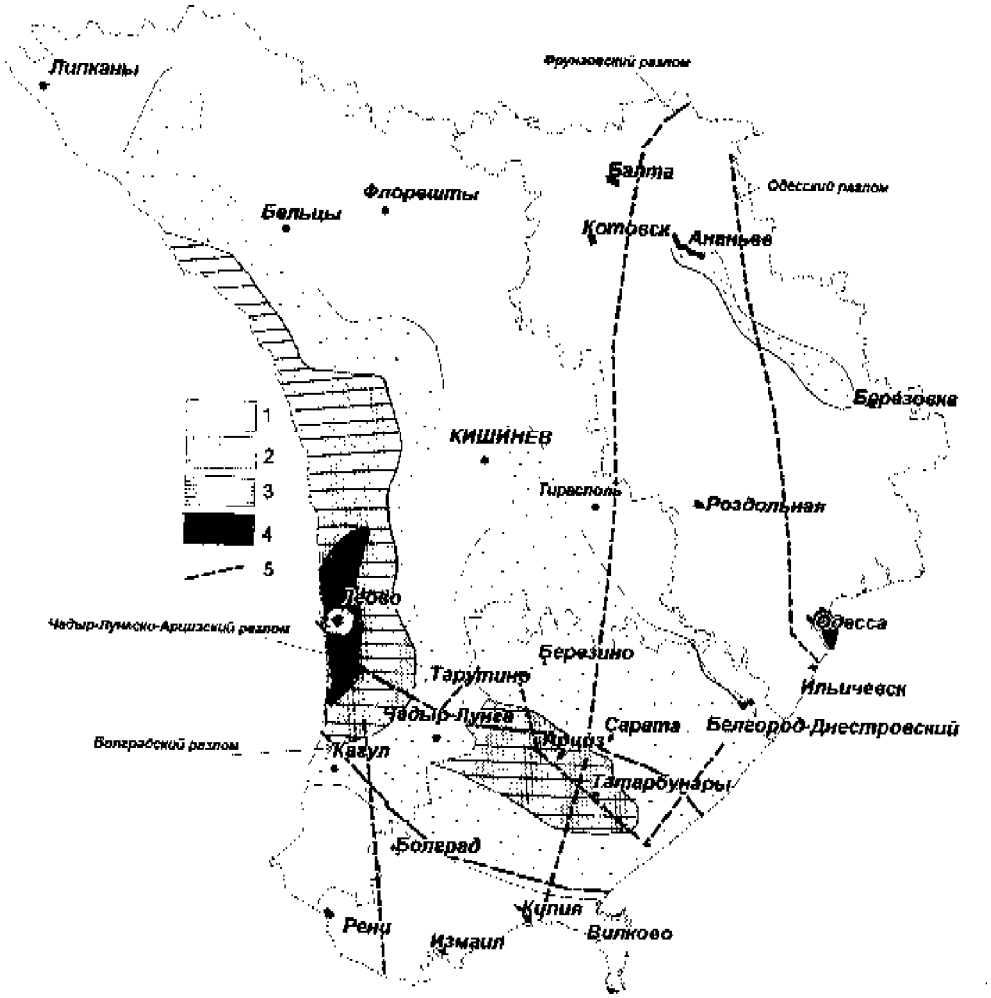
Использование природных вод с некондиционным содержанием фтора для питьевых целей отмечено также в ряде регионов Молдовы и Украины. Поэтому задача данного исследования — показать на примере Молдовы и прилегающей территории Украины (Одесская обл.) закономерности и основные факторы, влияющие на распределение фтора в природных водах.

Изучение геохимии фтора подземных вод, установление особенностей его миграции и концентрации — научная проблема, решение которой может стать основой для разработки принципиально новых геохимических технологий по получению вод с кондиционным содержанием фтора и выявлению территорий экологического риска по содержанию фтора в питьевых водах, определению главных геохимических факторов, которые влияют на развитие эндемических заболеваний.

Многими исследователями [1, 4] доказано, что некондиционное содержание фтора в природных водах обусловлено целым рядом геолого-структурных, гидрогеологических, ландшафтно-геохимических и других факторов, среди которых ведущую роль играют: 1) разгрузка глубинных высокоминерализованных вод в зонах тектонических нарушений и тектонической активизации; 2) нарушение условий равновесия природной системы фторсодержащие породы, минералы — природные растворы; 3) техногенная нагрузка.

Согласно одной из гипотез, основным источником фтора являются осадочные породы, что обусловливает его повышенное либо пониженное содержание. Некоторые исследователи доказывают, что на стадии литогенеза осадочных пород в подземные воды выносится значительное количество фтора. Однако, на наш взгляд, нельзя утверждать, что осадочные породы являются единственным или основным источником фтора, более вероятен полигенный источник [1, 4]. Так, при изучении химического состава вод разных водоносных комплексов Украины и Молдовы установлено увеличение содержания фтора в подземных водах от молодых к более древним водоносным горизонтам, а также с глубиной для вод одного водоносного горизонта. Это доказывает возможную связь фтора с глубинными гидрохимическими зонами [1, 2], характеризующимися термодинамическими условиями, благоприятными для выщелачивания фтора и обогащения им вод.

© Э. Я. Жовинский, Ю. Ф. Ильинский, Н. О. Крюченко, М. Ф. Титовец, 2003



Содержание фтора в водах сарматского комплекса (Молдавская и Одесская обл.), мг/л: *1* — до 1,2; *2* — 1,2–5,0; *3* — 5,0–10,0; *4* — более 10; *5* — тектонические нарушения

Фтор поступает в подземные воды различными путями, наиболее вероятно за счет "выщелачивания" из горных пород, обогащенных разными фторсодержащими минералами (флюоритом, апатитом, полевыми шпатами, слюдами), а также за счет смешивания вод с глубинными растворами (постмагматическими, вулканическими, метаморфизованными, вадозными и метаморфогенными), поднимающимися по зонам тектонических нарушений. Процессы седиментогенеза и диагенеза способствуют накоплению фтора в осадках. При эпигенетическом преобразовании осадочных пород происходит либо потеря ими фтора, либо его накопление.

Повышенное содержание фтора в водах молодых водоносных комплексов носит локальный характер и обусловлено смешиванием с водами нижележащих водоносных горизонтов в районах зон тектонических нарушений. Формирование фтороносных вод может происходить также за счет поступления фтора из осадочных пород (глубинные зоны литогенеза) и ювенильных источников.

На гидрогеологические условия исследуемой территории, химический состав подземных вод, в том числе и на концентрацию в них фтора, существенное влияние оказали и продолжают оказывать геолого-структурные особенности региона (рисунок) и развития отдельных тектонических элементов, что подтверждается результатами многочисленных исследований.

Исследуемая территория расположена в пределах Восточно-Европейской древней (дорифейской) платформы (ВЕП), и лишь южная часть отнесена к складчатым сооружениям Северной Добруджи. Фундамент ВЕП сложен гранулит-базитовыми, базит-

ультрабазитовыми и гранитоидными комплексами. Северно-Добруджинская складчатая область представлена сланцево-вулканогенными комплексами Прутского выступа.

При геотектоническом районировании территории выделяют: Волыно-Подольскую плиту, Причерноморскую впадину и Преддобруджинский прогиб. По территории региона проходит Южно-Украинская субширотная трансрегиональная мегазона, в границах которой процессы магматизма, метасоматоза, рудообразования и перемещения по разломам происходили на протяжении всей рифейской и фанерозойской истории геологического развития.

В геологическом строении района принимают участие палеозойские, юрские, меловые, палеогеновые, неогеновые и четвертичные отложения [4]: аргиллиты, алевролиты, песчаники, известняки, доломиты и глины. Неогеновые отложения представлены пористыми трещиноватыми и закарстованными известняками, песчаниками и песками, которые переслаиваются глинами. Мощность пород изменяется от 1 до 125 м. Образования четвертичного возраста представлены аллювиальными, пролювиально-делювиальными, лиманно-морскими и эолово-делювиальными, современными морскими и песчано-раковинными отложениями. По литологическому составу это глины с включениями гальки и гравия и прослоями песков, мощность их — от 0 до 30 м.

На основании исследований установлены основные закономерности распределения фтора в разных типах пород этих стратиграфических подразделений, что позволяет установить корреляционную связь между содержанием фтора в подземных водах и контактирующих с ними породах.

По гидрогеологическим условиям территория входит в состав юго-западной части Причерноморского артезианского бассейна. Для водоснабжения на большей части территории используется сарматский водоносный комплекс (неоген) [4]. Распространение фтора в подземных водах исследуемого водоносного горизонта обусловлено общей гидрогеохимической зональностью. Как показали детальные региональные исследования, распределение фтора в данном водоносном горизонте четко коррелируется с закономерностями пространственной приуроченности различных химических типов вод. Платформенная территория региона характеризуется развитием маломинерализованных (до 2 г/л) гидрокарбонатно-кальциево-магниевых и гидрокарбонатно-сульфатно-натриевых типов вод с окислительно-восстановительным потенциалом (*Eh*), равным 110–240 мв. Соответственно и содержание фтора в подземных водах на этой территории не превышает 1,2–1,5 мг/л, причем поля распространения соответствующих градаций (0,5; 1,0; 1,2 мг/л) отвечают изменениям общей минерализации химического состава, *Eh*, условиям залегания водовмещающих пород. По мере погружения водовмещающих пород на запад, в сторону Предкарпатского прогиба, и на юг происходит метаморфизация подземных вод, приводящая к формированию содового или карбонатного геохимического типа вод, характеризующегося минимальным содержанием кальция и высоким значением соотношения Na + K/Ca, а также довольно значительным *Eh* (до –200 мв). Физико-химические расчеты степени насыщения вод фтором с учетом возможности образования комплексных соединений показывают, что при этих условиях воды изучаемого водоносного горизонта имеют очень большой дефицит фтора (15–20 мг/л), что приводит к более интенсивному извлечению его из пород и накоплению в водах в зоне прогиба, по сравнению с платформенной частью. В соответствии с этой закономерностью происходит скачкообразное изменение содержания фтора от < 1,2 на платформенной части до 5–10 мг/л и выше в Припрутье [1]. Ç

Способность фтора образовывать комплексные соединения с металлами и мигрировать в водах в виде MeF^+, а также более сложных комплексов необходимо учитывать при санитарно-гигиенической оценке геохимических провинций с вероятностью поражения населения флюорозом [2], так как в биохимических реакциях может участвовать не весь активный фтор, а только часть, не связанная в комплексные соединения. В результате исследований авторы пришли к выводу, что наиболее активны в биогеохимическом отношении гидрокарбонатно-хлоридно-натриево-магниевые бескальциевые воды, содержащие фтор в виде простого аниона F^- в количестве до 98,21 %. Вероятность возникновения эндемического флюороза возрастает с ростом отношения F/Ca [1, 3].

Биогеохимическая активность фтороносных вод и влияние их на здоровье челове-

ка зависят от физико-химических особенностей природных вод, состояния фтора в этих водах. Степень и характер эндемической заболеваемости зависит от содержания в питьевой воде активных форм фтора. Расчеты показали, что при оценке степени экологического риска целесообразно использовать коэффициент биогеохимической активности, который в большинстве случаев определяется отношением $F^{-}/MgF^{+} + CaF^{+}$ или в целом $F^{-}/\Sigma MeF_m^{n-m}$.

Изучение закономерностей распределения фтора и его биологически активных форм в подземных водах позволяет выделять территории экологического риска.

Подземные воды, используемые для централизованного водоснабжения, чрезвычайно разнообразны по минерализации, химическому составу, условиям залегания. Как правило, используются воды с минерализацией до 1 г/л и, по согласованию с санитарными органами, до 1,5 г/л. Однако при условии смешения их с поверхностными водами либо при разбавлении дистиллятом используют подземные воды с минерализацией от 1,0–3,0 до 5,0–8,0 г/л [1].

Загрязнение природной среды различными соединениями фтора оказывает неблагоприятное воздействие на растительный и животный мир. Поступление фтора в воды, кроме естественных источников, происходит за счет работы предприятий по производству алюминия, стекла, суперфосфата, а также за счет внесения фосфорных удобрений. Однако это явление носит сугубо локальный характер и при соблюдении определенных условий может быть ликвидировано.

Результаты проведенных исследований позволят не только прогнозировать возможность использования некондиционных по фтору подземных вод, но и решить целый ряд проблем, связанных с дефторированием или фторированием подземных вод.

В ряде стран метод дефторирования воды путем фильтрования через слой активированного оксида алюминия [1] считается наиболее перспективным и экономичным. Однако метод сорбции фтора осадком гидроксида алюминия, с одной стороны уменьшает содержание фтора, а с другой — увеличивает содержание алюминия в воде, что, по данным многих исследователей, представляет экологическую опасность.

Наиболее перспективным для очистки подземных вод от фтора является использование природных сорбентов, в том числе и модифицированных солями алюминия.

Экспериментальные исследования по сорбции фтора природными сорбентами — глауконитом и клиноптилолитом, обогащенным алюминием, показали их высокую эффективность.

Так как подземные воды исследуемой территории являются основным источником хозяйственно-питьевого водоснабжения городского и сельского населения, их несоответствие санитарно-гигиеническим нормам требует дальнейших специальных исследований по разработке наиболее эффективных технологий получения кондиционных по фтору вод.

1. *Жовинский Э. Я.* Геохимия фтора в осадочных формациях юго-запада Восточно-Европейской платформы. — К.: Наук. думка, 1979. — 200 с.
2. *Жовинский Э. Я., Кураева И. В., Крюченко Н. О. и др.* Основные формы миграции химических элементов в некоторых типах подземных водах Украины // Минерал. журн. — 2001. — **23**, № 2/3. — С. 68–70.
3. *Крайнов С. Р., Швец В. М.* Основы геохимии подземных вод. — М.: Недра, 1980. — 286 с.
4. *Перельман А. И.* Геохимия эпигенетических процессов. — М.: Недра, 1968. — 332 с.

Ин-т геохимии, минералогии и рудообразования
НАН Украины, Киев
ПГО "Ageon" М-ва экологии Молдовы, Кишинев
Молдав. гидрогеол. экспедиция, Кишинев

Поступила 04.08.2003

РЕЗЮМЕ. Встановлено основні закономірності розподілу фтору в підземних водах Молдови та прикордонної території України.

SUMMARY. The main predictable of distribution fluorine in underground waters of Moldova and frontier territory of Ukraine are established.

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ
MINERALOGICAL JOURNAL
(UKRAINE)

УДК 553.411 (477)

Ю. А. Фомин, Ю. П. Шестаков, Л. П. Заборовская, Е. Е. Лазаренко, С. Н. Бондаренко, И. Н. Бондаренко

Рудные минералы Восточно-Юрьевского месторождения золота (Украинский щит)

С помощью микрозондового анализа изучен состав и рассчитаны кристаллохимические формулы рудных минералов Восточно-Юрьевского месторождения золота (62 определения). В составе руд впервые установлены теллуриды ряда цумоит — пильзенит — хедлейит. С минералогических позиций рассмотрены генетические особенности месторождения. Уточненная температура формирования минеральных парагенезисов находится в интервале 410—120 °С.

Введение. Восточно-Юрьевское месторождение золота находится в Кировоградской тектоно-метасоматической и металлогенической зоне центральной части Украинского щита (УЩ) (северо-восточная часть Компанеевского рудного поля) и, наряду с другими аналогичными месторождениями (Клинцовским и Майским), выделено в самостоятельный клинцовский тип [10]. Основными особенностями таких золоторудных месторождений является их связь с гранитоидно-метатерригенными комплексами протоплатформенных геоблоков нижнего протерозоя, а также золото-кварцевый малосульфидный состав руд [7, 8, 10], относимых к малосульфидной золото-кварцевой формации с содержанием сульфидов от 0,5 до 5 %, согласно классификации Н. В. Петровской [6].

Месторождение едва ли можно отнести к хорошо изученным, особенно если учесть, что первая опубликованная работа по нему датирована 1995 г. [7]. Еще в меньшей степени изучен состав рудных минералов месторождения [3, 8].

Авторами, при активном участии В. С. Монахова, проведено микрозондовое исследование золотого оруденения месторождения с определением химического состава практически всех обнаруженных рудных минералов. Микроуровень анализа позволил уточнить схему последовательности минералоотложения, а термобарогеохимические исследования дали возможность сопоставить температурные условия выделения минеральных парагенезисов.

Результаты исследования. Руды месторождения, несмотря на сложность проявленных на нем процессов, не отличаются большим разнообразием [8]. Изученные образцы, краткое описание которых приведено ниже, характеризуют все наиболее представительные их разновидности.

Скв. 3535, гл. 340,6 м. Биотитовый плагиогнейс безрудный с мелкими выделениями пирротина (ан. 11, 12), халькопирита (ан. 21) и, очень редко, магнетита (ан. 19).

Скв. 3549–II, гл. 154,0 м. Биотитовый плагиогнейс рудный с жило- и шлирообразными обособлениями катаклазированной гидротермально измененной гранит-пегматоидной лейкосомы. В составе лейкосомы установлены альбит-олигоклаз; микроклин, частично преобразованный в шахматный альбит; биотит, местами хлоритизированный; кварц двух генераций: ранний (светлый) в ассоциации с полевыми шпатами и поздний (темно-серый), явно наложенный. В связи с тонкими обособлениями позднего кварца отмечается вкрапленность пирротина (ан. 9, 10), халькопирита (ан. 20) и пирита, а также галенита (ан. 30, 31), самородного висмута (ан. 37, 38) и низкопробного самородного золота.

Скв. 3624, гл. 338,7 м. Биотитовый плагиогнейс с серией рудных кварц-плагиоклазовых прожилков. Главными минералами гнейсов являются биотит, кварц и плагиоклаз,

© Ю. А. Фомин, Ю. П. Шестаков, Л. П. Заборовская, Е. Е. Лазаренко, С. Н. Бондаренко, И. Н. Бондаренко, 2003

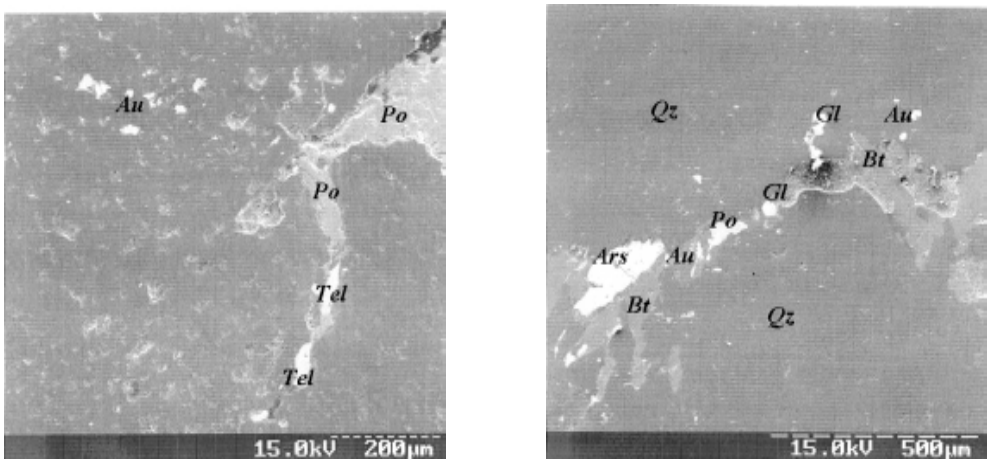


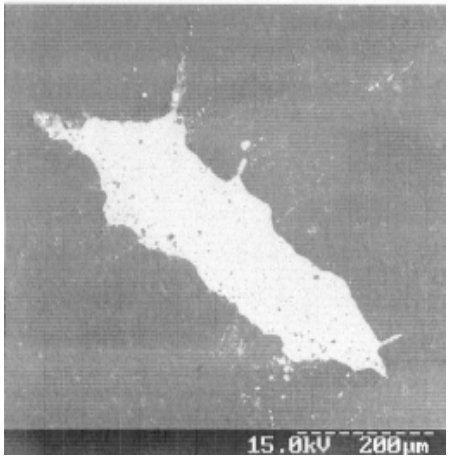
Рис. 1. Выделения самородного золота (Au) в ассоциации с теллуридами висмута (Tel) и пирротином (Po). Скв. 3624, гл. 338,7 м. Эл. снимок

Рис. 2. Приуроченность скоплений самородного золота (Bu), галенита (Gl), арсенопирита (Ars) и пирротина (Po) к выделениям биотита (Bt) в кварце (Qz). Скв. 3624, гл. 338,7 м. Эл. снимок

близкий по составу к андезину. Субпараллельные, ориентированные согласно сланцеватости прожилки мощностью 6–10 мм выполнены кварцем и плагиоклазом (олигоклазом-альбитом), причем кварц формирует центральные части жильной массы, а плагиоклаз — зальбандовые. Прожилки окаймлены тонкими (1–3 мм) биотитовыми оторочками. Рудные минералы представлены пирротином (ан. 4–8, 14), пентландитом, халькопиритом, арсенопиритом (ан. 24–29), галенитом (ан. 30–36), самородными висмутом (ан. 37–40) и золотом (ан. 41–46), теллуридами висмута (ан. 54–62), обычно в виде выделений в зонах эндо- и экзоконтактов прожилков (рис. 1, 2), реже они выполняют микротрещинки в центральных их частях. Часто скопления рудных минералов примыкают к пластинкам биотита (рис. 2). Самородное золото образует как мономинеральные выделения, так и сростки — относительно крупные зерна в ассоциации с пирротином и халькопиритом и более тонкие с галенитом, самородным висмутом и теллуридами висмута.

Скв. 3052, гл. 213,3 м. Биотитовый плагиогнейс с серией рудных кварц-плагиоклазовых прожилков. Гнейс сложен биотитом, кварцем, плагиоклазом и графитом. Как и в предыдущем образце, система субпараллельных прожилков мощностью 1–10 мм ориентирована согласно сланцеватости и оторочена крупночешуйчатым биотитом с примесью графита. Тонкие слои такого биотита встречаются и вне прожилков. Основная масса рудных минералов, представленных магнетитом, пирротином (ан. 1–3, 13), пиритом (ан. 15–18), халькопиритом (ан. 22, 23), самородным золотом (ан. 47–49, 53), приурочена к биотитовым оторочкам и слоям, где они активно замещают биотит. Включения пирротина отмечены и вне указанных обособлений, но также в связи с биотитом. Обычно выделения этих двух минералов соизмеримы между собой, часто формируют цепочки вдоль прожилков. Самородное золото, как мономинеральное, так и в сростках с халькопиритом и пирротином, образует скопления зерен размером до 0,5 мм на двух микроучастках. Большая его часть содержится в микротрещинах в кварц-плагиоклазовом прожилке, особенно в месте выклинивания последнего от линзы к тонкому капилляру, в ассоциации с пирротином. Второй микроучасток связан с приконтактовой частью биотитового слоя. Выделений золота в нем меньше, но именно здесь встречены наиболее крупные золотины (доли миллиметров), причем не только в биотите, но и в салических минералах.

Скв. 3574, гл. 108,7 м. Кварц-полевошпатовая жила мощностью около 10 см, оторочennая метасоматическим биотитом. Очень редкая и мелкая (до 1,5 мм) вкрапленность рудных минералов (арсенопирит, пирротин, халькопирит, самородное золото) встречается как в кварц-полевошпатовом материале, так и в метасоматическом биотите. Относительно крупное (до 1,2 мм) выделение самородного золота (ан. 50–52) встречено имен-



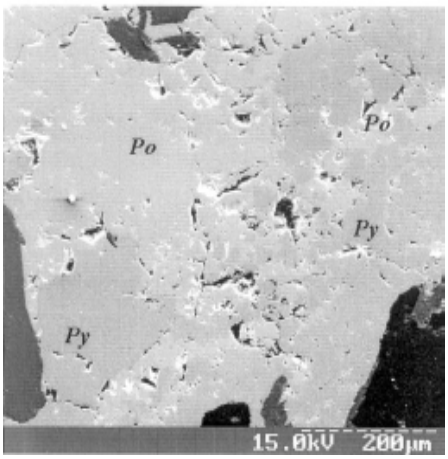


Рис. 3. Крупная ксеноморфная золотина в кварце. Рядом по микротрещинам рассеяно пылевидное золото. Скв. 3574, гл. 108,7 м. Эл. снимок

Рис. 4. Обособления Со-пирита (Ру) в пирротине (Ро). Скв. 3052, гл. 213,3 м. Эл. снимок

но в кварц-полевошпатовом субстрате (рис. 3).

Результаты микрозондовых анализов рудных минералов (62 определения) приведены в таблице. Анализы выполнены в Техническом центре НАН Украины на микроанализаторе JCXA-733, аналитик В. И. Соболев и в Институте геохимии, минералогии и рудообразования НАН Украины на микроанализаторе JCXA-5, аналитик И. Н. Бондаренко.

Интерпретация результатов. Анализ приведенных результатов позволяет установить некоторые общие закономерности состава минералов. Обычное для пирротина нарушение стехиометрического соотношения железа и серы в пользу серы (от близкого к смайтиту Fe_5S_6 до Fe_8S_9) [1] описано формулой: $Fe_{0,90–0,96}S_{1,04–1,10}$. Вместе с тем, степень пересыщенности его серой, по-видимому, корреляционно связана с содержанием золота и мышьяка: в анализах 3, 9, 11 максимальным значениям $S_{1,08–1,09}$ соответствует наиболее высокое содержание Au (0,12–0,15 %) и As (1,13 %).

Для пирита характерно либо стехиометрическое соотношение железа и серы, либо некоторое смещение его в пользу железа. При этом в одном образце (скв. 3052, гл. 213,3 м) установлены две разновидности этого минерала: кобальтсодержащая (Co — 1,76–2,85 %, ан. 16–18) и практически лишенная кобальта (0,03 %, ан. 15). Кобальтсодержащий пирит — $(Fe, Co)_{1,00–1,07}S_{1,93–2,00}$ — пространственно связан с ранним пирротином (рис. 4), в котором отмечаются мелкие выделения пентландита. Этот пирит замещает пирротин в процессе дисульфидизации. Вторая разновидность пирита — $Fe_{1,01}S_{1,99}$ — представлена идиоморфным зерном также в пирротине.

Остальные сульфиды характеризуются в той или иной степени дефицитом серы. Рассчитанные формульные коэффициенты их составляют: для арсенопирита — $Fe_{0,97–1,03}As_{1,04–1,12}S_{0,87–0,99}$, халькопирита — $Cu_{0,97–1,02}Fe_{0,99–1,05}S_{1,94–2,00}$ (лишь один из четырех образцов имеет стехиометрическое соотношение меди, железа и серы). Наши данные в целом согласуются с составом минералов, который приводят В. В. Шехоткин и др. [8], хотя имеются и различия. Состав пирротина в последнем случае ближе к стехиометрическому ($Fe_{0,95–0,99}S_{1,01–1,05}$), халькопирит пересыщен серой ($Cu_{0,96}Fe_{0,99}S_{2,05}$), что, возможно, объясняется принадлежностью обоих минералов к ранней дорудной ассоциации. Арсенопирит и леллингит характеризуются устойчивой недосыщенностью серой и мышьяком: соответственно $Fe_{1,11–1,17}As_{0,92–0,96}S_{0,90–0,93}$ и $Fe_{1,07–1,10}As_{1,90–1,93}$ при содержании S — 1,35–1,52 %. Состав пирита практически не отличается от приведенного нами для второй модификации — $Fe_{1,02}S_{1,98}$. Таким образом, процесс рудного минералообразования протекал на фоне снижения активности серы.

Наиболее устойчивыми типоморфными элементами-примесями в указанных выше сульфидах являются кобальт и никель, содержание которых снижается от арсенопирита

Химический состав рудных минералов Восточно-Юрьевского месторождения золота, %

ISSN 0204-3548. Mineral. Journ. (Ukraine). — 2003. — 25, No 4

нее всего, связана с захватом зондом железосодержащих сульфидов. Анализ 32 показал повышенное количество сурьмы (0,08 %), теллура (0,09), мышьяка (0,10) и золота (1,21 %) при отсутствии висмута, что объясняется наличием микровключений сульфосоли и самородного золота. Независимо от формы нахождения примесей в галените последний может быть отнесен к низкотемпературной разновидности, поскольку, согласно экспериментальным данным [5], существенное изоморфное вхождение серебра (до 0,85 %) и сурьмы (до 1,0 %) в галенит возможно при температуре не ниже 220 °С, при повышении температуры это количество еще более возрастает.

Теллуриды висмута ранее отнесены нами [3] к ряду теллуровисмутит — пильзенит. Судя по новым данным, состав теллуридной минерализации Юрьевского месторождения представляется более сложным. Во-первых, все обнаруженные теллуриды являются исключительно висмутовыми. Во-вторых, по соотношению содержания висмута и теллура они образуют ряд цумоит — пильзенит — хедлейит.

Расчет формул теллуридов висмута показал, что все они являются нестехиометрическими соединениями. Цумоит ($Bi_{2,10–2,11}Te_{1,89–1,90}$, ан. 59–61) и пильзенит ($Bi_{4,01–4,11}Te_{2,89–2,99}$, ан. 55, 58) характеризуются избытком висмута. Минерал, представленный анализом 54, если исходить лишь из соотношения висмута и теллура, в одинаковой мере можно назвать пильзенитом — с избытком висмута ($Bi_{4,2}Te_{2,8}$) либо хедлейитом — с дефицитом висмута. Точная его индивидуализация может быть осуществлена только на основании исследования структурных характеристик. Анализы 56 и 57 принадлежат хедлейиту с дефицитом висмута с формульными коэффициентами $Bi_{1,81–1,86}Te_{1,19–1,14}$. Завершает ряд хедлейит, пересыщенный висмутом ($Bi_{2,06}Te_{0,94}$) (ан. 62). В составе теллуридов часто фиксируется примесь свинца (до 6,42 %) и сурьмы (до 0,38 %), изоморфно замещающих висмут. Наличие сурьмы, по-видимому, вообще характерно для данной золотоносной зоны, включающей, помимо Юрьевского, Клинцовское месторождение и Губовское рудопроявление, в составе руд последнего установлен брейтгауптит (NiSb) [1]. В нашем случае также нельзя исключить присутствие в смеси тончайших вростков сурьмяной сульфосоли. Аномально высокое содержание свинца (16,64 %) в цумоите (ан. 59), вероятнее всего, является результатом захвата зондом галенитовой матрицы.

Самородный висмут в чистом виде (ан. 37, 38) содержит 98,8–99,0 % висмута и практически лишен примесей. Присутствие последних: серы (17,42–17,81 %), железа (0,75–1,11), меди (0,04–0,14), свинца (до 0,13), серебра (0,04–0,05), сурьмы (до 0,30) и теллура (до 0,08 %), очевидно, связано с наличием тонких включений сульфосоли сурьмы и теллурида висмута либо с захватом зондом сульфидов.

Самородное золото присутствует в виде двух разновидностей, а именно: низкопробного — 700–738 (ан. 41, 44, 45) и высокопробного — 924–975 (ан.). Интересно отметить, что выделения обеих разновидностей установлены в пределах одного образца (скв. 3624, гл. 338,7 м), причем все определения низкопробного золота в этом образце относятся к сросткам его с галенитом и теллуридами висмута, тогда как наиболее высокопробная для данного образца его разновидность (935) связана с пирротин-халькопиритовым вкрапленником. С этими же минералами ассоциирует и высокопробное (971–975) золото (скв. 3052, гл. 213,3 м). Вероятнее всего обнаруженная дисперсия пробности золота является следствием электрохимических реакций в различной среде, хотя мы не исключаем разновременности образования самородного золота и даже вхождения его в состав разных парагенезисов. В пользу возможной разобщенности золота во времени может свидетельствовать размерность включений — высокопробное золото более крупное. Распределение элементов-примесей подтверждает уже отмеченную для галенита, самородного висмута и теллурида висмута, т. е. минералов поздних микроассоциаций, тенденцию. Устойчивость примесей меди, железа и серы (ан. 48, 49, отчасти 42, 43) указывает на халькопирит; висмута и теллура (ан. 41–43), в зависимости от их соотношения, — на самородный висмут или теллурид висмута и т. д.

Проведенное исследование подтверждает и уточняет установленные ранее последовательность и температурный режим выделения минералов в рудах [8, 9].

В минералах дорудной пирротин-халькопиритовой ассоциации наиболее характерные примеси — никель и кобальт. Присутствие в раннем пирротине вростков пентлан-

дита свидетельствует о достаточно высокой температуре первоначального формирования ассоциации — 500 °С и выше с последующей инверсией при температуре 374 °С [2]. В качестве реального можно принять температурный диапазон гомогенизации включений в дорудном кварце — 410–300 °С.

С отложения кварц-пирит-арсенопиритовой ассоциации начинается собственно золоторудный процесс. Это подтверждается ранее установленной прямой корреляционной зависимостью между содержанием золота в сульфидах, особенно в арсенопирите, и золотоносностью вмещающих минералы пород [8]. Практически во всех образцах кварца рудных зон наблюдаются включения, гомогенизирующиеся при температуре 245–230 °С, которая, вероятно, соответствует температуре формирования данной ассоциации.

Относительно двух последующих ассоциаций — пирротин-халькопирит-сфалеритовой и золото-висмут-галенитовой — возникает ряд вопросов. В частности, не ясно, можно ли считать первую ассоциацию продуктивной на том основании, что с нею связано самородное золото, являющееся более высокопробным, по сравнению с золотом второй ассоциации. Возможные варианты объяснения этого факта приведены выше. Дискуссионным также остается вопрос о положении в схеме минералообразования теллуридов висмута. Не вызывают сомнения общая теллуридная направленность рудообразования в условиях снижения активности серы (дефицит в большинстве сульфидов серы) и тенденция к осаждению теллуридов в конце гидротермального процесса. Неясно при этом, формировалась ли теллуридная минерализация в рамках единой золото-висмут-галенитовой ассоциации в условиях эволюционирующей гидротермальной системы или она отделена от основной продуктивной ассоциации нарушением равновесия этой системы.

Низкотемпературную природу продуктивной ассоциации подтверждают данные об элементах-примесях в галените, а также обилие в рудном кварце включений с температурой гомогенизации 215–160 °С и ниже (до 140–120 °С). Весьма интересен факт наличия в некоторых образцах взорванных включений как свидетельства локального проникновения в рудную зону более высокотемпературных растворов. В таких участках одновременно установлены включения с температурой гомогенизации до 320 °С. Возможно, теллуриды висмута образовались не только не одновременно с золоторудной минерализацией, но и отлагались в более высокотемпературных условиях. Подобные взаимоотношения, в частности, описаны для Сурской структуры УЩ [4].

Выводы. Собственно золоторудный процесс на Юрьевском месторождении начинается с формирования кварц-пирит-арсенопиритовой (с леллингитом) ассоциации. Отложение самородного золота как низко- (700–738), так и высокопробного (924–975) происходило в течение золото-висмут-галенитовой и, возможно, пирротин-халькопирит-сфалеритовой парагенетических ассоциаций. Минералообразующая система характеризуется пониженной активностью серы и общей теллуридной направленностью рудообразования с тенденцией к осаждению теллуридов висмута в завершение процесса.

Минералообразование протекало в температурном диапазоне 410–120 °С. При этом температурный интервал собственно золоторудного процесса, вероятно, был значительно уже и составлял 245–160 °С, а отложение самородного золота происходило при температуре не выше 215 °С. Не исключено, однако, что теллуриды висмута, завершающие процесс рудообразования, формировались при более высокой температуре.

Продуктивные ассоциации, включая теллуридную минерализацию, представляют микроуровень процессов минералообразования, развитый весьма локально и требующий специальных методов исследования вещества. Без применения методов микроанализа получение полной картины развития рудной системы невозможно.

1. *Бабинін О. К., Братчук О., Гурський Д. С. та ін.* Мінералогія Губівського та Клинцівського золоторудних об'єктів Клинцівського рудного поля (Кіровоградський блок Українського щита) // Мінерал. зб. — 2001. — № 51, вип. 1. — С. 35–50.
2. *Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж.* Породообразующие минералы. — М.: Мир, 1966. — Т. 5. — 406 с.
3. *Заборовская Л. П., Фомин Ю. А., Монахов В. С., Горбунова С. Ф.* Теллуридная минерализация на Юрьевском месторождении золота (Украинский щит) // Допов. НАН України. — 2002. — № 2. — С. 123–126.
4. *Монахов В. С., Фомин Ю. А., Парфенова А. Я. и др.* Теллуридная минерализация золоторудных проявления Среднего Приднепровья // Минерал. журн. — 1998. — **20**, № 4. — С. 3–16.

5. *Ненашева С. Н.* Экспериментальное исследование природы примесей серебра, сурьмы и висмута в галените. — Новосибирск: Наука, 1975. — 124 с.
6. *Петровская Н. В.* Самородное золото. — М.: Наука, 1973. — 347 с.
7. *Попівняк І. В., Ніколенко А. Є., Пізнюр А. В. та ін.* Фізико-хімічні умови та послідовність формування руд Східно-Юріївського родовища // Мінерал. зб. — 1995. — № 18, вип. 1. — С. 84–98.
8. *Фомин Ю. А.* Восточно-Юрьевское месторождение золота // Минерал. журн. — 1999. — **21**, № 4. — С. 32–44.
9. *Фомин Ю. А., Демихов Ю. Н., Лазаренко Е. Е.* Природа вещества Восточно-Юрьевского месторождения золота // Допов. НАН України. — 2001. — № 2. — С. 135–139.
10. *Яценко Г. М., Бабынин А. К., Гурский Д. С. и др.* Месторождения золота в гнейсовых комплексах докембрия Украинского щита. — Киев: Наук. думка, 1998. — 256 с.

Ин-т геохимии окружающей среды НАН и МЧС Украины, Киев Поступила 21.04.2003

РЕЗЮМЕ. На основі мікрозондових аналізів вивчено склад та розраховано формули рудних мінералів Східно-Юріївського родовища золота (62 визначення). У складі руд вперше визначені телуриди ряду цумоїт-пільзеніт-хедлеїт. З мінералогічних позицій розглянуто генетичні особливості родовища. Уточнена температура формування мінеральних парагенезисів, що знаходяться в діапазоні 410–120 °С.

SUMMARY. On the basis of microprobe analysis the ore minerals composition has been studied and their formulas estimated (62 definitions). Bismuth tellurides of tsumoite-pilsenite-hedleyite series have been determined for the first time in ore composition of deposit. Genetic peculiarities of the deposit were considered from mineralogical position. Specified temperatures of mineral paragenesises formation range at 410–120 °C.

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ
MINERALOGICAL JOURNAL
(UKRAINE)

УДК 553.41: 552.13: 549.35 (477)

О. В. Ємець, В. М. Загнітко, Л. З. Скакун

Генезис Ag-Sb-сульфосолей Берегово-Беганського рудного району

Досліджено розподіл парагенезисів Sb-сульфосолей в Au-Ag-поліметалічних рудах Берегово-Беганського рудного району (Закарпаття, Україна) — Мужієвське, Берегівське та Беганське епітермальні родовища. Встановлено, що срібне зруденіння, яке зумовлене дрібною вкрапленістю полібазиту та піраргіриту в галеніті, сформувалося внаслідок дифузійного заміщення Sb-вмісного галеніту та сингенетичних йому буланжериту і самородного стибію. Впродовж окиснення та окварцювання сфалерит-галенітових агрегатів відбулося збідніння срібного зруденіння внаслідок розчинення та збірної перекристалізації Ag-Sb сульфосолей, що супроводжувалося руйнуванням піраргіриту та інших збагачених Sb сульфосолей свинцю та міді (буланжериту й бурноніту). Проведено числове фізико-хімічне моделювання умов формування срібного зруденіння. Встановлено, що послідовність мінералоутворення: самородний стибій — буланжерит — бурноніт — піраргірит — полібазит — акантит, яка виявлена в рудах досліджених об'єктів, є індикатором окиснення середовища мінералоутворення.

Вступ. Берегово-Беганський рудний район (ББРР) містить Берегівське та Беганське рудні поля і розташований в Закарпатській області України. В Україні сьогодні це найбільш перспективний об'єкт, родовища якого можуть бути джерелом Au, Ag, Pb, Zn, Cd.

Зараз Au видобувається з верхніх горизонтів Мужієвського родовища Берегівського рудного поля, які представлені золотоносними кварц-каолінітовими штокверками. Au-Ag-Pb-Zn-Cd руди залягають на кілька десятків метрів глибше рівня розробки і не є винятком серед руд багатьох інших родовищ, де основні запаси Ag пов'язані з Ag-Sb-сульфосолями (полібазитом ($Ag_{16}Sb_2S_{11}$) та піраргіритом (Ag_3SbS_3)) в галеніті [9]. Такі руди просто збагачуються, що робить їх одним з основних джерел Ag в світі. В асоціації з цими мінералами зустрічаються також Sb-сульфосолі свинцю та міді: буланжерит ($Pb_5Sb_4S_{11}$), бурноніт ($CuPbSbS_3$), тетраедрит ($Cu_{12}Sb_4S_{13}$).

В результаті огляду літератури встановлено, що на даний час формування Ag-Sb-сульфосолей за температури 100–200 °С невивчене. Незважаючи на те, що сульфосолі дуже чутливі до змін параметрів навколишнього середовища і можуть бути індикаторами умов рудовідкладення, поки що в цій якості на основі експериментальних даних використовуються тільки тетраедрит [7] та буланжерит [2, 3]. Експериментальні роботи по дослідженню розпаду синтезованих при високій температурі твердих розчинів на основі галеніту [8] показали низьку розчинність (близько 4 %) міаргіриту ($AgSbS_2$) в галеніті вже нижче 300 °С, що недостатньо для формування багатої вкрапленості сульфосолей, яка характеризує галеніт багатьох епітермальних родовищ світу.

Таким чином, вивчення Sb-сульфосолей ББРР дає важливі відомості про розподіл Ag в рудних агрегатах, що необхідно для розробки технології збагачення руд. З іншого боку, визначення мінерального складу сульфосольних парагенезисів та умов їх формування несе інформацію про процеси рудоутворення, розуміння якого сприяє вдалому прогнозу знаходження рудних об'єктів та уникненню втрат цінних компонентів при технологічних процесах, які супроводжують рудовидобування.

В даній роботі представлені результати детальних мінералогічних досліджень близько 1100 зразків руди та виконаного на їх основі числового моделювання утворення сульфосолей Sb в рудних тілах ББРР.

© О. В. Ємець, В. М. Загнітко, Л. З. Скакун, 2003

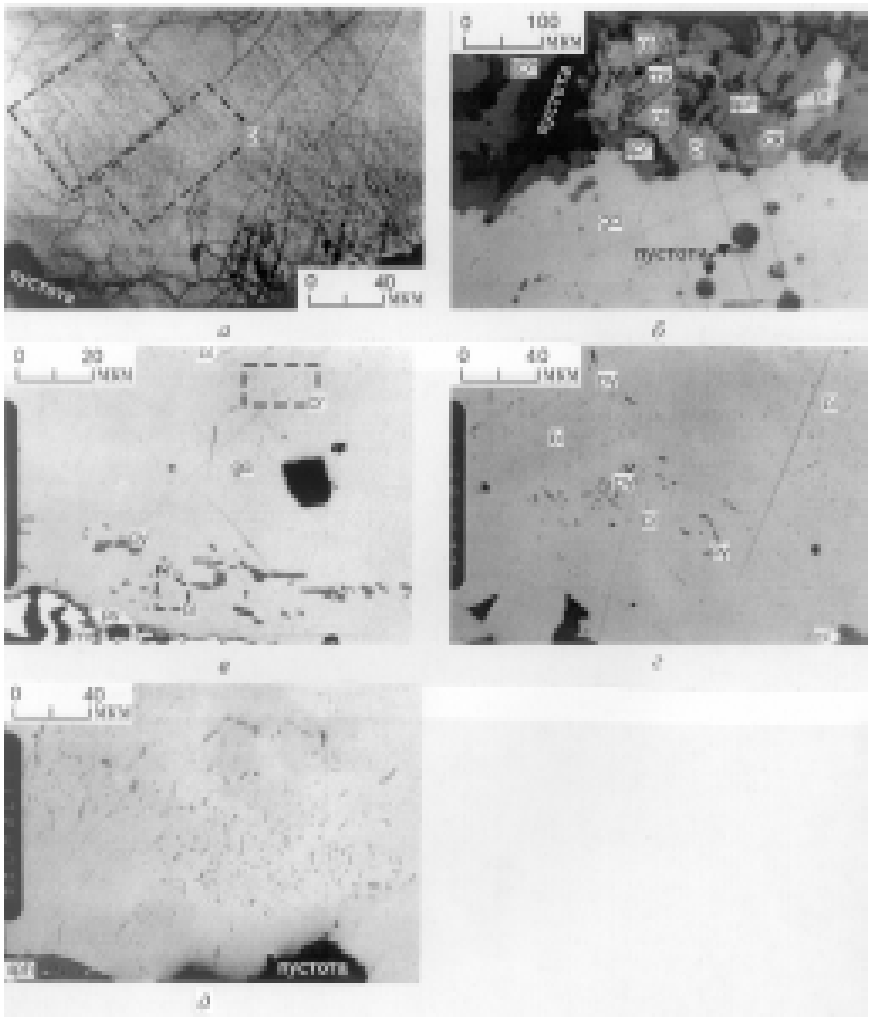


Рис. 1. Приклади розвитку Ag(Cu)-Sb-сульфосолей ББРР: *а* — крупні видовжені зерна полібазиту розвинулися вздовж "ланцюжків" включень буланжериту, які збереглися в центрі зонального індивіду галеніту. Галеніт протравлений сумішшю розбавленої азотної кислоти з етиловим спиртом; *б* — акантит-полібазит-макінстрійтовий прожилок в сфалерит-галенітовому агрегаті. Галеніт збагачений дуже дрібною (ледь помітною на фотографії) вкрапленістю піраргіриту; *в* — дифузійне заміщення буланжериту піраргіритом в галеніті вздовж його контакту з марказитом, біля пустоти в галеніті знаходиться ділянка розвитку бурноніту; *г* — зміна розподілу зерен сульфосолей в галеніті від ранніх до пізніх: буланжерит — піраргірит — полібазит. Кожна наступна сульфосіль характеризується укрупненням зерен при зменшенні їх кількості; *д* — слід дифузійного потоку Ag в галеніті: розрідження зерен піраргіриту (популяція 2) при їх укрупненні від периферії вглиб індивіду галеніту. Тут та на інших рисунках: ak — акантит, an — антимоніт, bl — буланжерит, bo — борніт, br — бурноніт, ga — галеніт, mk — макінстрійт, mr — марказит, pl — полібазит, pr — пірит, py — піраргірит, sb — самородний стибій, sph — сфалерит, tt — тетраедрит

Короткі відомості про геологічне положення та склад рудних тіл. ББРР розташований в межах Берегівського горбогір'я. Дані про геологічну будову родовищ та мінералогію рудних тіл викладені в численних працях, в основу яких покладені матеріали, отримані під час проведених в другій половині XX ст. гірничих пошуково-розвідувальних робіт.

Район локалізований в центральній частині Інтеркарпатського вулканічного поясу, який виник в неогені внаслідок вулканогенної активізації східної периферійної частини Панонського палеобасейну. Рудоутворення пов'язане з палеогідротермальною діяльністю, спричиненою довготривалим остиганням глибокозалягаючого магматичного вогнища. Зруденіння локалізується в метасоматично змінених пірокластичних породах ріолітового складу, що утворилися внаслідок багаторазових мегаексплозій, які супроводжували становлення вулканічного поясу. Продукти неогенового вулканізму залягають на карбонатних, теригенних та вулканічних відкладах, серед яких достеменно

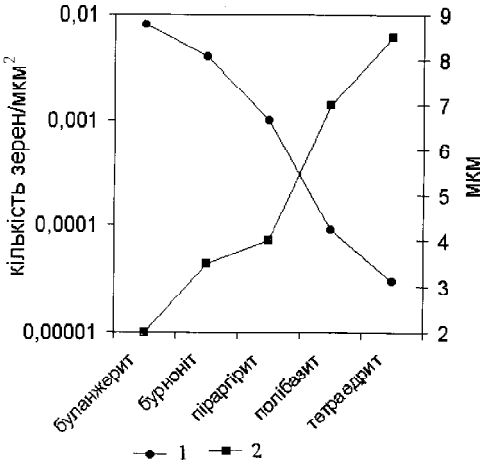


Рис. 2. Розподіл та варіації розміру (середня ширина) і кількості зерен послідовно сформованих сульфосолей в агрегаті галеніту ББРР: *1* — густота; *2* — розмір

встановлені породи тріасу, юри та крейди.

Берегівське рудне поле містить Берегівське та Мужієвське родовища. Берегівське родовище розташоване в центральній жерловій частині Берегівської кальдери. Поруч, гіпсометрично вище, над східним ложем кальдери, локалізується Мужієвське родовище. Рудні тіла представлені жилами та штокверками, які сформувалися вздовж концентричних (субмеридіональних) та радіальних (субширотних) тріщин контракції та зон контрастної проникності у ріолітових туфах. За мінеральним складом виділяються сульфідні (домінують сфалерит, галеніт і пірит), кварц-сульфідні та безсульфідні (домінує кварц, в різній кількості присутні каолініт, барит, карбонати, оксиди та гідрооксиди заліза) [9, 11] ділянки рудних тіл. Сульфідні ділянки рудних тіл зустрічаються тільки в західній та центральній частинах глибоких горизонтів Мужієвського родовища. На схід та до поверхні вони змінені пізнішими окисними процесами мінералоутворення, поступово трансформуючись у кварц-сульфідні ділянки і далі — у безсульфідні. Рудні тіла Берегівського родовища виповнені кварц-сульфідними та безсульфідними агрегатами з реліктами сульфідів.

Беганське родовище знаходиться в 12 км на північний захід від Берегівської мегакальдери, в межах східного обрамлення Косівської кальдери. Рудні тіла представлені складно побудованими жилами. Найбільше рудне тіло — Майська рудна зона, яка має північно-західне простягання і складена кількома невитриманими жильними рудними тілами, які неодноразово зливаються чи розгалужуються на глибині. Вона приурочена до зони тріщинуватості, яка утворилася вздовж розриву скидового характеру. Менші рудні жили здебільшого відгалужуються від Майської зони і відповідають положенню розривів, які оперяють та перетинають цей розлом. Рудні тіла Беганського родовища поділяються на поліметалічні, барит-срібло-поліметалічні та баритові ділянки, які послідовно змінюють одна одну з глибини до поверхні, індукуючи поступове окиснення мінералоутворювальної системи в приповерхневій зоні розвантаження.

Положення сульфосолей в рудних агрегатах. Sb-сульфосолі ББРР зустрічаються, переважно, у вигляді дрібної вкрапленості в галеніті. Більшість зерняток Sb-сульфосолей характеризуються розміром 1–20 мкм (зрідка — до 100–150 мкм) по короткій осі. Знахідки сульфосолей за межами галенітової матриці рідкісні. Найпоширеніші сульфосолі — полібазит і тетраедрит, які спостерігаються на глибині від –700 до + 230 м.

Морфологія галеніту в рудних тілах Мужієвського родовища детально розглянута у роботі [4]. Для галеніту ББРР характерна підвищена стибієносність. Sb входить у структуру галеніту, впливаючи на його термоелектричний ефект [3], або ж концентрується у вигляді мінералів-включень — самородного Sb та буланжериту.

Буланжерит в рудних тілах Берегівського рудного поля є єдиною сульфосіллю, форми виділень якої свідчать про сингенетичність з галенітом. Він спостерігається у вигляді включень пластинчастих індивідів або їх мікроагрегатів, які мають індукційні контакти з галенітом, розташовуючись вздовж міжзернових чи міжблокових границь або ж підкреслюючи зональність росту індивідів галеніту у вигляді "ланцюжків" (рис. 1, *а*). В галеніті зустрічаються кокарди та облямівки обростання буланжериту на включеннях арсенопіриту, сфалериту та самородного Sb.

Сульфідні агрегати Берегівського родовища інтенсивно окварцовані, буланжерит тут рідкісний і не спостерігався глибше –200 м. Рудні агрегати містять менше Sb, однак детектується підвищена концентрація Bi. В асоціації з сульфосолями Sb на глибоких горизонтах у складі кварц-золото-халькопіритового парагенезису локально спостерігаються сульфосолі Bi, мінералогія яких описана у праці [1].

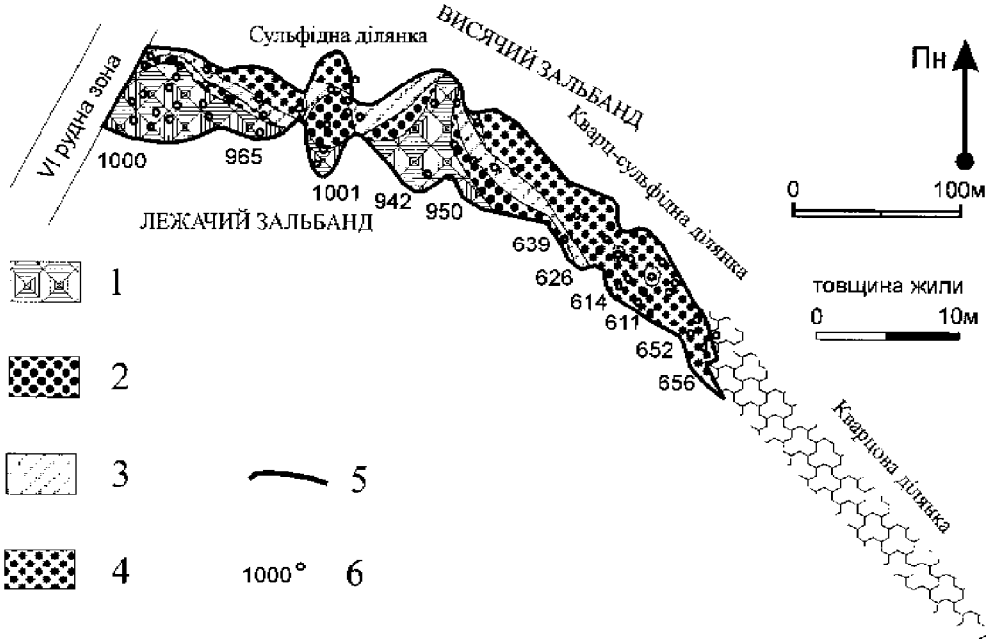


Рис. 3. Схема розподілу сульфосолей у VIII рудному тілі Мужієвського родовища (горизонт +130 м): *1* — домінують буланжерит та самородний стибій, поширені піраргірит і бурноніт. Домінування популяцій 1 і 2; *2* — домінують піраргірит і бурноніт, поширений полібазит, у сфалериті — емульсія тетраедриту. Домінування популяції 2; *3* — поле домінування полібазиту та тетраедриту, переважає полібазит, зустрічаються полібазит-акантитові прожилки та самородне срібло. Домінування популяцій 2 і 3; *4* — поле домінування полібазиту та тетраедриту, переважає тетраедрит. Домінує популяція 3; *5* — межа поліметалічної руди в жилі; *6* — точки відбору проб

Співвідношення Ag- та Cu-Sb-сульфосолей в рудних агрегатах неоднозначне. Піраргірит та бурноніт поза галенітом не зафіксовані. Галеніт, збагачений піраргіритом чи пізнішим полібазитом, на Мужієвському родовищі часто супроводжується полібазит-акантитовою з макінстріїтом та самородним Ag прожилково-вкрапленою мінералізацією в сульфідних чи кварц(± барит)-сульфідних агрегатах (рис. 1, *б*). Тут відмічено реакційні оторочки акантиту на галеніті. Їх утворення характеризує реакцію електрохімічного обміну: $PbS + Ag_2SO_4 = Ag_2S + PbSO_4$, яка є наслідком окиснення середовища мінералоутворення. З іншого боку, в сфалериті, який контактує зі збагаченим на буланжерит і самородний Sb галенітом, в якому розвиваються бурноніт, піраргірит та полібазит, нерідко спостерігається щільна вкрапленість округлих включень тетраедриту. Зміщення розвитку тетраедриту в галеніт супроводжується формуванням у залізистому сфалериті емульсії халькопіриту з розчиненням вкрапленості тетраедриту та окварцюванням сульфідних агрегатів.

В галеніті Беганського родовища на сьогодні спостережений тільки самородний Sb. Серед сульфосолей в галеніті домінують полібазит та тетраедрит, розвинуті вздовж міжзернових границь. Піраргірит та бурноніт зустрічаються у вигляді реліктових округлих та призматичних зерняток, які заміщуються ними. По сульфосолям розвивається халькопірит. Враховуючи подібність розподілу сульфосолей Sb в рудних агрегатах Берегівського та Беганського рудних полів, передбачається подібність систем рудоутворення Ag на об'єктах.

Таким чином, Ag(Cu)-Sb-сульфосолі взаємозаміщуються та заміщують самородний Sb, буланжерит, Sb-вмісний галеніт, рідше арсенопірит. В галеніті всюди зберігаються ознаки (псевдоморфози, характер розподілу) зміни розвитку мінералізації у послідовності буланжерит — бурноніт — піраргірит — полібазит — тетраедрит. Форми заміщення простежуються вздовж міжзернових границь галеніт — сфалерит, тріщинок та пустот, з утворенням тонких зонок мікровкрапленості у периферійних частинах виділень галеніту (рис. 1, *в*). На фронті розвитку зерна більш пізніх сульфосолей розвиваються по дрібніших включеннях попередніх або ж безпосередньо заміщують релікти

буланжериту чи самородного Sb, часто ігноруючи всі вже сформовані зерна інших Ag(Cu)-Sb-сульфосолей. Дослідження розподілу різновікових сульфосолей в місцях їх сумісного розвитку в галеніті дозволило виявити, що дрібних виділень ранніх сульфосолей більше, ніж пізніх; однак зерна останніх мають більший розмір (рис. 1, *г*; 2). Отже, формування кожної наступної сульфосолі в результаті заміщення попередніх було одноактним, а новоутворені зерна доростали завдяки розчиненню ранніх сульфосолей.

Тривала еволюція сульфосольної мінералізації в галеніті відобразилась у послідовному формуванні кількох популяцій сульфосолей [9], які характеризуються різною морфологією та щільністю зерен. Популяція 1 представлена псевдоморфозами Ag(Cu)-Sb-сульфосолей по буланжериту, які, розростаючись, трансформуються в щільну вкрапленість округлих, різної видовженості зерен популяції 2. Розмір зерен популяції 2 збільшується від периферії до центру виділень галеніту при зменшенні їх щільності (рис. 1, *д*), що свідчить про те, що в периферійних частинах сульфосолі кристалізувалися при підвищеній концентрації мінералоутворювальних компонентів. Такий розподіл, згідно експериментальних даних, які наведені у праці [10], характеризує затухаючі дифузійні потоки. Розріджена вкрапленість ідіоморфних зерен популяції 3 утворилася завдяки збірній перекристалізації зерен попередніх популяцій. Встановлений ряд популяцій характеризується збільшенням середнього розміру (ширини) зерен від < 1 мкм (популяція 1) до 1–4 (популяція 2) і 3–10 (популяція 3).

Зерна Ag(Cu)-Sb-сульфосолей в галеніті орієнтуються хаотично, рідше зберігаючи реліктову конфігурацію "ланцюжків" включень буланжериту (рис. 1, *а*). Згідно структурного травлення, вони розросталися відповідно напрямків кращого живлення, переважно локалізуючись вздовж фазових неоднорідностей: мікротріщинок, міжзернових і міжблокових границь [4]. Тому послідовне заміщення, ріст та перекристалізація пізніх сульфосолей вели до втрати "буланжеритоподібного" характеру розподілу: зонально впорядкована дрібна вкрапленість буланжериту трансформувалася в хаотичну, складену крупнішими індивідами бурноніту, піраргіриту, полібазиту або тетраедриту.

Таким чином, описаний розподіл Ag(Cu)-Sb-сульфосолей в рудних агрегатах ББРР відображає доцентрову зональність, яка характеризує збідніння їх Sb. Багатостибієві сульфосолі (бурноніт і піраргірит) формуються винятково в галеніті, збагаченому Sb, а малостибієві (полібазит і тетраедрит) — кристалізуються навколо у збідненому на Sb середовищі і через деякий час заміщують їх, самі заміщуючись сульфідами Ag.

Розподіл сульфосолей в рудних тілах. Попередні дослідження, викладені у праці [4], показують, що перетворені пізніми процесами (окварцовані чи заміщені сульфатами) сульфідні ділянки рудних тіл містять 100–140 г/т Ag, тоді як незмінені сульфідно-поліметалічні (сфалерит-галенітові) агрегати характеризуються найвищим середнім вмістом Ag (300–400 г/т).

За даними мінералогічного картування, яке було виконане для дослідження варіацій мінералогії та типоморфних особливостей сульфосолей у рудних тілах, виявлено (рис. 3), що тільки в межах сульфідних ділянок рудних тіл в галеніті поширена мінералізація буланжериту, самородного Sb, а також розповсюджені піраргірит і бурноніт. Тут розповсюджені всі популяції Ag(Cu)-Sb-сульфосолей. Водночас тільки в незмінених та слабоперетворених сульфідних агрегатах у сфалериті спостерігається вкрапленість тетраедриту. Заміщення буланжеритової мінералізації більш пізніми сульфосолями відбувається від висячого зальбанду жил до лежачого з формуванням зонального розподілу сульфосолей всередині рудних тіл. При цьому найбільш пізня, прожилково-вкраплена полібазит-акантитова мінералізація, а також збіднений на сульфосолі галеніт з домінуванням вкрапленості тетраедриту здебільшого зустрічаються у висячих зальбандах сульфідних ділянок жил, де проявлені процеси окиснення та окварцювання сульфідної руди. Розріджена вкрапленість перекристалізованих гіпідіоморфних зерен сульфосолей популяції 3 характерна для кварц-сульфідних ділянок рудних тіл, де малостибієві сульфосолі (полібазит і тетраедрит) домінують в галеніті. Більш ранні багатостибієві сульфосолі зустрічаються дуже рідко у вигляді одиноких зерняток або хаотичної вкрапленості в дрібних реліктах галеніту, зцементованих щільними агрегатами криптокристалічного кварцу. За межами галенітової матриці сульфосолі не зустрічаються.

Локально, переважно на верхніх горизонтах, в асоціації з сульфосолями Sb зустріча-

Склад модельного гідротермального розчину за перерахунком комп'ютерного пакету CHILLER з базового складу при температурі 150 °С

Компонент	lg моляльності	Компонент	lg моляльності	Компонент	lg моляльності
AgCl	–11,07	H_2CO_3	–19,46	$NaCO_3^-$	–25,34
$AgCl_2^-$	–9,08	Cu^{2+}	–21,15	$NaHCO_3$	–21,88
$AgCl_3^{2-}$	–8,79	$CuCl^+$	–19,64	NaHS	–4,55
$AgCl_4^{3-}$	–10,24	$CuCl_2$	–20,17	NaOH	–7,62
AgHS	–7,8	$CuCl_3^-$	–20,62	$NaSO_4^-$	–28,98
$Ag(HS)_2^-$	–8,69	$CuCl_4^{2-}$	–20,95	OH^-	–6,64
$AgSO_4^-$	–50	CuCl	–9,64	$PbCl^+$	–9,26
$AlOH^{2+}$	–7,15	$CuCl_2^-$	–8,71	$PbCl_2$	–8,48
$AlOH_2^+$	–6,3	$CuCl_3^-$	–8,32	$PbCl_3^-$	–8,4
$Al(OH)_4^-$	–7,59	$Cu(HS)_2^-$	–7,28	$PbCl_4^{2-}$	–7,87
$AlSO_4^+$	–37,86	$CuH_4S_3^-$	–10,62	$PbCO_3$	–28,25
$Ag(SO_4)_2^-$	–50	$CuH_4S_3^-$	–6,69	$Pb(HS)_2$	–6,46
$H_2AsO_3^-$	–14,98	$CuOH^+$	–21,04	PbH_4S_3	–8,72
$HAsO_3^{2-}$	–20,46	$CuSO_4$	–50	$Pb(HS)_3^-$	–11,25
AsO_3^{3-}	–27,54	Fe^{3+}	–19,19	$PbOH^+$	–10,89
AsO^+	–15,16	$FeCl^{2+}$	–17,31	S^{2-}	–13,59
H_3AsO_4	–26,57	$FeCl_2^+$	–20,59	HS^-	–3,75
$H_2AsO_4^-$	–24,9	$FeCl_3$	–17,6	H_2S *aq.*	–2,32
$HAsO_4^{2-}$	–26,7	$FeCl_4^-$	–18,2	HSO_4^-	–30,96
AsO_4^{3-}	–32,28	$FeCl_2^-$	–3,33	$Sb(OH)_2^+$	–13,76
$AsH_3(aq)$	–13,08	$FeCl_4^-$	–4,23	$Sb(OH)_4^-$	–14,53
$HAs_3S_6^{2-}$	–25,94	$FeOH^+$	–8,63	$Sb_3S_4^{2-}$	–14,42
$H_2As_3S_6^-$	–25,46	$Fe(OH)_2$	–11,68	$HSb_2S_4^-$	–9,38
$H_3As_3S_6$	–25,93	$Fe(OH)_3$	–14,5	$H_2SiO_4^{2-}$	–12,12
$BaCl^+$	–4,33	$Fe(OH)_3^-$	–16,8	$H_3SiO_4^-$	–6,59
$BaCl_2$	–5,04	$Fe(OH)_4^-$	–18,08	$ZnCl^+$	–7,66
$BaCO_3$	–29,04	$FeSO_4^+$	–50	$ZnCl_2$	–7,97
$BaHCO_3^+$	–29,3	$FeSO_4$	–32,47	$ZnCl_3^-$	–8,38
$BaOH^+$	–9,48	H_2 *aq.*	–1,22	$ZnCl_4^{2-}$	–6,37
$CaCl^+$	–2,65	KCl	–1,59	$ZnHCO_3^+$	–29,67
$CaCl_2$	–3,29	$KHSO_4$	–30,96	$Zn(HS)_2$	–6,56
$CaCO_3$	–27,16	KSO_4^-	–28,89	$Zn(HS)_3^-$	–8,31
$CaHCO_3^+$	–23,58	$MgCl^+$	–6,63	$Zn(HS)_4^{2-}$	–12,18
$CaOH^+$	–8,93	$MgCO_3$	–31,44	$ZnOH^+$	–9,45
$CaSO_4$	–31,74	$MgHCO_3^+$	–27,79	$ZnOH_2$	–16,68
CH_4 *aq.*	–1,26	$MgOH^+$	–11,56	$ZnOH_3^-$	–19,97
HCl	–6,06	$MgSO_4$	–35,23	$ZnOH_4^{2-}$	–25,63
CO_3^{2-}	–25,73	NaCl	–0,99	$ZnSO_4$	–38,15

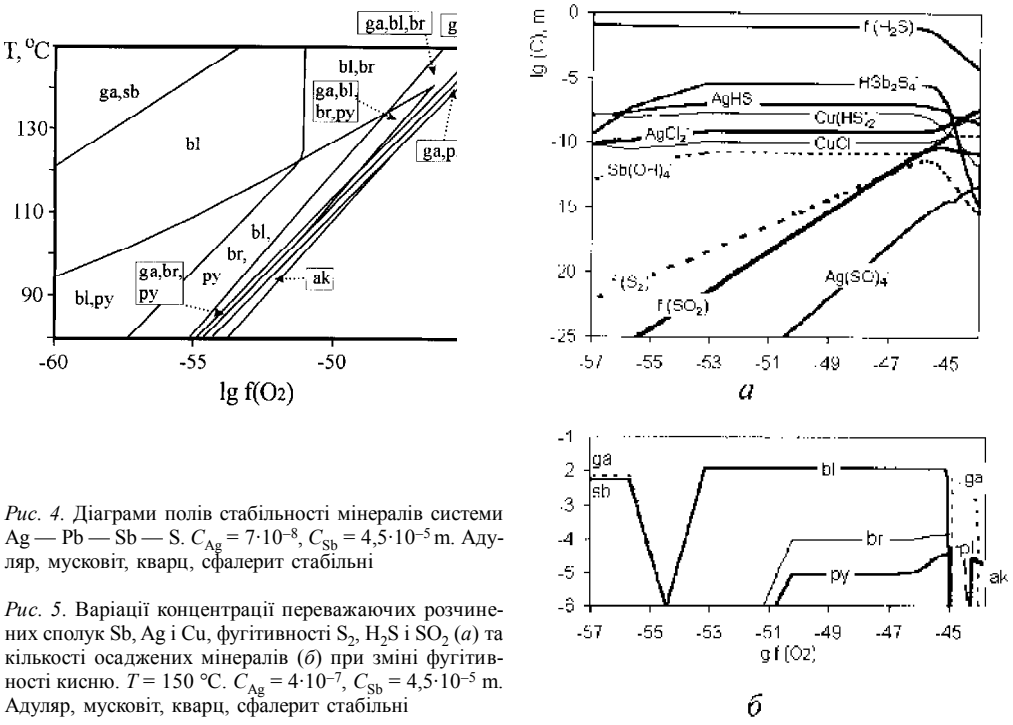


Рис. 4. Діаграми полів стабільності мінералів системи Ag — Pb — Sb — S. $C_{Ag} = 7 \cdot 10^{-8}$, $C_{Sb} = 4{,}5 \cdot 10^{-5}$ m. Адуляр, мусковіт, кварц, сфалерит стабільні

Рис. 5. Варіації концентрації переважаючих розчинених сполук Sb, Ag і Cu, фугітивності S_2, H_2S і SO_2 (*а*) та кількості осаджених мінералів (*б*) при зміні фугітивності кисню. $T = 150$ °C. $C_{Ag} = 4 \cdot 10^{-7}$, $C_{Sb} = 4{,}5 \cdot 10^{-5}$ m. Адуляр, мусковіт, кварц, сфалерит стабільні

ються виділення сульфосолей As — те рідкісними є прустит (Ag_3AsS_3) та пірсеї поширення арсенопіриту, по якому вони

Числове моделювання утворення було виконане в середовищі програмного пакету "CHILLER" [12], який здійснює розрахунки гетерогенних хімічних рівноваг за методом стехіометричних рівнянь в температурному інтервалі 25–300 °C при охолодженні, нагріванні, кипінні та інших процесах у водних системах, які містять тверді та газові фази. З допомогою бази даних для розрахунку хімічних констант "SOLTHERM" [13], на основі заданої користувачем моделі у вигляді набору базових хімічних сполук та фізико-хімічних параметрів програма розраховує реальний склад модельної системи.

Декрипітація флюїдних включень у галеніті відбувається при температурі 140–200 °C [5, 6]. У праці [3], за результатами числового моделювання формування Sb-вмісного галеніту Берегівського рудного поля, зроблено висновок, що утворення блокового галеніту з мікромінералізацією самородного Sb змінилося кристалізацією галеніту з включеннями буланжериту протягом зниження температури в межах 200–150 °C та окиснення мінералоутворювального середовища. Буланжерит сингенетичний галеніту, а Ag(Cu)-Sb-сульфосолі формуються після нього, можливо, при дещо нижчій температурі. Тому температурний інтервал моделювання становив 80–200 °C.

Кількість хімічних компонентів в модельній системі була задана згідно досліджень складу флюїдних включень в кварці, сфалериті та галеніті [5, 6], а також відповідно до складу рудних парагенезисів та метасоматичних змін ріолітових туфів, які супроводжували їх формування [11]. Таким чином, у модельному розчині стабільними були галеніт, сфалерит, пірит, кварц, адуляр, мусковіт; pH розчину становив 4,7–5,5, буферуючись реакцією перетворення адуляру в мусковіт. Фонова концентрація компонентів (солоність) розчину становила 5–7 NaCl екв. Були здійснені розрахунки при насиченні системи киснем, що визначало зростання окисно-відновлювального потенціалу в межах поля стабільності піриту, між полями стабільності самородного Sb, бариту та гематиту. Окрім того, проведено дослідження впливу концентрації Ag, Cu, Pb та Sb на формування сульфосолей.

Приклад складу модельної системи, який був задіяний для виконання даної роботи, наведений у таблиці.

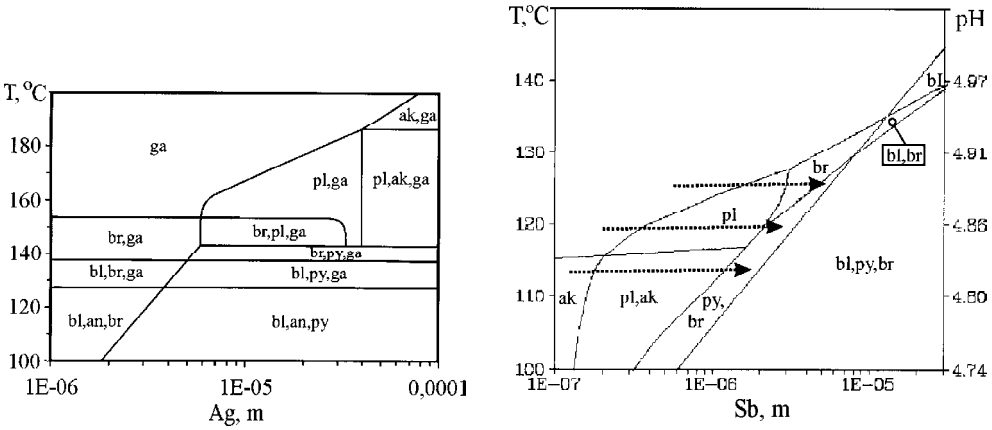


Рис. 6. Діаграма полів стабільності мінералів системи Ag — Cu — Pb — Sb — S. lg $f(O_2)$ = –44,8; C_{Sb} = $4{,}5\cdot10^{-5}$ m. Адуляр, мусковіт, кварц, сфалерит стабільні

Рис. 7. Діаграма полів стабільності мінералів системи Ag — Cu — Pb — Sb — S. C_{Ag} = $1{,}8\cdot10^{-8}$ m. Стрілки показують наростання концентрації Sb впродовж розчинення стибій-буланжеритової мінералізації в галеніті ББРР і формування Ag(Cu)-Sb-сульфосолей. Адуляр, мусковіт, кварц, сфалерит, галеніт стабільні

Вплив окисненості середовища. Виявлено, що з насиченням модельного розчину киснем відбувається заміщення самородного стибію та буланжериту з формуванням мінералів у послідовності, яка спостережена в галеніті ББРР: бурноніт — піраргірит — полібазит — акантит (рис. 4). Поля стабільності піраргіриту та бурноніту накладаються на поле стабільності буланжериту і виходять за його межі зі зростанням фугітивності кисню чи при охолодженні. З охолодженням бурноніт починає формуватися при вищій температурі, ніж піраргірит. Поле стабільності полібазиту обмежує поля стабільності багатших на Sb піраргіриту та бурноніту. За температури, при якій піраргірит ще не формується, поле стабільності бурноніту самостійно межує з полем стабільності полібазиту, яке з охолодженням чи насиченням системи киснем змінюється полем стабільності акантиту.

Варіації вмісту розчинених сполук (рис. 5, *а*) та осаджених мінералів (рис. 5, *б*) свідчать, що насичення системи киснем веде до росту концентрації сульфат-іону при розпаді сульфідних комплексів. Впродовж окиснення, з кристалізацією самородного Sb, а потім буланжериту, відбувається підвищення чи стабілізація у розчині концентрації усіх сполук Sb, тобто утворення цих мінералів є відображенням перенасичення середовища відповідними компонентами [3]. Але з початком формування піраргіриту та бурноніту вміст цих сполук у розчині стабілізується. Припиняється зростання концентрації хлоридних комплексів Ag. Перед завершенням осадження піраргіриту та бурноніту їх кількість в осаді різко зростає. З завершенням формування цих сульфосолей починає осаджуватися полібазит і відбувається корінна зміна у поведінці розчинених сполук: перестає зростати і починає зменшуватись фугітивність сірки, розпадаються тіостибітові комплекси з генерацією гідрооксидів Sb, різко падає концентрація гідросульфідних сполук, стрімко росте вміст хлоридних комплексів Ag.

Отже, сульфосолі Ag переважно формуються впродовж реакцій, які генерують хлориди та сульфати Ag внаслідок розпаду та окиснення гідросульфідних сполук. Ріст вмісту хлоридів Ag буферується їх взаємодією з тіостибітами, що супроводжується осадженням сульфосолей Ag. Оскільки тіостибіти також розпадаються впродовж окиснення навколишнього середовища, мінерали формуються від більш до менш стибієвих, однак зі зростанням сріблоносності. Реакції утворення сульфосолей Ag з розчину відповідають узагальненим рівнянням:

$$3H_2Sb_2S_4 + 12AgCl + 6H_2O = 4Ag_3SbS_{3(\text{піраргірит})} + 12HCl + 2Sb(OH)_3,$$

$$11H_2Sb_2S_4 + 64AgCl + 42H_2O = 4Ag_{16}Sb_2S_{11(\text{полібазит})} + 64HCl + 14Sb(OH)_3,$$

або для ситуації, спостереженої в галеніті ББРР, оскільки сульфосолі самі є тіостибітами:

$$Pb_5Sb_4S_{11(\text{буланжерит})} + 3CuCl = 3CuPbSbS_{3(\text{бурноніт})} + 2PbS + SbCl_3,$$

$Pb_5Sb_4S_{11(буланжерит)} + 6AgCl = 2Ag_3SbS_{3(піраргірит)} + 5PbS + 2SbCl_3$,

$Pb_5Sb_4S_{11(буланжерит)} + 16AgCl = Ag_{16}Sb_2S_{11(полібазит)} + 5PbCl_2 + 2SbCl_3$.

Наведені рівняння реакцій мало відрізняються від схеми піросинтезу сульфосолей системи Ag — Pb — Sb за методом Зомерланда, який полягає в нагріванні у вакуумованих ампулах суміші перетертих Sb_2S_3, AgCl і $PbCl_2$.

Особливо зростає вміст хлоридних сполук Ag при розпаді гідросульфідних з завершенням формування полібазиту. Синхронно зменшується концентрація тіостибітів від –6 до –15 логарифму моляльності, стаючи занадто низькою для буферування росту хлоридів Ag, а їх місце займають сульфідні сполуки, про що свідчить осадження сульфіду Ag:

$2AgCl + H_2S = Ag_2S + 2HCl$.

Продукти даної та подібних реакцій отримували під час експериментів по дослідженню взаємодії сульфідів (галеніту, піриту та сфалериту) з сріблоносними водними розчинами [14]. Було виявлено, що з насиченням розчину іонами чи хлоридними комплексами Ag на сульфідних мінералах першочергово осаджується сульфід Ag. Пізніше — самородне Ag та його полісульфіди, які, ймовірно, осаджувалися на акантитову плівку, що утворювалась на сульфідних мінералах.

Вплив концентрації Ag. Результати моделювання утворення сульфосолей з розчинів різного насичення Ag (рис. 4, 5) свідчать, що зі зменшенням окисненості модельного розчину для формування мінералів Ag необхідно підвищувати його концентрацію, але при цьому мінерали утворюються при вищій температурі. Така поведінка є наслідком зростання стабільності гідросульфідних комплексів Ag зі зменшенням окисненості системи і підкреслює основну роль хлоридних сполук Ag в утворенні Ag-Sb-сульфосолей.

З насиченням модельної системи Ag (рис. 6) першим виникає поле стабільності піраргіриту, потім, при вищій температурі — полібазиту і, за найвищої концентрації Ag та найвищої температури — акантиту. Отже, зі зменшенням температури, при достатньо високій концентрації Ag мінерали утворюються у послідовності: акантит — полібазит — піраргірит. Для руд ББРР спостережене заміщення мінералів у зворотному порядку, що відкидає можливість їх утворення тут тільки з причини охолодження гідротермальних розчинів і також свідчить про те, що вміст Ag в рудоутворювальних розчинах ББРР був мізерний, за якого мінерали Ag тільки-но починали кристалізуватись.

Вплив концентрації Sb. Поля бурноніту, піраргіриту та полібазиту, ділянками накладаючись, послідовно змінюють одне одне зі зниженням концентрації Sb (рис. 7). При зовсім мізерній концентрації Sb (для 100 °C близько $2 \cdot 10^{-7}$ m) стабільним стає акантит. Усі поля стабільності Ag(Cu)-сульфосолей нахилені вздовж границь полів стабільності галеніту та буланжериту, відображаючи необхідність більшого насичення розчину Sb для їх формування при нагріванні системи. Поля стабільності піраргіриту та бурноніту значною частиною накладаються на поле буланжериту.

Отже, формування та заміщення мінералів у послідовності галеніт + буланжерит — бурноніт — піраргірит — полібазит — акантит з утворенням доцентрової зональності характеризує збіднення системи стибієм при взаємодії окиснених розчинів з Sb-вмісним галенітом ББРР при охолодженні.

Висновки. 1. Ag(Cu)-Sb-сульфосолі ББРР утворилися внаслідок розчинення та дифузійного заміщення Sb-буланжеритової мінералізації і Sb-вмісного галеніту. Винос Sb та привнос Ag і Cu вели до заміщення сульфосолей у послідовності буланжерит — бурноніт — піраргірит — полібазит — тетраедрит з виникненням доцентрової зональності: багатостибієві сульфосолі (бурноніт і піраргірит) утворювалися тільки в Sb-вмісному галеніті, а малостибієві (полібазит і тетраедрит) в парагенезисі з сульфідами Ag та самородним Ag — навколо.

2. Послідовність мінералоутворення самородний Sb — буланжерит — бурноніт — піраргірит — полібазит — акантит, яка виявлена в рудах ББРР, є індикатором прогресуючого окиснення гідротермального середовища. Вона встановлюється в результаті буферування зростання вмісту хлоридних сполук Cu та Ag реакцією з тіостибітами та сполуками сульфідної S (для акантиту).

3. Прогресуюче окиснення палеогідротермальної системи спричинило руйнування сульфідних агрегатів, що супроводжувалося збідненням їх на Sb, трансформацією

"піраргірит-полібазитової" срібної руди в біднішу "полібазитову" та збірною перекристалізацією Ag(Cu)-Sb-сульфосолей.

1. *Бірук С. В., Скакун Л. З., Матковський О. І.* Парагенезис Bi-Pb-Cu-Ag сульфідів і сульфосолей в золото-поліметалічних рудах Берегівського рудного поля // Минерал. журн. — 1998. — **20**, № 4. — С. 17–25.
2. *Бортников Н. С., Некрасов И. Я., Мозгова Н. Н.* Фазовые соотношения в тройных сечениях системы Fe-Pb-Ag-Sb-As-S и их значение для минералогии сульфосолей. Сульфосоли, платиновые минералы и рудная микроскопия // Материалы XI съезда ММА. — М.: Наука, 1980. — С. 66–74.
3. *Ємець О. В.* Зональний галеніт Берегівського рудного поля: хімічний склад, термоелектричні властивості та закономірності формування // Мінерал. журн. — 2003. — **25**, № 1. — С. 104–111.
4. *Ємець О. В., Загнітко В. М., Скакун Л. З.* Сріблоносний галеніт Мужієвського родовища // Там же. — 2002. —**24**, № 5/6. — С. 52–61.
5. *Зациха Б. В., Квасница В. Н., Галий С. А., Матковский О. И.* Типоморфизм минералов полиметаллических и ртутных месторождений Закарпатья. — Киев: Наук. думка, 1984. — 168 с.
6. *Ковалишин З. И., Братусь М. Д.* Флюидный режим гидротермальных процессов Закарпатья. — Киев: Наук. думка, 1984. — 98 с.
7. *Мозгова Н. Н.* Нестехеометрия и гомологические ряды сульфосолей. — М.: Наука, 1985. — 264 с.
8. *Ненашева С. Н.* Экспериментальное исследование природы примесей серебра, сурьмы и висмута в галените. — Новосибирск: Наука, 1975. — 124 с.
9. *Скакун Л. З., Ємець О. В.* Полібазит та піраргірит Мужієвського родовища // Мінерал. зб. — 1999. — № 49, вип. 1. — С. 196–203.
10. *Bente K., Doering T.* Solid-state diffusion in sphalerites: an experimental verification of the "chalcopyrite disease" // Eur. J. Mineral. — 1993. — **5**. — P. 465–478.
11. *Emetz A. V.* Beregovo Au-Ag-Pb-Zn ore field (Intercarpathian): ore review and genesis // Mineral Deposits at the Beginning of the 21st century / Proc. of the Joint 6th Biennial SGA-SEG Meet. in Krakow, Poland, 26–29 Aug. 2001 / Ed. by A. Piestrhynsky. — P. 523–526.
12. *Reed M. H.* Calculation of multicomponent chemical equilibria and reaction processes in systems involving minerals, gases and an aqueous phase // Geochim. et cosmochim. acta. — 1982. — **46**. — P. 513–528.
13. *Reed M. H., Spycher N. F.* SOLTHERM, database. A computation of thermodynamic data from 25 °C to 300 °C for aqueous species, minerals and gases // Eugene, Univ. Oregon., 1987. — 30 p.
14. *Scaini M. J., Bancroft G. M., Lorimer J. W., Maddox L. M.* The interaction of aqueous silver species with sulphur-containing minerals as studied by XPS, AES, SEM, and electrochemistry // Geochim. et cosmochim. acta. — 1995. — **59/13.** — P. 2733–2747.

Ін-т геохімії, мінералогії та рудоутворення
НАН України, Київ
Львів. нац. ун-т Івана Франка, Львів

Надійшла 07.05.2003

РЕЗЮМЕ. Исследовано распределение парагенезисов Sb-сульфосолей в Au-Ag-полиметаллических рудах Берегово-Беганьского рудного района (Закарпатье, Украина) — Мужиевское, Береговское и Беганьское эпитермальные месторождения. Установлено, что серебряное оруденение, обусловленное мелкой вкрапленностью полибазита и пираргирита в галените, сформировалось вследствие диффузионного замещения Sb-вмещающего галенита и сингенетичных ему буланжерита и самородной сурьмы. Во время окисления и окварцевания сфалерит-галенитовых агрегатов произошло обеднение серебряного оруденения вследствие растворения и собирательной перекристаллизации Ag-Sb-сульфосолей, что сопровождалось разрушением пираргирита и других обогащенных сурьмой сульфосолей свинца и меди (буланжерита и бурнонита). Выполнено числовое физико-химическое моделирование условий формирования серебряного оруденения. Определено, что последовательность минералообразования: самородная сурьма — буланжерит — бурнонит — пираргирит — полибазит — акантит, выявленная в рудах исследованных объектов, является индикатором окисления минералообразующих систем.

SUMMARY. The spatial distribution of Sb-sulfosalt paragenesises has been investigated for Au-Ag-polymetal ores of the Beregovo-Began ore district (Transcarpathia, Ukraine) (Muzhievo, Beregovo and Began epithermal deposits). It is established, that the silver ores, presented by fine blebs of polybasite and pyrargyrite in galena, were formed as a result of diffusive replacement of Sb-bearing galena as well as of boulangerite and native antimony placed in galena syngenetically. During solidification and oxidation of the sphalerite-galena aggregates there occurred the depletion of the silver mineralization as a consequence of dissolution and selective recrystallization of Ag-Sb sulfosalts along with destruction of pyrargyrite and other Sb-enriched sulfosalts of Pb and Cu (boulangerite and bournonite). The numerical physico-chemical modeling of the ore-forming conditions has been performed. It is established that the mineral-depositional sequence: native antimony — boulangerite — bournonite — pyrargyrite — polybasite — acanthite, which have been observed in the ores of the investigated objects, is an indicator of oxidation in mineral-forming systems.

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ
MINERALOGICAL JOURNAL
(UKRAINE)

УДК 553.411:550.42

С. Г. Парада, С. С. Рожков

Метаморфогенная зональность золото-кварцевого оруденения малосульфидной формации

На примере Софийского золотоносного узла (Дальний Восток), где четко проявлена тесная связь золотоносных россыпей и коренных источников кварцевожильного типа малосульфидной формации. изучено влияние зонального метаморфизма рудовмещающих пород на текстуры и структуры руд, пробность и размеры частиц самородного золота. Установлено, что особенности гранулометрического состава и пробности самородного золота в элементарных долинных россыпях Софийского рудного узла определяются прежде всего характером крупности и пробности самородного золота в коренных источниках. Указанные параметры в изученных месторождениях и рудопроявлениях кварцевожильного типа, а также текстуры и структуры руд обнаруживают зависимость от степени метаморфизма рудовмещающих пород.

Метаморфизм золотоносных руд наиболее широко проявлен в осадочных, гидротермально- и вулканогенно-осадочных золоторудных месторождениях золото-сульфидной формации [1]. Для золото-кварцевой малосульфидной формации метаморфизм выявляется довольно сложно, главным образом, по изменению крупности и пробности самородного золота в кварцевожильных рудах в результате термального воздействия малых интрузий [7]. Специфика геологического строения и минерагении Софийского золотоносного узла (СЗУ), определенная принадлежностью к восточной части Монголо-Охотской складчатой области, предоставляет возможность изучить влияние регионального зонального метаморфизма на золото-кварцевые руды малосульфидной формации. Относительная "амагматичность" области сказалась на ее металлогеническом облике, характеризующемся изначальной рудоносностью структурно-формационных комплексов [5].

СЗУ приурочен к северо-западному замыканию Правобуреинской куполовидной структуры и характеризуется широким развитием золотоносных аллювиальных россыпей преимущественно долинного типа. Коренные источники представлены, главным образом, кварцевыми жилами малосульфидной формации. Кроме них, в центральной части узла отмечается зона золотоносной сульфидной вкрапленности. Рудовмещающими являются зонально метаморфизованные углеродисто-терригенные (черносланцевые) породы протерозойско(?)-палеозойского возраста.

Метаморфические преобразования рудовмещающих пород проявляются в прогрессивной смене (от периферии Правобуреинского купола к его ядерной части) минеральных парагенезисов и последовательной замене первичных осадочных структур и текстур горных пород метаморфическими. В соответствии с этим выделяются четыре метаморфические зоны.

В *первой зоне* сохраняются первично-осадочные текстуры и структуры алевропелитовых и псаммитовых пород. В песчаниках — первичная обломочная структура, где зерна кварца и полевых шпатов регенерируются с краев, благодаря чему приобретают бахромчатые очертания. Пелитовый цемент песчаников раскристаллизован до тонкозернистого агрегата кварца, альбита, серицита, хлорита. Алевропелитовые породы раскристаллизованы в тонкозернистый агрегат кварца, альбита, гидромусковита. Типоморфным минералом является гидромусковит (иллит), диагностируемый по низкому двупреломлению (0,017) и относительно высокому содержанию в породообразующих минералах кристаллизационной воды (2,67 %). Песчаники подвержены более интенсивным

© С. Г. Парада, С. С. Рожков, 2003

изменениям, по сравнению с переслаивающимися с ними алевропелитами, что обусловлено лучшей проницаемостью песчаников, способствующей более интенсивному аутигенезу при более низких термодинамических параметрах [11]. Таким образом, первой зоне свойственна неоднородность постседиментационных преобразований, зависящих от гранулометрического состава первичных осадков, а преобразования пород первой зоны отвечают условиям позднего катагенеза.

Вторая зона выделяется по появлению вторичной метаморфической сланцеватости в породах. Она распространена на западном фланге СЗУ. Граница первой и второй зон довольно четкая. Размер зерен кварца, альбита и хлорита увеличивается до 0,2–0,5 мм. В породах второй зоны иллит сменяется серицитом и мусковитом (двупреломление — 0,026–0,028), повсеместно в небольшом количестве появляется стильпномелан, в единичных случаях отмечается гранат. Стильпномелан наиболее характерен для метапсаммитов, в метаалевропелитах встречается значительно реже, образуя отдельные зерна и сноповидные агрегаты. Представлен он темно-коричневой окисно-железистой ферростильпномелановой разностью. Значительно реже встречается обогащенный закисным железом темно-зеленый ферростильпномелан.

Породы *третьей зоны* обладают сегрегационной контрастной полосчатостью, в результате которой приобретают гнейсовидную текстуру. Граница с предыдущей зоной нечеткая. Преобразования третьей зоны охватывают среднюю часть СЗУ. Кроме текстурных преобразований, для них характерно появление небольшого количества биотита в ассоциации с хлоритом, стильпномеланом, мусковитом и кварцем, часто — с гранатом.

Четвертая зона характеризуется широким развитием крупных порфиробласт альбита, придающих сланцам очковую текстуру. Эти породы развиты на восточном фланге СЗУ. Типичной для метатерригенных пород этой зоны является ассоциация граната, биотита, хлорита, мусковита, альбита и кварца, исчезает стильпномелан. По сравнению с гранатами из сланцев третьей зоны, гранаты четвертой содержат больше альмандинового компонента и значительно меньше спессартинового [9]. Это свидетельствует о более высоком значении общего давления при формировании метаморфических пород [4].

О температурных условиях метаморфизма можно судить по следующим данным. Нижняя температурная граница (около 200 °С) определяется появлением альбита [6] и устойчивостью иллита. Граница перехода метаморфизма третьей зоны в четвертую определяется температурой разложения стильпномелана в присутствии мусковита, которая, по экспериментальным данным, при давлении $4 \cdot 10^8$ Па составляет 445 °С [2]. Верхняя температурная граница, которая по экспериментальным данным Вельде [6] в присутствии кварца и альбита повышается до 520 °С, определяется устойчивостью мусковита. Таким образом, метаморфизм пород рудовмещающего углеродисто-терригенного комплекса не выходит за рамки зеленосланцевой фации. Вместе с тем, отмечается прогрессивное нарастание метаморфизма вниз по стратиграфическому разрезу и с запада на восток в пределах СЗУ. Преобразования пород зоны I, расположенной у западной границы рудного узла, соответствуют позднему катагенезу. Далее в восточном направлении породы подвержены зеленосланцевому метаморфизму с образованием характерных метаморфических парагенезисов и индикаторных минералов, указывающих на усиление его интенсивности: в зоне II — стильпномелана, в зоне III — стильпномелана и биотита, в зоне IV — биотита и граната.

Золотоносные кварцевые жилы распространены относительно равномерно по всей площади рудного узла во всех выделенных метаморфических зонах. Они сложены преимущественно массивным крупнозернистым кварцем молочно-белого цвета. В связи с тем, что количество рудных минералов в жилах не превышает 2 %, их текстуры обусловлены, в основном, характером включений обломков пород. В соответствии со степенью метаморфизма вмещающих пород текстуры жил в зоне I и II брекчиевые (месторождение Буровое, рудопроявления Придорожное и Рудное тело-1), в зоне III — пятнистые (месторождение Жильное) и в зоне IV — гнейсовидно-полосчатые (месторождение Петровское, рудопроявления Еленинское и Лагерное).

Рудные минералы в жилах представлены главным образом арсенопиритом и в значительно меньшем количестве — пиритом, отложившимися совместно с кварцем на

ранней стадии минералообразования. В незначительном количестве отмечаются поздние сульфиды: сфалерит, галенит и халькопирит, которые образуют гнездовые скопления в кварце и часто выполняют трещинки в ранних сульфидах, а также самородное золото. Агрегаты рудных минералов кварцевожильных месторождений и рудопроявлений характеризуются в основном кристаллобластическими и катакластическими структурами.

Кристаллобластические структуры широко развиты во всех кварцевожильных месторождениях СЗУ. Морфологической единицей в них являются кристаллобласты — кристаллы минералов, образовавшиеся в процессе пере- и раскристаллизации минерального вещества в твердом состоянии. Границы между кристаллобластами всегда ровные, без следов коррозии. В кварцевожильных рудах изучаемого района представлены две подгруппы кристаллобластических структур: собственно кристаллобластические и распада твердых растворов. Первые представлены следующими морфологическими видами: гипидиоморфно-, аллотриоморфно- и порфиробластической. Гипидиоморфнобластическая структура отмечается в полированных шлифах чаще всего в рудах с вкрапленными и прожилкообразными текстурами, где гипидиоморфные кристаллобласты арсенопирита избирательно развиваются в калиевом полевом шпате на границе с кварцем. Аллотриоморфнобластическая структура характерна для агрегатов перекристаллизованного коломорфного пирита, ксенобласты которого, как и новообразованный арсенопирит, развиваются за счет землистого и волокнистого пирита. Порфиробластическая структура минеральных агрегатов широко распространена в кварцевожильных рудах изучаемого района. Преимущественное развитие имеют порфировые выделения идиоморфных кристаллов арсенопирита среди относительно мелких идиоморфных кристаллов этого минерала. При этом строение крупных и мелких кристаллов арсенопирита однородное, без признаков зонального строения, что отличает их от похожих метакристаллических структур метасоматического замещения.

Структуры распада твердых растворов (петельчатая, графическая и эмульсионная) отмечаются преимущественно на восточном фланге СЗУ на месторождении Петровском и рудопроявлении Еленинском. Они указывают на относительно высокие значения температуры отложения минеральных агрегатов из гидротермальных растворов в условиях очень медленного ее понижения. Об этом также свидетельствуют двойники превращения в халькопирите на границе с галенитом, указывающие на высокую температуру формирования поздних сульфидов в условиях повышенного давления.

Катакластические структуры имеют преимущественное развитие в рудах месторождений западного и центрального участков СЗУ. Выделяется единственная разновидность этого типа структур — порфирокластическая. Дроблению на остроугольные обломки разной величины подвергаются в основном минеральные агрегаты арсенопирита, трещинки в которых залечиваются поздними сульфидами.

Таким образом, для изученных месторождений и рудопроявлений кварцевожильного типа характерны, согласно общепринятой классификации [3], текстуры и структуры, образующиеся при метаморфизме пород и руд. Конкретные их морфологические виды проявляются в зависимости от степени метаморфизма рудовмещающих пород. На западном фланге СЗУ в кварцевожильных месторождениях и рудопроявлениях, локализованных в породах зон метаморфизма I и II, распространены преимущественно брекчиевые текстуры и катакластические структуры. На восточном фланге рудного узла в кварцевожильных месторождениях и рудопроявлениях, локализованных в породах зоны метаморфизма IV, отмечаются преимущественно гнейсовидно-полосчатые текстуры и

Таблица 1. **Пробность самородного золота из коренных месторождений и рудопроявлений**

Зоны метаморфизма	Объект	Количество анализов	Пробность	
			Пределы колебаний	*Среднее*
IV	Месторождение Петровское	13	923–959	947
II	" Буровое	17	933–960	945
II	Рудное поле-1	6	931–951	941

Примечание. Анализы выполнены методом атомно-адсорбционной спектрофотометрии в Дальневосточном институте минерального сырья (Хабаровск).

эмульсионные, графические и петельчатые структуры распада твердых растворов. Все это указывает на относительное возрастание степени метаморфизма кварцевожильных руд в соответствии с нарастанием метаморфизма вмещающих пород.

Самородное золото руд СЗУ установлено в тяжелой фракции проб-протолочек руд Петровского и Бурового месторождений и рудопроявления Рудное тело-1, изучалось в тяжелой фракции проб-протолочек, в полированных шлифах и в шлихах из россыпных месторождений.

В пробах из месторождения Петровское оно наблюдается в сростках с галенитом, пиритом, арсенопиритом, кварцем. Форма золотин комковидная, реже дендритовидная. Крупность наблюдаемых выделений самородного золота 0,3–0,1 мм. Пробность этих выделений приведена в табл. 1. Спектральным анализом в самородном золоте одной пробы установлено повышенное содержание Cu (0,046 %), Sn (0,00560), Fe (0,0030), As (0,0022) и Mn (0,0002 %), что в общих чертах соответствует особенностям химического состава самородного золота малосульфидной формации месторождений Дальнего Востока [8].

На месторождении Буровое самородное золото встречается в половине изученных проб-протолочек, выделяется оно преимущественно в сростках с галенитом, арсенопиритом, пиритом и кварцем. Золотины относительно мелкие (0,1–0,2, реже до 1–2 мм), представлены ячеистыми сростками ксеноморфных частиц, реже прожилково-пластинчатыми и комковидными агрегатами. Пробность частиц самородного золота из месторождения Буровое приведена в табл. 1.

В пробах-протолочках из рудопроявления Рудное тело-1 самородное золото распространено крайне неравномерно, чаще всего оно наблюдается в сером кварце вместе с сульфидами, либо в пустотах выщелачивания последних, совместно с лимонитом. Золотины представлены ячеистыми сростками ксеноморфных частиц, реже — дендрито- и комковидными выделениями. Пробность этих частиц приведена в табл. 1.

В полированных шлифах самородное золото определяется по высокой отражательной способности и характерному желтоватому цвету.

На месторождении Петровское оно отмечено в арсенопирите в виде пластинчатых, неправильной формы зерен размером 10–15 мкм и в форме дендритовидных выделений размером 30 мкм. В крупных кристаллах арсенопирита при большом увеличении часто можно наблюдать мельчайшую каплевидную дисперсионную вкрапленность рудного состава, среди которой присутствуют микровключения самородного золота. По периферии этих кристаллов иногда развиты комковидные золото-углеродистые агрегаты. В арсенопирите рудопроявления Еленинское также отмечается капельно-дисперсное золото размером от 1 до 3 мкм. Там же обнаруживается пластинчато-зернистое золото размером 12–15 мкм, которое вместе с поздним кварцем и галенитом залечивает трещинки катаклаза в арсенопирите.

На месторождении Жильное самородное золото отмечается в форме пластинок размером 12–15 мкм, выполняющих микротрещинки в молочно-белом кварце; в виде комковатых агрегатов золото-углеродистого состава размером 30–40 мкм, развитых в позднем кварце; в микрозернах размером 5–10 мкм в позднем кварце; в виде сегрегаци-

Таблица 2. **Средние крупность и пробность самородного золота в элементарных аллювиальных россыпях СЗУ в зависимости от степени метаморфизма дренируемых пород**

Зона метаморфизма	Золотоносная россыпь	Средние	
		Крупность, мм	Пробность, ‰
IV	ручей Агды	1,89	927
	" Маврикиевский	1,74	924
III	" Дмитриевский	1,29	845 (920, 615)
II	" Канак	1,10	915
	" Сергиевский	1,07	909
I	" Горелый	0,80	904

Примечание. В россыпи ручья Дмитриевский, дренирующего Жильно-Лысогорскую минерализованную зону с разным типом оруденения, распределение пробности самородного золота имеет бимодальный характер, в связи с чем средняя пробность оказалась заниженной.

онных микропрожилков золото-кварцевого состава, залечивающих трещинки катаклаза в арсенопирите.

На месторождении Буровое развито преимущественно зернистое золото размером 20–200 мкм, приуроченное, в основном, к участкам, почти полностью замещенных кварцем обломков углеродисто-терригенных пород, или располагается в непосредственной близости с идиобластами арсенопирита. В самом арсенопирите, помимо описанных выше форм, отмечается еще и проволочковидное самородное золото. На границе замещаемого арсенопиритом коломорфного пирита с кварцем обнаруживаются сегрегационно-полосчатые выделения пылевидного золота.

Значительно более достоверная характеристика самородного золота получена при изучении его крупности и пробности в элементарных россыпях. В соответствии с теоретическими положениями долинные россыпи в целом отчетливо связаны с коренными источниками [10]. При этом основные характеристики гранулометрического состава и пробности самородного золота россыпей практически полностью унаследованы от коренных источников. Особенно четко это проявляется в элементарных россыпях речных долин первого и второго порядков. Это теоретическое положение позволяет использовать данные о крупности и пробности самородного золота из аллювиальных долинных россыпей, непосредственно связанных с коренными источниками, для оценки золота в коренных источниках.

В пределах СЗУ все выявленные коренные месторождения и рудопроявления золота располагаются на склонах речных долин первого и второго порядков с богатыми россыпными месторождениями. Самородное золото из этих россыпей детально изучено по данным геологоразведочных работ, проведенных ПО "Приморзолото" под руководством Г. И. Мыльникова в 1961-1962 гг. По каждой разведочной линии в пределах промышленного контура россыпи самородное золото из частных проб объединялось в одну навеску. Таким образом, по каждой разведочной линии получалась достаточно представительная проба весом в первые десятки граммов, подвергавшаяся ситовому анализу, по результатам которого рассчитан усредненный гранулометрический состав самородного золота (табл. 2). Таким же способом (по результатам определения пробирным методом пробности отдельных золотин) вычислена средняя пробность самородного золота по каждой элементарной россыпи (табл. 2).

При сравнении средней крупности и средней пробности самородного золота элементарных россыпей со степенью метаморфизма дренируемых пород (табл. 2) проявляется следующая зависимость: чем интенсивнее метаморфизм пород, тем крупнее золото в россыпях и выше его пробность. Наиболее крупное золото с логнормальным распределением классов крупности свойственно россыпям ручьев Агда и Маврикиевский, дренирующих месторождение Петровское и рудопроявления Еленинское и Лагерное, которые расположены в пределах проявления биотит-гранатовой зоны метаморфизма (зона IV).

В россыпи ручья Дмитриевский, дренирующего месторождения Жильное и Лысогорское, расположенные в пределах проявления стильпномелан-биотитовой зоны метаморфизма (зона III), самородное золото относительно более мелкое и с меньшей пробностью. Самое мелкое и низкопробное самородное золото характерно для элементарных россыпей ручьев Канак, Сергиевский и Горелый, дренирующих месторождение Буровое, рудопроявления Рудное тело-1, Придорожное и др., залегающие в слабо измененных породах стильпномелановой зоны зеленосланцевого метаморфизма и катагенеза (зоны II и I соответственно).

При определении пробности самородного золота отдельных элементарных россыпей каких-либо вариаций не выявлено. Эти данные свидетельствуют о выдержанности значения пробности на относительно больших площадях. По этому параметру резко отличается от остальных россыпь ручья Дмитриевский, в которой отмечается двумодальное распределение значений пробности самородного золота. Более всего распространены частицы с обычными для СЗУ значениями пробности (в среднем 920 ‰). Меньшее модальное значение соответствует необычно низкой для изучаемого района пробности самородного золота (в среднем 615 ‰). Все это соответствует минерагеническим особенностям центрального участка, дренируемого ручьем Дмитриевским. Этот учас-

ток СЗУ характеризуется развитием разновозрастного оруденения двух минерально-морфологических типов: золото-кварцевого жильного с высокопробным золотом и золото-сульфидного вкрапленного с относительно низкопробным золотом.

Таким образом, изложенные выше данные позволяют заключить, что определяющими характеристиками элементарных долинных россыпей СЗУ являются крупность и пробность самородного золота в коренных источниках. Эти параметры в изученных месторождениях и рудопроявлениях кварцевожильного типа, а также текстуры и структуры руд зависят от степени метаморфизма рудовмещающих пород.

1. *Буряк В. А., Бакулин Ю. И.* Металлогения золота. — Владивосток: Дальнаука, 1998. — 403 с.
2. *Винклер Г.* Генезис метаморфических пород / Пер. с англ. Е. Н. Кондрашова, под. ред. В. П. Петрова. — М.: Недра, 1979. — 327 с.
3. *Исаенко М. П.* Определитель текстур и структур руд. — 2 изд., перераб. и доп. — М.: Недра, 1975. — 229 с.
4. *Кепежинскас К. Б.* Парагенетический анализ и петрохимия среднетемпературных метапелитов. — Новосибирск: Наука, 1977. — 200 с.
5. *Кулиш Е. А., Сорокин А. П., Врублевский А. А. и др.* Эндогенная минерагения геоблоков центральной части Дальнего Востока. — Владивосток: ДВО РАН, 2000. — 222 с.
6. *Маракушев А. А.* Петрология метаморфических горных пород. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1973. — 323 с.
7. *Моисеенко В. Г.* Метаморфизм золота месторождений Приамурья. — Хабаровск: Кн. изд-во, 1965. — 127 с.
8. *Моисеенко В. Г., Эйриш Л. В.* Золоторудные месторождения Востока России. — Владивосток: Дальнаука, 1996. — 352 с.
9. *Парада С. Г., Парада Л. Ф.* Петрохимия и метаморфизм углеродистых толщ (на примере районов Среднего Приамурья) // Минерагения Приамурья. — Владивосток: ДВО АН СССР, 1989. — С. 89–98.
10. *Шило Н. А.* Учение о россыпях. — М.: Изд-во Акад. горн. наук, 2000. — 632 с.
11. *Япаскурт О. В.* Предметаморфические изменения осадочных пород в стратосфере: Процессы и факторы. — М.: ГЕОС, 1999. — 260 с.

Ростов. гос. ун-т, Ростов-на-Дону

Поступила 05.06.2003

РЕЗЮМЕ. На прикладі Софійського золотоносного вузла (Далекий Схід), де чітко проявлений тісний зв'язок золотоносних розсипищ і корінних джерел кварцевожильного типу малосульфідної формації, вивчено вплив зонального метаморфізму рудовмісних порід на текстури та структури руд, пробність і розмір частинок самородного золота. Встановлено, що особливості гранулометричного складу і пробності самородного золота в елементарних долинних розсипищах Софійського рудного вузла визначені передусім характером крупності і пробності його в корінних джерелах. Вказані параметри золота в досліджених родовищах та рудопроявах кварцевожильного типу, а також структури та текстури руд залежать від ступеню метаморфізму рудовмісних порід.

SUMMARY. Effect of zonal metamorphism of ore-enclosing rocks on the ore texture and structure, standards and sizes of native gold particles has been studied on the example of Sofian gold-bearing junction (the Far East) with distinct close correlation between gold placers and primary sources of quartz-vein type of low-sulphide formation. It has been established that peculiarities of granulometric composition and standard of the native gold in elementary valley placers of the Sofian ore junction are first of all determined by the character of its sizes and standards in the primary sources. Gold parameters are indicated in the prospected deposits and are occurrences of quartz-vein type as well as the ore structures and textures depend on the degree of metamorphism of ore-enclosing rocks.

Алмазоносный район	Кимберлитовое поле	Возраст отложений	Класс крупности, мм	Количество изученных кристаллов	Степень сохранности					
					Целые	Повреж-денные	Обломан-ные	Расколо-тые	Обломки	Осколки
Среднемархинский	Накынское	*Pz*	–1… +0,5	8248*	19,4	1,8	10,6	5,9	33,3	29,0
			–0,5… +0,2	1183*	12,8	1,7	7,1	4,6	30,9	42,9
Далдыно-Алакитский	Алакит-Мархинское	*Pz*	–1… +0,5	8123*	32,6	5,3	20,0	6,3	21,1	14,7
			–1… +0,5	234	40,2	3,4	21,8	4,3	25,6	4,7
			–0,5… +0,2	411	72,4	1,2	13,2	1,5	5,4	6,3
	Далдынское	*Pz*	–1… +0,5	851*	30,1	3,8	24,4	6,8	18,8	16,1
			–0,5… +0,2	324*	40,8	4,3	8,0	5,6	18,4	22,9
			–1… +0,5	550	48,2	6,0	13,3	3,6	17,3	11,6
			–0,5… +0,2	22	31,8	4,5	22,7	—	36,4	4,6
Верхнемунский	Верхнемунское	*Pz*	–1… +0,5	2449	43,5	3,8	21,6	4,4	20,3	6,4
Приленский	Верхнемоторчунское	*Pz*	–1… +0,5	39	74,4	7,7	5,1	2,6	10,2	—
Нижнеоленекский	Куойкское	*Mz* (I_3)	–1… +0,5	67	6,0	—	24,3	1,0	49,2	19,5
Среднеоленекский	Омонос-Укукитское	*Mz* (*P-T*)	–1… +0,5	534	53,6	4,3	13,6	8,0	14,2	6,0
			–0,5… +0,2	470	76,4	1,5	4,9	6,4	7,6	3,2
	Чомурдахское	*Mz* (*P-T*)	–1… +0,5	30	50,0	3,3	6,7	13,3	26,7	—
Анабарский	Куранахское	*Mz* (*P-T*)	–1… +0,5	1704	28,1	2,2	24,2	5,6	27,3	12,6
			–0,5… +0,2	45	37,8	—	26,7	2,2	24,4	8,9
	Усть-Маятское	*Mz* (*P-T*)	–0,5… +0,2	17	17,6	17,6	23,7	5,9	17,6	17,6

стр.35

Алмазоносный район	Кимберлитовое поле	Класс	крупно-сти, мм	Габитусные типы и разновидности														Б/т
				I							II	III	IV	V, VI	VII	VIII	IX	
				О	П	Р	$Д_1$	$Д_2$	К	Я								
Среднемархинский	Накынское	–1...	+0,5*	18,7	16,0	26,4	0,4	0,4	0,2	—	—	—	6,2	—	—	1,0	—	30,7
		–0,5...	+0,2*	15,1	10,7	20,7	0,2	0,5	0,1	—	—	—	7,1	—	0,4	1,2	—	44,0
Далдыно-Алакитский	Алакит-Мархинское	–1...	+0,5*	23,9	16,9	24,8	2,7	2,9	0,8	1,8	0,7	0,4	2,3	—	—	7,4	0,5	14,9
		–1...	+0,5	25,2	9,0	21,8	10,2	20,51	1,6	4,3	—	0,4	—	—	—	2,5	0,8	3,7
		–0,5...	+0,2	52,1	0,4	12,2	2,2	3,8	1,3	1,7	—	0,2	0,4	—	—	1,7	—	14,
	Далдынское	–1...	+0,5*	24,6	14,8	32,1	—	—9,0	—	0,1	1,1	0,8	6,7	—	—	9,5	0,1	1,2
		–0,5...	+0,2*	23,1	9,0	25,3	8,3	4,6	1,9	—	2,5	0,3	0,6	—	—	2,2	—	22,2
		–1...	+0,5	27,3	8,4	8,5	0,5	24,2	0,7	5,4	—	0,2	—	—	—	2,9	0,4	21,5
		–0,5...	+0,2	9,0	4,5	36,5	—	41,0	4,5	—	—	—	—	—	—	—	—	4,5
Верхнемунский Приленский	Верхнемунское	–1...	+0,5	19,6	13,4	6,3	10,0	29,5	0,8	5,1	0,3	0,9	1,0	—	—	6,6	—	6,5
	Верхнемотор-чунское	–1...	+0,5	56,4	7,7	2,6	7,7	20,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Нижнеоленекский	Куойкское	–1...	+0,5	3,0	13,4	—	—	64,1	1,5	—	1,5	—	—	—	—	—	—	16,5
Среднеоленекский	Омонос-Укукитское	–1...	+0,5	39,9	17,8	8,8	9,2	10,1	1,5	3,6	—	—	0,4	—	—	3,0	—	5,1
		–0,5...	+0,2	55,5	20,0	7,7	4,9	3,4	—	0,8	—	—	—	—	—	4,7	—	3,0
	Чомурдахское	–1...	+0,5	90,1	3,3	3,3	—	—	—	3,3	—	—	—	—	—	—	—	—
Анабарский	Куранахское	–1...	+0,5	14,2	11,9	25,3	19,4	13,5	2,4	2,4	0,5	—	0,1	—	—	2,3	—	8,0
		–0,5...	+0,2	37,8	8,9	17,8	6,7	6,7	—	—	—	—	—	—	—	4,4	—	17,7
	Усть-Маятское	–0,5...	+0,2	11,8	17,6	—	—	17,6	11,8	11,8	—	11,8	—	—	—	—	—	17,6

стр.36

Алмазоносный район	Кимберлитовое поле	Класс крупности, мм	Окрашенные кристаллы	Окраска											
				Желто-оранжевая	Соломенно-желтая	Желтая	Желто-зеленая	Зеленая	Зеленовато-голубая	Лилово-коричневая	Дымчато-коричневая	Серая	Черная	Молочно-белая
Среднемархинский	Накынское	–1... +0,5*	19,7	0,2	0,3	2,9	2,1	0,2	0,1	8,9	1,9	2,0	0,2	0,9
		–0,5... +0,2*	19,3	0,2	0,3	4,0	2,0	—	—	6,8	2,2	2,4	—	1,4
Далдыно-Алакитский	Алакит-Мархинское	–1... +0,5*	30,8	0,2	0,5	1,3	0,8	0,4	0,5	13,0	7,7	5,3	1,0	0,1
		–1... +0,5	44,7	4,6	1,2	—	—	—	—	32,6	—	4,6	1,7	—
		–0,5... +0,2	16,5	—	0,5	—	0,2	—	0,5	12,4	—	2,7	0,2	—
	Далдынское	–1... +0,5*	36,8	0,1	0,3	0,1	0,2	0,1	0,1	26,8	—	7,2	1,9	—
		–1... +0,5	16,2	—	1,8	—	—	—	0,2	0,4	13,4	0,2	0,2	
		–0,5... +0,2	13,6	—	—	—	—	—	—	13,6	—	—	—	—
Верхнемунский	Верхнемунское	–1... +0,5	19,1	—	0,4	2,0	4,6	—	—	2,4	3,8	3,5	2,2	0,2
Приленский	Верхнемоторчунское	–1... +0,5	5,1	—	—	—	—	—	—	—	—	5,1	—	—
Нижнеоленекский	Куойкское	–1... +0,5	4,5	—	—	3,0	—	—	—	—	—	1,5	—	—
Среднеоленекский	Омонос-Укукитское	–1... +0,5	14,6	—	0,2	—	—	—	—	4,3		6,0	3,7	0,4
		–0,5... +0,2	4,2	—	—	—	—	—	—	0,8	—	2,8	0,6	—
	Чомурдахское	–1... +0,5	9,9	—	—	—	—	—	—	—	—	3,3	—	6,6
Анабарский	Куранахское	–1... +0,5	9,0	0,1	0,1	0,5	0,1	0,1	—	5,3	—	2,2	0,6	—
		–0,5... +0,2	11,1	—	—	—	—	—	—	4,4	—	6,7	—	—
	Усть-Маятское	–0,5... +0,2	11,3	—	—	—	—	—	—	5,6	—	5,7	—	—

Алмазоносный район	Кимберлитовое поле	Класс крупности, мм	Кристаллы с включениями	Твердые включения									
				Графит	Графит, сульфиды	Сульфиды	Оливин	Оливин, хромит	Хромит	Пироп	Гранат оранжевый	Омфацит	Рутил
Среднемархинский	Накынское	–1... +0,5*	22,9	4,9	16,0	1,2	0,2	0,1	0,3	—	0,1	0,1	—
		–0,5... +0,2*	19,5	4,5	1,4	0,4	—	—	0,1	—	0,1	—	—
Далдыно-Алакитский	Алакит-Мархинское	–1... +0,5*	37,9	31,4	3,5	0,5	1,4	0,1	0,6	0,1	0,1	0,1	0,1
		–1... +0,5	48,2	31,4	14,5	—	2,3	—	—	—	—	—	—
		–0,5... +0,2	35,7	24,3	10,2	—	1,2	—	—	—	—	—	—
		–1... +0,5*	52,0	5,5	44,2	—	1,4	—	0,5	—	—	0,4	—
		–0,5... +0,2*	35,5	35,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Далдынское	–1... +0,5	35,3	33,3	1,0	—	1,0	—	—	—	—	—	—
		–0,5... +0,2	—										
Верхнемунский	Верхнемунское	–1... +0,5	57,3	46,6	9,7	0,2	0,3	—	0,4	0,1	—	—	—
Приленский	Верхнемоторчунское	–1... +0,5	46,1	33,3	—	—	12,8	—	—	—	—	—	—
Нижнеоленекский	Куойкское	–1... +0,5	29,9	25,4	—	—	—	—	—	—	—	4,5	—
Среднеоленекский	Омонос-Укукитское	–1... +0,5	58,8	22,3	20,0	13,1	0,4	0,2	2,4	—	0,2	0,2	—
		–0,5... +0,2	40,3	8,7	17,2	14,2	—		0,2	—	—	—	—
	Чомурдахское	–1... +0,5	79,9	3,3	10,0	63,3	—	—	—	—	3,3	—	—
Анабарский	Куранахское	–1... +0,5	24,6	21,3	3,0	0,1	—	0,1	0,1	—	—	—	—
		–0,5... +0,2	20,0	17,8	—	—	—	—	2,2	—	—	—	—
	Усть-Маятское	–0,5... +0,2	58,8	47,0	11,8	—	—	—	—	—	—	—	—

Алмазоносный район	Кимберлитовое поле	Класс крупности, мм	Цвет фотолюминесценции							
			Оранжевый	Желтый	Желто-зеленый	Сине-голубой	Розово-сиреневый	Фиолетовый	Не определенный	Не светится
Среднемархинский	Накынское	–1... +0,5*	1,2	4,9	19,2	17,0	52,5	2,2	0,7	2,3
		–0,5... +0,2*	1,3	5,2	21,2	19,7	45,0	2,3	1,8	3,5
Далдыно-Алакитский	Алакит-Мархинское	–1... +0,5*	6,5	7,9	14,8	35,3	18,9	0,5	9,4	6,7
		–1... +0,5	9,9	3,5	14,5	34,3	15,7	0,6	7,6	13,7
		0,5... +0,2	2,9	4,1	21,6	11,7	8,2	0,2	8,2	43,1
	Далдынское	–1... +0,5*	4,9	13,5	3,8	24,7	18,2	27,9	5,5	1,5
		–0,5... +0,2*	9,2	4,9	4,9	31,8	1,6	—	30,9	16,7
		–1... +0,5	1,0	5,6	8,9	39,8	11,8	1,0	13,8	18,1
		–0,5... +0,2	4,5	18,1	45,4	4,5	18,1	—	—	9,4
Верхнемунский	Верхнемунское	–1... +0,5	5,6	3,6	21,4	19,3	26,0	0,8	10,0	13,3
Приленский	Верхнемоторчунское	–1... +0,5	30,8	5,1	23,1	7,7	—	—	20,5	12,8
Нижнеоленекский	Куойкское	–1... +0,5	—	25,3	12,0	28,3	29,8	3,0	1,6	—
Среднеоленекский	Омонос-Укукитское	–1... +0,5	1,7	4,7	6,5	44,6	20,4	2,0	8,0	12,1
		–0,5... +0,2	—	1,3	3,6	55,9	17,6	2,8	—	18,7
Среднеоленекский	Чомурдахское	–1... +0,5	—	—	—	73,3	20,0	—	—	6,7
Анабарский	Куранахское	–1... +0,5	0,5	4,5	13,0	8,7	38,0	3,2	7,1	25,0
		–0,5... +0,2	—	11,1	11,1	15,6	20,0	4,4	33,3	4,5
	Усть-Маятское	–0,5... +0,2	5,9	17,6	29,5	5,9	5,9	—	12,7	22,5

Алмазоносный район	Россыпное поле	Возраст отложений	Класс крупности, мм	Количество изученных кристаллов	Степень сохранности					
					Целые	Повреж-денные	Обло-манные	Раско-лотые	Обломки	Осколки
Малоботуобинский		*Mz*, редко Pz_3 и *Q*	–1... +0,5	1440	22,1	1,2	15,7	2,1	27,7	31,3
	Муно-Тюнгское	*Q*	–1... +0,5	145	53,4	1,2	11,9	4,9	18,8	9,8
Приленский	Верхнеприленское	*Q*	–1... +0,5	21	80,9	—	9,5	4,8	—	4,8
	Молодо-Далдынское	*Q*	–1... +0,5	1293	37,1	11,5	12,2	6,4	22,2	10,6
	Кютюнгдинское	C_1	–1... +0,5	11	—	—	9,1	18,2	45,5	27,2
	Нижнеприленское	T_3	–1... +0,5	476	29,2	7,1	13,2	16,0	26,7	7,8
Приморский	Кряж Прончищева	T_3	–1... +0,5	74	16,2	1,3	32,4	6,8	32,4	10,9
Нижнеоленекский		*Q*	–1... +0,5	55	24,1	9,3	13,0	18,5	27,8	7,3
Среднеоленекский		*Q*	–1... +0,5	14	28,6	7,1	21,4	14,3	21,4	7,2
Анабарский	Эбеляхское: нижнее и	*Q*	–1... +0,5	2177	33,7	6,2	10,6	9,5	29,5	10,5
	верхнее	N_2-Q_1	–1... +0,5	1730	34,7	6,0	12,2	11,7	26,9	8,5

Алмазоносный район	Россыпное поле	Габитусные типы и разновидности																Б/т
		I							II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	XI	
		О	П	Р	$Д_1$	$Д_2$	К	Я										
Малоботуобинский		32,6	15,8	14,3	0,7	0,3	0,9	0,1	—	—	0,3	—	—	—	1,4	—	—	33,6
	Муно-Тюнгское	24,1	4,8	9,6	22,8	17,2	1,4	1,4	0,7	—	—	3,4	—	2,1	1,4	—	—	11,1
Приленский	Верхнеприленское	9,5	14,3	4,8	42,7	9,5	—	4,8	4,8	—	4,8	—	—	—	—	—	—	4,8
	Молодо-Далдынское	14,5	11,9	12,2	21,1	21,0	1,8	2,9	1,2	0,6	0,4	0,5	0,2	1,2	0,2	—	—	10,3
	Кютюнгдинское	9,1	9,1	36,4	—	—	—	—	—	—	9,1	—	—	—	—	—	—	36,4
	Нижнеприленское	5,9	6,3	2,5	27,5	19,3	4,0	—	3,7	0,4	1,3	3,8	—	17,6	—	—	—	7,7
Приморский	Кряж Прончищева	6,8	9,5	2,7	20,3	40,5	—	—	1,3	—	—	—	—	8,1	—	—	—	10,8
Нижнеоленекский		7,3	3,6	7,3	16,4	25,5	—	1,8	3,6	—	—	1,8	—	5,4	—	—	20,0	7,3
Среднеоленекский		21,3	—	21,3	28,6	—	7,1	—	—	—	—	—	—	14,2	—	—	—	7,5
Анабарский	Эбеляхское: нижнее и	9,8	5,6	4,3	18,4	26,7	2,0	2,2	1,7	0,2	0,5	4,6	—	7,2	0,2	0,2	4,7	11,7
	верхнее	7,4	6,6	4,5	17,7	39,8	1,7	4,4	1,5	—	0,1	1,2	2,1	6,5	—	—	0,2	6,3

Алмазоносный район	Россыпное поле	Окрашенные кристаллы	Окраска										
			Желто-оранжевая	Соломенно-желтая	Желтая	Желто-зеленая	Зеленая	Зеленоголубая	Лилово-коричневая	Дымчато-коричневая	Серая	Черная	Молочно-белая
Малоботуобинский		13,1	0,2	—	0,1	—	—	2,0	9,4	—	1,1	0,1	0,2
	Муно-Тюнгское	15,2	—	—	0,7	—	—	—	14,5	—	—	—	—
Приленский	Верхнеприленское	6,7	—	—	—	—	—	—	6,7	—	—	—	—
	Молодо-Далдынское	19,7	0,1	0,9	1,5	0,5	1,4	0,1	13,5	—	1,4	0,3	—
	Кютюнгдинское	18,2	—	—	9,1	—	—	—	9,1	—	—	—	—
	Нижнеприленское	15,8	1,0	—	2,1	1,0	0,2	0,4	7,1	—	4,0	—	—
Приморский	Кряж Прончищева	17,5	—	1,3	—	1,3	—	—	13,6	—	1,3	—	—
Нижнеоленекский		36,8	—	3,7	1,8	—	7,4	1,8	14,8	—	5,5	1,8	—
Среднеоленекский		28,4	—	7,1	7,1	—	—	—	7,1	—	7,1	—	—
Анабарский	Эбеляхское: нижнее и	17,9	0,7	0,7	4,2	0,5	0,5	—	5,5	—	3,7	0,9	1,2
	верхнее	8,2	0,1	0,4	1,1	0,2	0,3	0,1	4,8	—	1,2	—	—

стр42

Алмазоносный район	Россыпное поле	Кристаллы с включениями	Твердые включения									
			Графит	Графит, сульфид	Сульфид	Оливин	Оливин, хромит	Хромит	Пироп	Хром-диопсид	Гранат оранжевый	Омфацит
Малоботуобинский		12,4	1,6	9,6	0,8	0,1	—	0,3	—	—	—	—
	Муно-Тюнгское	31,7	4,8	26,9	—	—	—	—	—	—	—	—
Приленский	Верхнеприленское	23,8	14,3	9,5	—	—	—	—	—	—	—	—
	Молодо-Далдынское	39,8	35,3	—	0,2	3,1	0,3	—	0,3	0,1	0,3	0,2
	Кютюнгдинское	18,2	18,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Нижнеприленское	33,6	30,9	1,9	0,4	—	—	0,4	—	—	—	—
Приморский	Кряж Прончищева	32,4	20,2	12,2	—	—	—	—	—	—	—	—
Нижнеоленекский		23,6	21,8	1,8	—	—	—	—	—	—	—	—
Среднеоленекский		14,2	7,1	7,1	—	—	—	—	—	—	—	—
Анабарский	Эбеляхское: нижнее и	33,3	25,6	0,4	5,0	0,5	—	—	0,1	0,1	0,1	1,5
	верхнее	35,2	26,7	—	7,9	0,3	0,1	—	0,1	—	—	0,1

стр43

Алмазоносный район	Россыпное поле	Цвет фотолюминесценции							
		Оранжевый	Желтый	Желто-зеленый	Сине-голубой	Розово-сиреневый	Фиолетовый	Неопреде-ленный	Не светится
Малоботуобин-		2,3	8,6	13,3	19,4	49,8	3,3	2,3	1,0
ский	Муно-Тюнгское	—	6,9	23,4	11,0	57,9	—	—	0,8
Приленский	Верхнеприленское	—	9,5	19,0	28,6	28,6	—	14,3	—
	Молодо-Далдынское	1,2	7,3	10,4	37,4	21,2	2,6	10,7	9,2
	Кютюнгдинское	—	9,1	—	36,3	27,3	18,2	9,1	—
	Нижнеприленское	1,3	7,6	5,9	26,7	38,2	13,2	2,9	4,2
Приморский	Кряж Прончищева	—	—	10,8	41,9	23,0	10,8	5,4	8,1
Нижнеоленекский		5,4	9,1	7,3	32,7	14,5	1,8	7,3	21,9
Среднеоленекский		—	11,1	—	22,2	22,2	11,1	33,4	—
Анабарский	Эбеляхское:	3,6	7,9	4,3	34,7	15,8	10,1	8,4	15,2
	нижнее и верхнее	0,8	8,3	4,4	44,4	19,1	7,4	4,8	10,8

стр44

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO_2	55,12	55,68	58,79	54,44	53,50	53,08	52,93	51,14	50,74	50,88	50,74	50,37
TiO_2	0,12	0,03	0,08	0,18	0,10	0,12	0,78	0,10	0,08	0,02	0,05	0,06
Al_2O_3	2,79	1,26	0,10	2,94	2,67	4,87	3,18	4,56	3,02	1,38	1,40	1,51
Cr_2O_3	—	—	0,05	0,16	—	0,67	Не обн.	0,28	—	0,02	Не обн.	0,01
Fe_2O_3	1,08	Не обн.	—	0,59	0,45	—	—	—	—	—	—	—
FeO	1,72	3,17	3,84	5,18	6,49	10,32	11,77	12,49	24,35	30,21	31,24	31,35
MnO	0,03	0,09	0,17	0,19	0,14	0,18	0,27	0,38	0,19	0,30	0,37	0,31
MgO	22,72	24,64	22,64	21,80	22,38	15,59	15,80	14,13	7,91	4,83	4,92	4,81
NiO	—	—	0,08	—	—	0,14	—	0,07	Не обн.	0,04	Не обн.	0,02
CaO	12,46	11,67	11,75	11,22	11,48	10,86	12,82	12,22	10,02	10,32	11,11	10,87
Na_2O	0,25	0,08	0,04	0,50	0,56	0,70	0,24	0,37	0,46	0,28	0,35	0,24
K_2O	0,10	Сл.	Не обн.	0,05	Не обн.	0,07	0,03	0,09	0,09	0,07	0,08	0,07
ZnO	—	—	—	—	—	0,08	—	0,02	0,08	0,07	Не обн.	Не обн.
H_2O^-	0,40	0,08	—	0,16	0,20	—	—	—	—	—	—	—
П. п. п.	2,79	2,95	2,92	2,74	1,76	2,59	2,25	2,24	2,87	1,93	1,96	1,94
Сумма	99,58	99,65	100,46	100,15	99,73	99,27	100,07	98,09	99,81	100,35	102,22	101,56
ρ, г/см^3	2,94	—	—	3,07	2,994	—	—	—	—	—	—	—
n_g	1,630	1,631	1,633	1,635	1,637	1,648	1,651	1,654	1,679	1,692	1,692	1,692
n_p	1,607	1,608	1,610	1,612	1,614	1,625	1,628	1,631	1,657	1,669	1,670	1,670
$f_{общ}$, %	6,3	6,9	9,0	13,2	15,0	27,4	29,9	33,9	63,5	78,0	78,2	78,7

стр50

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
SiO_2	53,17	52,26	51,59	51,37	49,96	51,41	49,43	49,74	47,42	48,37	50,56	51,00	49,29
TiO_2	0,28	0,11	0,03	Не обн.	Не обн.	Не обн.	0,02	0,02	0,12	0,02	Не обн.	0,07	Сл.
Al_2O_3	1,70	3,04	0,36	0,41	0,27	0,18	2,78	2,29	1,96	2,09	0,10	0,19	0,40
Fe_2O_3	3,85	1,04	—	—	—	—	0,19	0,23	2,06	1,00	—	—	1,09
FeO	17,57	23,62	29,17	35,59	36,96	36,56	35,92	37,23	37,35	36,49	42,50	42,62	41,76
MnO	0,25	0,18	0,81	0,66	0,70	0,62	0,78	0,95	0,78	0,56	0,80	0,78	0,73
MgO	20,08	16,55	12,94	8,62	8,35	7,98	7,06	6,59	5,36	4,92	4,82	4,42	4,02
Na_2O	0,25	0,26	Не обн.	0,04	0,02	0,01	0,40	0,06	0,05	0,10	0,01	Не обн.	0,10
K_2O	Не обн.	Сл.	0,03	Не обн.	Не обн.	Не обн.	0,10	0,10	Не обн.	Не обн.	0,01	0,02	0,10
H_2O^-	0,12	0,04	—	—	—	—	Не обн.	Не обн.	" "	" "	—	—	0,04
П. п. п.	1,98	3,06	1,94	1,84	2,36	1,92	1,50	1,83	2,50	2,40	1,90	1,76	1,38
Сумма	100,50	100,27	97,53	99,54	99,00	99,47	100,47	100,28	100,30	100,23	101,57	101,68	99,85
ρ, г/см^3	3,206	—	—	—	—	—	3,368	3,515	—	—	—	—	—
n_g	1,669	1,676	1,685	1,697	1,698	1,698	1,700	1,702	1,705	1,706	1,708	1,709	1,710
n_p	1,644	1,649	1,656	1,665	1,666	1,666	1,667	1,669	1,671	1,672	1,673	1,674	1,674
$f_{общ}$, %	37,3	45,6	56,5	70,2	71,7	72,3	74,5	76,6	80,7	81,2	83,4	84,7	85,9

Кристаллохимические формулы:

1. $(Na_{0,07}Ca_{0,18}Mg_{1,82})_{2,07}(Mg_{2,48}Fe^{2+}_{2,11}Fe^{3+}_{0,38}Mn_{0,03})_{5,0}(Si_{7,635}Al_{0,295}Ti_{0,035}Fe^{3+}_{0,035})_{8,0}O_{22}(OH_{1,90}O_{0,10})_{2,0}$;
2. $(Na_{0,075}Ca_{0,02}Mg_{1,61})_{1,705}(Mg_{1,95}Fe^{2+}_{2,85}Fe^{3+}_{0,11}Al_{0,055}Mn_{0,025}Ti_{0,01})_{5,0}(Si_{7,545}Al_{0,455})_{8,0}(O_{21,05}OH_{0,95})_{22,0}(OH)_{2,0}$;
3. $(K_{0,005}Ca_{0,09}Fe^{2+}_{1,895})_{1,99}(Mg_{2,98}Fe^{2+}_{1,875}Mn_{0,105}Al_{0,04})_{5,0}(Si_{7,975}Al_{0,025})_{8,0}(O_{21,995}OH_{0,005})_{22,0}(OH)_{2,0}$;
4. $(Na_{0,015}Ca_{0,165}Fe^{2+}_{1,805})_{1,985}(Fe^{2+}_{2,835}Mg_{2,0}Mn_{0,085}Al_{0,075}Cr_{0,005})_{5,0}Si_{8,01}O_{22}(O_{0,08}OH_{1,92})_{2,0}$;
5. $(Na_{0,005}Ca_{0,055}Fe^{2+}_{1,915})_{1,975}(Fe^{2+}_{2,95}Mg_{1,955}Mn_{0,095})_{5,0}(Si_{7,855}Al_{0,05})_{7,905}(O_{21,525}OH_{0,475})_{22,0}(OH)_{2,0}$;
6. $(Ca_{0,105}Fe^{2+}_{1,77})_{1,875}(Fe^{2+}_{3,015}Mg_{1,86}Mn_{0,08}Al_{0,035}Cr_{0,01})_{5,0}Si_{8,05}(O_{21,99}OH_{0,01})_{22}(OH)_{2,0}$;
7. $(Na_{0,115}K_{0,02}Ca_{0,395}Fe^{2+}_{1,74})_{2,27}(Fe^{2+}_{2,97}Mg_{1,65}Al_{0,26}Mn_{0,10}Fe^{3+}_{0,02})_{5,0}(Si_{7,755}Al_{0,245})_{8,0}O_{22}(O_{0,435}OH_{1,565})_{2,0}$;
8. $(Na_{0,02}K_{0,02}Ca_{0,21}Fe^{2+}_{1,79})_{2,04}(Fe^{2+}_{3,09}Mg_{1,54}Al_{0,22}Mn_{0,13}Fe^{3+}_{0,02})_{5,0}(Si_{7,79}Al_{0,21})_{8,0}O_{22}(O_{0,08}OH_{1,92})_{2,0}$;
9. $(Na_{0,02}Ca_{0,455}Fe^{2+}_{1,405})_{1,88}(Fe^{2+}_{3,525}Mg_{1,26}Fe^{3+}_{1,115}Mn_{0,10})_{5,0}(Si_{7,485}Al_{0,37}Fe^{3+}_{0,13}Ti_{0,015})_{8,0}(O_{21,365}OH_{0,635})_{22,0}(OH)_{2,0}$;
10. $(Na_{0,04}Ca_{0,725}Fe^{2+}_{1,14})_{1,905}(Fe^{2+}_{3,66}Mg_{1,155}Fe^{3+}_{0,115}Mn_{0,07})_{5,0}(Si_{7,605}Al_{0,395})_{8,0}(O_{21,49}OH_{0,51})_{22,0}(OH)_{2,0}$;
11. $(Ca_{0,135}Fe^{2+}_{1,865})_{2,0}(Fe^{2+}_{3,755}Mg_{1,135}Mn_{0,105}Al_{0,005})_{5,0}(Si_{7,985}Al_{0,015})_{8,0}(O_{21,99}OH_{0,01})_{22,0}(OH)_{2,0}$;
12. $(Ca_{0,125}Fe^{2+}_{1,815})_{1,94}(Fe^{2+}_{3,815}Mg_{1,04}Mn_{0,105}Al_{0,035}Ti_{0,005})_{5,0}Si_{8,055}O_{22}(O_{0,15}OH_{1,85})_{2,0}$;
13. $(Na_{0,04}K_{0,02}Ca_{0,165}Fe^{2+}_{1,955})_{2,18}(Fe^{2+}_{3,715}Mg_{0,97}Fe^{3+}_{0,135}Mn_{0,10}Al_{0,08})_{5,0}Si_8O_{22}(O_{0,50}OH_{1,50})_{2,0}$.

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
SiO_2	54,20	53,74	53,07	52,30	51,70	51,53	49,80	50,26	49,53	44,61	47,48	44,67	47,83	45,31	46,60
TiO_2	0,20	0,16	0,13	0,31	0,42	0,23	0,38	0,39	0,29	0,83	0,67	0,92	0,28	0,71	0,56
Al_2O_3	2,65	2,17	6,78	5,57	5,80	3,35	6,05	6,79	7,12	9,83	10,27	12,53	7,14	11,57	9,71
Cr_2O_3	—	—	—	—	0,06	—	—	—	Не обн.	0,14	—	—	1,57	—	0,16
Fe_2O_3	0,60	0,56	0,10	0,78	2,41	1,28	1,00	2,23	—	5,53	1,35	3,18	—	1,93	—
FeO	2,88	3,60	3,59	5,32	4,90	4,32	5,94	7,15	13,28	9,22	12,44	11,52	13,84	13,92	15,14
MnO	0,18	0,18	0,14	0,20	0,19	0,18	0,17	0,21	0,45	0,23	0,06	0,14	0,38	0,21	0,32
MgO	24,25	26,34	22,44	19,92	19,19	22,90	21,18	17,92	13,93	13,71	13,07	13,00	12,72	12,04	11,02
NiO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,06	—	0,09
CaO	11,36	9,28	12,46	11,74	12,43	12,75	11,60	12,53	12,50	12,05	11,27	11,04	12,34	11,58	12,28
Na_2O	0,80	0,55	0,70	1,00	0,68	0,55	1,35	1,20	0,95	1,47	1,10	1,70	0,62	0,10	0,87
K_2O	Не обн.	Не обн.	0,10	0,08	0,11	Сл.	Не обн.	0,20	0,56	0,50	0,15	0,20	0,16	0,40	0,74
F	—	—	0,12	—	—	—	—	0,05	—	—	—	—	0,16	0,05	0,01
H_2O^-	0,10	0,20	Не обн.	Не обн.	0,06	0,10	0,04	0,06	—	0,08	0,24	Не обн.	—	Не обн.	—
П. п. п.	2,64	2,90	0,35	2,28	1,76	2,78	2,16	1,21	2,36	1,42	2,02	1,51	2,38	2,31	2,17
Сумма	99,86	99,68	99,98	99,50	99,71	99,97	99,67	100,20	100,97	99,62	100,12	100,41	99,48	100,13	99,67
$F_2 = O$	—	—	0,05	—	—	—	—	0,02	—	—	—	—	0,07	0,02	—
Сумма	—	—	99,93	—	—	—	—	100,18	—	—	—	—	99,41	100,11	—
ρ, г/см^3	—	—	—	—	3,06	—	—	3,06	—	3,07	3,11	3,225	—	3,190	—
n_g	1,649	1,649	1,649	1,654	1,656	1,652	1,655	1,660	1,670	1,671	1,671	1,672	1,672	1,675	1,676
n_p	1,628	1,629	1,629	1,634	1,635	1,631	1,634	1,639	1,649	1,650	1,650	1,651	1,651	1,654	1,655
$f_{общ}$, %	7,7	8,4	8,8	14,9	17,5	12,1	15,6	22,7	35,6	37,0	37,1	38,5	38,6	42,5	44,0
$Fe^{3+}/(Fe^{3+} + Al_{VI})$	1,0	1,0	0,02	0,25	0,48	1,0	0,63	0,4	—	0,65	0,19	0,33	—	0,27	—

Компонент	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
SiO2	46,20	44,98	43,75	45,43	45,25	44,70	46,16	45,26	46,81	45,00	44,84	44,84	44,32	43,61	43,88
TiO2	0,60	0,74	0,40	0,65	0,51	0,67	0,61	0,57	0,28	0,56	0,54	0,63	0,94	0,46	0,65
Al2O3	9,08	10,60	10,16	10,30	11,38	12,02	8,50	8,89	8,00	10,74	11,18	11,20	10,21	10,84	12,45
Cr2O3	0,08	—	—	—	—	—	Не обн.	0,03	—	—	—	—	—	0,02	0,07
Fe2O3	—	4,87	4,90	2,37	2,75	3,28	—	—	3,62	3,70	3,46	3,25	3,76	—	—
FeO	16,16	12,33	13,58	15,77	15,54	15,26	18,29	17,96	16,95	15,54	15,80	15,80	15,28	20,26	20,11
MnO	0,34	0,54	0,84	0,25	0,27	0,25	0,24	0,29	0,37	0,26	0,27	0,28	0,30	0,18	0,40
MgO	11,63	11,00	10,80	10,16	9,89	9,79	9,68	9,52	10,62	9,72	9,56	9,32	8,93	7,70	7,26
NiO	0,05	—	—	—	—	—	—	0,05	—	—	—	—	—	0,04	0,02
CaO	12,45	11,20	12,40	10,70	11,36	10,58	12,10	11,81	10,93	10,81	10,32	11,10	11,82	10,18	12,03
Na2O	0,76	0,96	0,90	1,20	Не обн.	1,10	1,34	1,26	0,10	1,29	1,20	1,34	1,16	1,77	1,02
K2O	0,77	0,26	0,80	0,40	0,28	0,40	0,77	0,82	0,40	0,32	0,32	0,32	0,32	0,29	1,35
F	0,01	0,36	—	0,04	Не обн.	0,02	—	—	0,08	Не обн.	Не обн.	Не обн.	0,03	—	—

H2O–	—	0,01	0,04	0,18	0,01	Не обн.	—	—	Не обн.	0,02	0,01	0,03	0,06	—	—
П. п. п.	2,15	2,18	1,80	2,43	2,29	2,40	2,02	2,15	2,28	2,40	2,40	2,25	2,35	2,70	2,17
Сумма	100,28	100,03	100,37	99,88	99,53	100,47	99,80	98,65	100,44	100,36	99,90	100,36	99,57	98,09	101,41
F2 = O	—	0,15	—	0,02	—	0,01	—	—	0,03	—	—	—	0,01	—	—
Сумма	—	99,88	—	99,86	—	100,46	—	—	100,41	—	—	—	99,56	—	—
ρ, г/см3	—	—	—	—	—	—	—	—	3,152	—	—	—	—	—	—
ng	1,676	1,678	1,680	1,681	1,681	1,682	1,682	1,682	1,682	1,682	1,682	1,682	1,684	1,688	1,689
np	1,655	1,657	1,659	1,660	1,661	1,661	1,661	1,661	1,661	1,661	1,661	1,661	1,663	1,667	1,668
fобщ, %	44,3	46,8	49,5	50,1	50,9	51,5	51,8	51,8	52,2	52,4	52,9	53,4	54,4	59,9	61,4
Fe3+/(Fe3++AlVI)	—	0,55	0,62	0,33	0,32	0,37	—	—	0,57	0,45	0,40	0,39	0,5	—	—
Компонент	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45
SiO2	44,22	45,39	46,36	45,01	43,46	43,83	42,08	43,52	43,12	43,32	43,23	40,70	41,50	40,00	41,83
TiO2	0,64	0,60	0,52	0,26	0,28	0,78	0,68	0,30	0,51	1,05	0,34	0,98	0,38	0,81	0,07
Al2O3	10,54	9,40	16,18	15,29	12,12	12,42	11,89	11,10	12,29	11,66	14,51	11,38	17,10	13,78	12,15
Cr2O3	0,02	0,02	—	—	—	—	—	—	—	—	Не обн.	—	—	—	Не обн.
Fe2O3	—	—	6,05	0,83	2,05	3,36	4,22	5,25	4,06	3,29	—	3,51	4,30	4,12	—
FeO	21,41	25,00	15,09	8,04	14,37	14,59	14,83	14,37	14,96	16,09	21,36	19,00	15,80	20,68	18,68
MnO	0,33	0,37	—	0,12	—	0,24	0,36	—	—	0,51	0,24	0,36	0,11	0,18	0,52
MgO	6,87	6,92	2,45	15,23	10,81	10,05	10,55	10,08	8,65	8,59	5,36	7,65	6,42	5,06	9,07
NiO	—	0,02	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,01
CaO	10,93	9,64	9,33	12,08	12,26	11,16	11,32	10,94	11,22	11,55	11,10	11,77	10,57	11,04	10,00
Na2O	1,29	1,23	1,20	1,50	0,96	0,90	0,94	1,30	1,36	1,28	1,51	1,30	1,00	1,40	2,57
K2O	0,95	0,41	0,80	0,20	1,02	0,30	0,22	0,27	0,75	0,44	0,55	0,30	0,40	0,60	0,28
F	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,01	0,05	—
H2O–	—	—	0,07	Не обн.	0,07	0,16	0,12	0,10	0,06	0,02	—	0,08	0,01	Не обн.	—
П. п. п.	2,38	2,52	1,66	1,88	2,20	2,66	2,35	2,35	2,68	2,14	2,25	2,76	2,45	2,72	3,05
Сумма	99,63	101,22	99,71	100,44	99,60	100,45	99,56	99,58	99,66	99,94	100,45	99,79	100,05	100,44	98,30
F2 = O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,02	—
Сумма	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100,42	—
ρ, г/см3	—	—	—	—	—	3,23	—	—	—	—	—	—	—	3,346	—
ng	1,691	1,693	1,705	1,662	1,677	1,680	1,681	1,682	1,684	1,685	1,695	1,690	1,691	1,698	1,684
np	1,670	1,672	1,683	1,641	1,656	1,659	1,660	1,661	1,663	1,664	1,674	1,669	1,670	1,677	1,663
fобщ, %	64,0	67,3	82,4	24,7	45,7	49,9	50,2	51,6	54,7	56,2	69,4	62,3	63,3	73,2	54,3
Fe3+/(Fe3++AlVI)	—	—	0,29	0,09	0,32	0,39	0,54	0,58	0,45	0,41	—	0,64	0,30	0,47	—

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
SiO_2	43,50	43,06	43,03	51,54	49,58	48,10	47,70	47,70	49,47	51,90	47,72	48,17	49,92	51,84
TiO_2	0,25	0,18	0,45	0,40	0,51	1,91	2,00	2,04	1,68	1,04	2,04	1,68	1,36	1,96
Al_2O_3	1,72	6,77	6,45	2,58	5,32	14,47	14,63	14,38	14,93	13,30	15,20	14,93	13,23	10,81
Cr_2O_3	0,30	0,14	0,29	0,12	0,14	—	—	—	—	0,02	—	—	—	—
Fe_2O_3	4,92	5,23	4,12	6,58	8,26	2,04	2,21	2,20	2,14	3,12	2,09	2,56	3,38	3,01
FeO	5,89	5,30	7,43	7,27	4,05	11,64	11,49	11,64	11,09	9,05	11,93	11,29	11,29	13,58
MnO	0,17	0,23	0,17	0,29	0,24	0,18	0,20	0,19	0,21	0,21	0,22	0,19	0,22	0,22
MgO	31,94	26,57	25,55	22,94	18,85	7,02	6,84	6,77	6,23	5,53	6,10	5,59	5,35	4,50
NiO	0,22	0,09	0,13	0,05	0,05	—	—	—	—	Сл.	—	—	—	—
CaO	2,94	5,98	6,58	5,32	11,18	8,72	8,61	8,84	7,62	9,77	9,22	8,49	8,40	6,37
Na_2O	0,24	0,35	0,90	0,17	0,68	2,70	2,91	2,70	2,40	2,08	2,20	2,49	2,42	1,88
K_2O	0,11	0,05	0,80	0,03	0,08	0,80	0,68	0,80	0,60	0,48	0,70	0,80	0,60	1,80
SO_3	—	0,05	—	0,08	0,03	—	—	—	—	—	—	—	—	< 0,1
S	0,04	Не обн.	0,11	0,25	Не обн.	0,05	0,05	0,04	0,18	0,13	0,13	0,20	Не обн.	0,82
P_2O_5	0,03	0,03	0,05	0,05	0,06	0,21	0,21	0,21	0,19	0,15	0,27	0,20	0,11	0,07
CO_2	0,20	—	0,06	—	—	—	—	—	—	0,66	—	—	—	0,11
$C_{орг}$	—	0,10	—	0,14	0,11	—	—	—	—	0,06	—	—	—	0,69
H_2O^-	0,40	—	0,13	—	—	0,13	0,14	0,13	0,11	0,16	0,04	0,04	0,01	0,29
П. п. п.	6,93	5,77	4,03	2,23	0,65	2,32	2,25	2,27	2,91	1,98	1,71	2,99	3,36	2,04
Сумма	99,80	99,92	100,28	100,05	99,80	100,29	99,92	99,91	99,76	99,64	99,57	99,62	99,65	99,99
$-\Delta S$	0,02	—	0,05	0,13	—	0,03	0,03	0,02	0,09	0,06	0,06	0,10	—	0,41
Сумма	99,78	—	100,23	99,92	—	100,26	99,89	99,89	99,67	99,58	99,51	99,52	—	99,58
$f_{общ}$, %	15,4	17,9	20,0	24,8	25,9	52,2	52,9	53,4	54,3	55,0	56,4	58,0	60,4	67,3
Петрохимические коэффициенты, по Н. П. Семененко:														
O	0,37	0,45	0,25	0,40	0,91	0,08	0,09	0,09	0,09	0,15	0,08	0,10	0,13	0,10
F	14,2	14,4	16,1	21,0	18,2	28,5	28,7	28,9	29,3	27,1	29,3	30,2	32,6	40,6
A	1,7	6,9	6,5	3,0	5,9	21,5	21,9	21,4	23,7	21,5	22,7	23,4	21,2	19,0
M	78,8	67,7	65,3	65,1	53,2	26,4	26,0	25,6	25,0	22,6	23,0	22,2	21,7	20,1
C	5,3	11,0	12,1	10,9	22,7	23,6	23,4	24,1	22,0	28,8	25,0	24,2	24,5	20,3
FM	93,0	82,1	81,4	86,1	71,4	54,9	54,7	54,5	54,3	49,7	52,3	52,4	54,3	60,7

Номер образца	Формула	*a*, нм	*b*, нм	*c*, нм	β,°	*V*, нм^3
1	$CaTh(PO_4)_2$	0,6704 (1)	0,6916 (3)	0,6416 (1)	103,8 (1)	0,2889 (1)
2	$Ca_{0,7}Sr_{0,3}Th_{1,0}(PO_4)_2$	0,6709 (3)	0,6921(4)	0,6415 (2)	103,9 (1)	0,2892 (1)
3	$Ca_{0,5}Sr_{0,5}Th_{1,0}(PO_4)_2$	0,6741 (4)	0,6941 (7)	0,6424 (3)	104,0 (1)	0,2917 (1)
4	$Ca_{0,3}Sr_{0,7}Th_{1,0}(PO_4)_2$	0,6740 (1)	0,6962 (2)	0,6454 (1)	104,0 (1)	0,2939 (2)
5	$Ca_{0,5}Th_{0,5}La_{1,0}(PO_4)_2$	0,6769 (2)	0,6995 (3)	0,6464 (1)	103,6 (1)	0,2975 (1)
6	$Ca_{0,25}Sr_{0,25}Th_{0,5}La_{1,0}(PO_4)_2$	0,6779 (4)	0,7007 (2)	0,6475 (1)	103,5 (1)	0,2990 (1)
7	$CdTh(PO_4)_2$	0,6676 (1)	0,6877 (2)	0,6388 (1)	104,2 (1)	0,2843 (1)
8	$Ca_{0,5}Th_{0,5}La_{0,16}Ce_{0,17}Nd_{0,49}Sm_{0,18}(PO_4)_2$	0,6733 (1)	0,6943 (2)	0,6426 (1)	103,7 (1)	0,2918 (1)
9	$Ca_{0,5}Th_{0,5}La_{0,16}Gd_{0,17}Nd_{0,49}Sm_{0,18}(PO_4)_2$	0,6721 (1)	0,6930 (2)	0,6418 (1)	103,9 (1)	0,2903 (1)

стр73

Номер образца	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	H_2O	Σ	Белизна
1	47,47	0,64	32,58	2,24	0,46	0,16	1,32	0,62	9,89	0,03	4,84	100,3	68
5	47,96	0,64	32,67	1,59	0,30	0,07	1,28	0,57	9,79	0,02	4,90	99,82	92

Номер образца	*t*, сут	a_0,	b_0,	c_0,	α,°	β,°	γ,°
1	0	5,204 ± 0,003	9,030 ± 0,004	20,040 ± 0,008	90	95,80 ± 0,04	90
2	10	5,209 ± 0,003	9,027 ± 0,004	20,032 ± 0,008	90	95,81 ± 0,04	90
3	15	5,206 ± 0,003	9,028 ± 0,004	20,051 ± 0,008	90	95,82 ± 0,04	90
4	20	5,204 ± 0,003	9,019 ± 0,004	20,039 ± 0,008	90	95,79 ± 0,04	90
5	30	5,208 ± 0,003	9,017 ± 0,004	20,050 ± 0,008	90	97,79 ± 0,04	90

Номер образца	$Fe_{общ}$, отн. ед.	Fe^{3+}/Fe^{2+}	Содержание Fe, %			Fe^{2+}(*M*1)			Fe^{2+}(*M*2)			Fe^{3+}(*M*1)		
			Fe^{2+}(M1)	Fe^{2+}(M2)	Fe^{3+}(M1)	Δ	δ	Γ	Δ	δ	Γ	Δ	δ	Γ
1	2,70	0,79	30,8	25,2	44,0	3,00	1,14	0,36	2,17	1,12	0,47	0,76	0,33	0,88
2	2,65	0,73	30,6	25,2	44,2	3,02	1,15	0,38	2,14	1,14	0,43	0,74	0,32	0,85
3	2,57	0,75	32,3	23,2	43,2	2,99	1,13	0,38	2,09	1,12	0,44	0,74	0,32	0,89
4	2,38	0,72	36,2	21,4	42,0	3,01	1,15	0,36	2,10	1,13	0,43	0,73	0,32	0,85
5	2,29	0,69	38,7	20,4	40,9	3,01	1,14	0,38	2,06	1,12	0,39	0,73	0,33	0,85

стр79

Фракция циркона, мм	Ppm		Изотопные отношения					Возраст, млн лет			Th/U
	U	Pb	$^{206}Pb/^{204}Pb$	$^{206}Pb/^{207}Pb$	$^{206}Pb/^{208}Pb$	$^{206}Pb_r/^{238}U$	$^{207}Pb_r/^{235}U$	$^{206}Pb_r/^{238}U$	$^{207}Pb_r/^{235}U$	$^{207}Pb/^{206}Pb$	
Проба 2128, габбро, Еленовский массив (Еленовский карьер)											
Не разделен	28,2	19,7	7770	4,7222	4,1790	0,56033	12,260	2868	2892	2909	3,71
Проба 2000, салтычанский ортитовый гранит (карьер на вершине Могила Салтычья)											
Не разделен	168	71	1641	7,4286	4,2884	0,35434	6,1893	1955	2003	2052	0,84
0,07–0,1	184	77	1588	7,3971	4,5263	0,354996	6,2151	1958	2007	2057	0,73
< 0,04	197	86	1443	7,3197	4,0101	0,36288	6,3839	1996	2030	2065	0,76

стр95

Номер анализа	Fe	S	Co	Ni	As	Cu	Ag	Au	Bi	Te	Sb	Zn	Pb	*Сумма*
1	59,81	39,83	0,05	0,27	0	0	0	0	0	0	0	0	0	99,96
2	61,25	38,41	0,07	0,13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	99,90
3	58,38	40,20	0,05	0,16	1,13	0	0	0	0	0	0	0	0	99,92
4	60,26	39,30	0,13	0,55	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100,24
5	60,09	39,12	0,58	0,45	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100,24
6	60,88	38,58	0,11	0,26	0	0	0	0	0	0	0	0	0	99,83
7	60,98	38,54	0,13	0,23	0	0	0	0,04	0	0	0	0	0	99,92
8	57,24	40,51	0,01	0,1	0,005	0,02	0,01	0,04	0	0	0	0	0	97,95
9	59,25	40,29	0,07	0,15	0	0	0,01	0,12	0	0	0	0	0	99,89
10	60,62	39,13	0,09	0,17	0	0	0	0,040	0	0	0	0	0	100,05
11	59,00	39,93	0	0,26	0,08	0,02	0,06	0,15	0	0	0	0	0	99,50
12	60,26	39,26	0,04	0,25	0,31	0	0,04	0,10	0	0	0	0,01	0	100,27
13	60,53	38,98	0,04	0,23	0	—	—	—	—	—	—	—	—	99,78
14	59,45	40,21	0,12	0,22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100,00
15	46,64	53,11	0,03	0,13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	99,91
16	43,73	53,39	2,85	0,06	0	—	—	—	—	—	—	—	—	100,02
17	44,63	53,35	1,76	0,23	0	—	—	—	—	—	—	—	—	99,96
18	44,01	53,34	2,29	0,08	0	—	—	—	—	—	—	—	—	99,71
19	28,75	0,08	0,03	0,01	0,04	0,03	0	0,08	0	0,01	0,01	0,03	0	29,07
20	31,58	34,66	0,02	0,02	0	33,66	0	0	0	0	0	0	0	99,94
21	31,59	33,63	0	0,01	0	34,73	0,02	0	0	0	0,02	0	0	100,00
22	30,87	34,14	0,05	0,04	0,03	35,24	0	0	0	0	0	0	0	100,37
23	30,24	34,83	0,02	0,03	0	34,79	0	0	0	0	0	0	0	99,91
24	32,39	17,26	2,87	1,69	45,69	0,05	0,01	0	0	0,003	0,002	0,04	0	100,00
25	33,19	16,68	1,98	1,28	46,72	0	0	0,14	0	0,01	0	0	0	100,00
26	32,02	18,72	2,70	0,86	45,71	0	0	0	0	0	0	0	0	100,01
27	33,75	18,54	—	—	47,76	—	0	—	—	—	0	—	—	100,00
28	33,72	16,77	—	—	49,51	—	—	0	—	—	0	—	—	100,00
29	33,63	16,61	—	—	49,76	—	—	0	—	—	0	—	—	100,00
30	0,20	12,61	0	0	0	0,05	0,07	0	0,92	0,03	0	0,12	86,13	100,13
31	0	12,70	0	0	0	0,01	0,10	0	0,53	0	0	0	86,13	99,45
32	0,02	12,57	0,01	0	0,10	0,02	0,33	1,21	0	0,09	0,08	0	85,77	100,20
33	0,03	12,91	0,02	0	0	0,03	0,45	0	0,04	0,04	0	0,02	86,44	99,98
34	—	12,39	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	87,61	100,00
35	—	13,01	—	—	—	—	—	—	1,36	0	—	—	85,63	99,46
36	—	13,16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	86,84	100,00

стр104

37	—	0	—	—	—	—	0	0	99,00	0	0	—	0	99,00
38	—	0	—	—	—	—	0	0	98,80	0	0	—	0	98,80
39	0,69	16,03	0	0	0	0,13	0,04	0	82,84	0	0,28	0	0	100,00
40	1,07	17,21	0	0,01	0	0,04	0,05	0	81,41	0,08	0	0	0,13	100,00
41	0	0	0	0,01	0	0	25,40	73,94	0,54	0,03	0	0,08	0	100,00
42	0,02	0	0	0	0	0,08	7,51	91,94	0,32	0,11	0,02	0	0	100,00
43	0,15	0	0	0	0	0,07	6,48	93,21	0,30	0,02	0	0	0	100,23
44	—	—	—	—	—	—	26,17	73,77	0,06	—	—	—	—	100,00
45	0	0	0	0	0	0,02	26,72	70,46	1,03	0,11	0	0	0,12	98,46
46	—	—	—	—	—	0,02	8,31	91,67	0	—	—	—	—	100,00
47	0	0	0	0	0	0,09	2,46	96,45	0	0	0	0	0	99,00
48	0,38	0,08	0	0	0	0,09	2,49	96,00	0,004	0,17	0	0	0	99,21
49	0,02	0,04	0	0	0	0,17	2,89	96,64	0	0,04	0	0,04	0	99,84
50	—	—	—	—	—	0,60	2,77	96,27	0	—	—	—	—	99,63
51	—	—	—	—	—	0,49	2,46	96,85	0	—	—	—	—	99,79
52	—	—	—	—	—	0,69	2,78	96,31	0	—	—	—	—	99,78
53	—	—	—	—	—	0,19	2,68	96,31	0	—	—	—	—	99,17
54	0	0	0,01	0,02	0	0,03	0	0,35	69,59	28,49	0,32	0,04	1,15	100,00
55	0,76	0,04	0,02	0,06	0	0	0,04	0,12	68,80	29,36	0,20	0	0,60	100,00
56	0,16	1,00	0	0,03	0	0	0,02	0,31	65,30	26,29	0,09	0,05	6,75	100,00
57	—	—	—	—	—	—	—	—	72,55	27,07	0,38	—	—	100,00
58	—	—	—	—	—	—	—	—	68,54	31,22	0,24	—	—	
59	—	—	—	—	—	—	—	—	53,79	29,35	0,22	—	16,64	100,00
60	—	0	—	—	—	—	0,11	—	63,42	34,90	—	—	1,57	100,00
61	—	0	—	—	—	—	0,23	—	63,22	34,51	—	—	2,04	100,00
62	—	1,36	—	—	—	—	0	—	77,21	21,37	—	—	0,06	100,00

Алмазоносный район	Кимберлитовое поле	Возраст отложений	Класс крупности, мм	Количество изученных кристаллов	Степень сохранности					
					Целые	Повреж-денные	Обломан-ные	Расколо-тые	Обломки	Осколки
Среднемархинский	Накынское	*Pz*	–1… +0,5	8248*	19,4	1,8	10,6	5,9	33,3	29,0
			–0,5… +0,2	1183*	12,8	1,7	7,1	4,6	30,9	42,9
Далдыно-Алакитский	Алакит-Мархинское	*Pz*	–1… +0,5	8123*	32,6	5,3	20,0	6,3	21,1	14,7
			–1… +0,5	234	40,2	3,4	21,8	4,3	25,6	4,7
			–0,5… +0,2	411	72,4	1,2	13,2	1,5	5,4	6,3
	Далдынское	*Pz*	–1… +0,5	851*	30,1	3,8	24,4	6,8	18,8	16,1
			–0,5… +0,2	324*	40,8	4,3	8,0	5,6	18,4	22,9
			–1… +0,5	550	48,2	6,0	13,3	3,6	17,3	11,6
			–0,5… +0,2	22	31,8	4,5	22,7	—	36,4	4,6
Верхнемунский	Верхнемунское	*Pz*	–1… +0,5	2449	43,5	3,8	21,6	4,4	20,3	6,4
Приленский	Верхнемоторчунское	*Pz*	–1… +0,5	39	74,4	7,7	5,1	2,6	10,2	—
Нижнеоленекский	Куойкское	*Mz* (I_3)	–1… +0,5	67	6,0	—	24,3	1,0	49,2	19,5
Среднеоленекский	Омонос-Укукитское	*Mz* (*P-T*)	–1… +0,5	534	53,6	4,3	13,6	8,0	14,2	6,0
			–0,5… +0,2	470	76,4	1,5	4,9	6,4	7,6	3,2
	Чомурдахское	*Mz* (*P-T*)	–1… +0,5	30	50,0	3,3	6,7	13,3	26,7	—
Анабарский	Куранахское	*Mz* (*P-T*)	–1… +0,5	1704	28,1	2,2	24,2	5,6	27,3	12,6
			–0,5… +0,2	45	37,8	—	26,7	2,2	24,4	8,9
	Усть-Маятское	*Mz* (*P-T*)	–0,5… +0,2	17	17,6	17,6	23,7	5,9	17,6	17,6

стр.35

Алмазоносный район	Кимберлитовое поле	Класс	крупно-сти, мм	Габитусные типы и разновидности														Б/т
				I							II	III	IV	V, VI	VII	VIII	IX	
				О	П	Р	$Д_1$	$Д_2$	К	Я								
Среднемархинский	Накынское	–1...	+0,5*	18,7	16,0	26,4	0,4	0,4	0,2	—	—	—	6,2	—	—	1,0	—	30,7
		–0,5...	+0,2*	15,1	10,7	20,7	0,2	0,5	0,1	—	—	—	7,1	—	0,4	1,2	—	44,0
Далдыно-Алакитский	Алакит-Мархинское	–1...	+0,5*	23,9	16,9	24,8	2,7	2,9	0,8	1,8	0,7	0,4	2,3	—	—	7,4	0,5	14,9
		–1...	+0,5	25,2	9,0	21,8	10,2	20,51	1,6	4,3	—	0,4	—	—	—	2,5	0,8	3,7
		–0,5...	+0,2	52,1	0,4	12,2	2,2	3,8	1,3	1,7	—	0,2	0,4	—	—	1,7	—	14,
	Далдынское	–1...	+0,5*	24,6	14,8	32,1	—	—9,0	—	0,1	1,1	0,8	6,7	—	—	9,5	0,1	1,2
		–0,5...	+0,2*	23,1	9,0	25,3	8,3	4,6	1,9	—	2,5	0,3	0,6	—	—	2,2	—	22,2
		–1...	+0,5	27,3	8,4	8,5	0,5	24,2	0,7	5,4	—	0,2	—	—	—	2,9	0,4	21,5
		–0,5...	+0,2	9,0	4,5	36,5	—	41,0	4,5	—	—	—	—	—	—	—	—	4,5
Верхнемунский Приленский	Верхнемунское	–1...	+0,5	19,6	13,4	6,3	10,0	29,5	0,8	5,1	0,3	0,9	1,0	—	—	6,6	—	6,5
	Верхнемотор-чунское	–1...	+0,5	56,4	7,7	2,6	7,7	20,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Нижнеоленекский	Куойкское	–1...	+0,5	3,0	13,4	—	—	64,1	1,5	—	1,5	—	—	—	—	—	—	16,5
Среднеоленекский	Омонос-Укукитское	–1...	+0,5	39,9	17,8	8,8	9,2	10,1	1,5	3,6	—	—	0,4	—	—	3,0	—	5,1
		–0,5...	+0,2	55,5	20,0	7,7	4,9	3,4	—	0,8	—	—	—	—	—	4,7	—	3,0
	Чомурдахское	–1...	+0,5	90,1	3,3	3,3	—	—	—	3,3	—	—	—	—	—	—	—	—
Анабарский	Куранахское	–1...	+0,5	14,2	11,9	25,3	19,4	13,5	2,4	2,4	0,5	—	0,1	—	—	2,3	—	8,0
		–0,5...	+0,2	37,8	8,9	17,8	6,7	6,7	—	—	—	—	—	—	—	4,4	—	17,7
	Усть-Маятское	–0,5...	+0,2	11,8	17,6	—	—	17,6	11,8	11,8	—	11,8	—	—	—	—	—	17,6

стр.36

Алмазоносный район	Кимберлитовое поле	Класс крупности, мм	Окрашенные кристаллы	Окраска											
				Желто-оранжевая	Соломенно-желтая	Желтая	Желто-зеленая	Зеленая	Зеленовато-голубая	Лилово-коричневая	Дымчато-коричневая	Серая	Черная	Молочно-белая
Среднемархинский	Накынское	–1... +0,5*	19,7	0,2	0,3	2,9	2,1	0,2	0,1	8,9	1,9	2,0	0,2	0,9
		–0,5... +0,2*	19,3	0,2	0,3	4,0	2,0	—	—	6,8	2,2	2,4	—	1,4
Далдыно-Алакитский	Алакит-Мархинское	–1... +0,5*	30,8	0,2	0,5	1,3	0,8	0,4	0,5	13,0	7,7	5,3	1,0	0,1
		–1... +0,5	44,7	4,6	1,2	—	—	—	—	32,6	—	4,6	1,7	—
		–0,5... +0,2	16,5	—	0,5	—	0,2	—	0,5	12,4	—	2,7	0,2	—
	Далдынское	–1... +0,5*	36,8	0,1	0,3	0,1	0,2	0,1	0,1	26,8	—	7,2	1,9	—
		–1... +0,5	16,2	—	1,8	—	—	—	0,2	0,4	13,4	0,2	0,2	
		–0,5... +0,2	13,6	—	—	—	—	—	—	13,6	—	—	—	—
Верхнемунский	Верхнемунское	–1... +0,5	19,1	—	0,4	2,0	4,6	—	—	2,4	3,8	3,5	2,2	0,2
Приленский	Верхнемоторчунское	–1... +0,5	5,1	—	—	—	—	—	—	—	—	5,1	—	—
Нижнеоленекский	Куойкское	–1... +0,5	4,5	—	—	3,0	—	—	—	—	—	1,5	—	—
Среднеоленекский	Омонос-Укукитское	–1... +0,5	14,6	—	0,2	—	—	—	—	4,3		6,0	3,7	0,4
		–0,5... +0,2	4,2	—	—	—	—	—	—	0,8	—	2,8	0,6	—
	Чомурдахское	–1... +0,5	9,9	—	—	—	—	—	—	—	—	3,3	—	6,6
Анабарский	Куранахское	–1... +0,5	9,0	0,1	0,1	0,5	0,1	0,1	—	5,3	—	2,2	0,6	—
		–0,5... +0,2	11,1	—	—	—	—	—	—	4,4	—	6,7	—	—
	Усть-Маятское	–0,5... +0,2	11,3	—	—	—	—	—	—	5,6	—	5,7	—	—

Алмазоносный район	Кимберлитовое поле	Класс крупности, мм	Кристаллы с включениями	Твердые включения									
				Графит	Графит, сульфиды	Сульфиды	Оливин	Оливин, хромит	Хромит	Пироп	Гранат оранжевый	Омфацит	Рутил
Среднемархинский	Накынское	–1... +0,5*	22,9	4,9	16,0	1,2	0,2	0,1	0,3	—	0,1	0,1	—
		–0,5... +0,2*	19,5	4,5	1,4	0,4	—	—	0,1	—	0,1	—	—
Далдыно-Алакитский	Алакит-Мархинское	–1... +0,5*	37,9	31,4	3,5	0,5	1,4	0,1	0,6	0,1	0,1	0,1	0,1
		–1... +0,5	48,2	31,4	14,5	—	2,3	—	—	—	—	—	—
		–0,5... +0,2	35,7	24,3	10,2	—	1,2	—	—	—	—	—	—
		–1... +0,5*	52,0	5,5	44,2	—	1,4	—	0,5	—	—	0,4	—
		–0,5... +0,2*	35,5	35,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Далдынское	–1... +0,5	35,3	33,3	1,0	—	1,0	—	—	—	—	—	—
		–0,5... +0,2	—										
Верхнемунский	Верхнемунское	–1... +0,5	57,3	46,6	9,7	0,2	0,3	—	0,4	0,1	—	—	—
Приленский	Верхнемоторчунское	–1... +0,5	46,1	33,3	—	—	12,8	—	—	—	—	—	—
Нижнеоленекский	Куойкское	–1... +0,5	29,9	25,4	—	—	—	—	—	—	—	4,5	—
Среднеоленекский	Омонос-Укукитское	–1... +0,5	58,8	22,3	20,0	13,1	0,4	0,2	2,4	—	0,2	0,2	—
		–0,5... +0,2	40,3	8,7	17,2	14,2	—		0,2	—	—	—	—
	Чомурдахское	–1... +0,5	79,9	3,3	10,0	63,3	—	—	—	—	3,3	—	—
Анабарский	Куранахское	–1... +0,5	24,6	21,3	3,0	0,1	—	0,1	0,1	—	—	—	—
		–0,5... +0,2	20,0	17,8	—	—	—	—	2,2	—	—	—	—
	Усть-Маятское	–0,5... +0,2	58,8	47,0	11,8	—	—	—	—	—	—	—	—

Алмазоносный район	Кимберлитовое поле	Класс крупности, мм	Цвет фотолюминесценции							
			Оранжевый	Желтый	Желто-зеленый	Сине-голубой	Розово-сиреневый	Фиолетовый	Не определенный	Не светится
Среднемархинский	Накынское	–1... +0,5*	1,2	4,9	19,2	17,0	52,5	2,2	0,7	2,3
		–0,5... +0,2*	1,3	5,2	21,2	19,7	45,0	2,3	1,8	3,5
Далдыно-Алакитский	Алакит-Мархинское	–1... +0,5*	6,5	7,9	14,8	35,3	18,9	0,5	9,4	6,7
		–1... +0,5	9,9	3,5	14,5	34,3	15,7	0,6	7,6	13,7
		0,5... +0,2	2,9	4,1	21,6	11,7	8,2	0,2	8,2	43,1
	Далдынское	–1... +0,5*	4,9	13,5	3,8	24,7	18,2	27,9	5,5	1,5
		–0,5... +0,2*	9,2	4,9	4,9	31,8	1,6	—	30,9	16,7
		–1... +0,5	1,0	5,6	8,9	39,8	11,8	1,0	13,8	18,1
		–0,5... +0,2	4,5	18,1	45,4	4,5	18,1	—	—	9,4
Верхнемунский	Верхнемунское	–1... +0,5	5,6	3,6	21,4	19,3	26,0	0,8	10,0	13,3
Приленский	Верхнемоторчунское	–1... +0,5	30,8	5,1	23,1	7,7	—	—	20,5	12,8
Нижнеоленекский	Куойкское	–1... +0,5	—	25,3	12,0	28,3	29,8	3,0	1,6	—
Среднеоленекский	Омонос-Укукитское	–1... +0,5	1,7	4,7	6,5	44,6	20,4	2,0	8,0	12,1
		–0,5... +0,2	—	1,3	3,6	55,9	17,6	2,8	—	18,7
Среднеоленекский	Чомурдахское	–1... +0,5	—	—	—	73,3	20,0	—	—	6,7
Анабарский	Куранахское	–1... +0,5	0,5	4,5	13,0	8,7	38,0	3,2	7,1	25,0
		–0,5... +0,2	—	11,1	11,1	15,6	20,0	4,4	33,3	4,5
	Усть-Маятское	–0,5... +0,2	5,9	17,6	29,5	5,9	5,9	—	12,7	22,5

Алмазоносный район	Россыпное поле	Возраст отложений	Класс крупности, мм	Количество изученных кристаллов	Степень сохранности					
					Целые	Повреж-денные	Обло-манные	Раско-лотые	Обломки	Осколки
Малоботуобинский		*Mz*, редко Pz_3 и *Q*	–1... +0,5	1440	22,1	1,2	15,7	2,1	27,7	31,3
	Муно-Тюнгское	*Q*	–1... +0,5	145	53,4	1,2	11,9	4,9	18,8	9,8
Приленский	Верхнеприленское	*Q*	–1... +0,5	21	80,9	—	9,5	4,8	—	4,8
	Молодо-Далдынское	*Q*	–1... +0,5	1293	37,1	11,5	12,2	6,4	22,2	10,6
	Кютюнгдинское	C_1	–1... +0,5	11	—	—	9,1	18,2	45,5	27,2
	Нижнеприленское	T_3	–1... +0,5	476	29,2	7,1	13,2	16,0	26,7	7,8
Приморский	Кряж Прончищева	T_3	–1... +0,5	74	16,2	1,3	32,4	6,8	32,4	10,9
Нижнеоленекский		*Q*	–1... +0,5	55	24,1	9,3	13,0	18,5	27,8	7,3
Среднеоленекский		*Q*	–1... +0,5	14	28,6	7,1	21,4	14,3	21,4	7,2
Анабарский	Эбеляхское: нижнее и	*Q*	–1... +0,5	2177	33,7	6,2	10,6	9,5	29,5	10,5
	верхнее	N_2-Q_1	–1... +0,5	1730	34,7	6,0	12,2	11,7	26,9	8,5

Алмазоносный район	Россыпное поле	Габитусные типы и разновидности																Б/т
		I							II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	XI	
		О	П	Р	$Д_1$	$Д_2$	К	Я										
Малоботуобинский		32,6	15,8	14,3	0,7	0,3	0,9	0,1	—	—	0,3	—	—	—	1,4	—	—	33,6
	Муно-Тюнгское	24,1	4,8	9,6	22,8	17,2	1,4	1,4	0,7	—	—	3,4	—	2,1	1,4	—	—	11,1
Приленский	Верхнеприленское	9,5	14,3	4,8	42,7	9,5	—	4,8	4,8	—	4,8	—	—	—	—	—	—	4,8
	Молодо-Далдынское	14,5	11,9	12,2	21,1	21,0	1,8	2,9	1,2	0,6	0,4	0,5	0,2	1,2	0,2	—	—	10,3
	Кютюнгдинское	9,1	9,1	36,4	—	—	—	—	—	—	9,1	—	—	—	—	—	—	36,4
	Нижнеприленское	5,9	6,3	2,5	27,5	19,3	4,0	—	3,7	0,4	1,3	3,8	—	17,6	—	—	—	7,7
Приморский	Кряж Прончищева	6,8	9,5	2,7	20,3	40,5	—	—	1,3	—	—	—	—	8,1	—	—	—	10,8
Нижнеоленекский		7,3	3,6	7,3	16,4	25,5	—	1,8	3,6	—	—	1,8	—	5,4	—	—	20,0	7,3
Среднеоленекский		21,3	—	21,3	28,6	—	7,1	—	—	—	—	—	—	14,2	—	—	—	7,5
Анабарский	Эбеляхское: нижнее и	9,8	5,6	4,3	18,4	26,7	2,0	2,2	1,7	0,2	0,5	4,6	—	7,2	0,2	0,2	4,7	11,7
	верхнее	7,4	6,6	4,5	17,7	39,8	1,7	4,4	1,5	—	0,1	1,2	2,1	6,5	—	—	0,2	6,3

Алмазоносный район	Россыпное поле	Окрашенные кристаллы	Окраска										
			Желто-оранжевая	Соломенно-желтая	Желтая	Желто-зеленая	Зеленая	Зеленоголубая	Лилово-коричневая	Дымчато-коричневая	Серая	Черная	Молочно-белая
Малоботуобинский		13,1	0,2	—	0,1	—	—	2,0	9,4	—	1,1	0,1	0,2
	Муно-Тюнгское	15,2	—	—	0,7	—	—	—	14,5	—	—	—	—
Приленский	Верхнеприленское	6,7	—	—	—	—	—	—	6,7	—	—	—	—
	Молодо-Далдынское	19,7	0,1	0,9	1,5	0,5	1,4	0,1	13,5	—	1,4	0,3	—
	Кютюнгдинское	18,2	—	—	9,1	—	—	—	9,1	—	—	—	—
	Нижнеприленское	15,8	1,0	—	2,1	1,0	0,2	0,4	7,1	—	4,0	—	—
Приморский	Кряж Прончищева	17,5	—	1,3	—	1,3	—	—	13,6	—	1,3	—	—
Нижнеоленекский		36,8	—	3,7	1,8	—	7,4	1,8	14,8	—	5,5	1,8	—
Среднеоленекский		28,4	—	7,1	7,1	—	—	—	7,1	—	7,1	—	—
Анабарский	Эбеляхское: нижнее и	17,9	0,7	0,7	4,2	0,5	0,5	—	5,5	—	3,7	0,9	1,2
	верхнее	8,2	0,1	0,4	1,1	0,2	0,3	0,1	4,8	—	1,2	—	—

стр42

Алмазоносный район	Россыпное поле	Кристаллы с включениями	Твердые включения									
			Графит	Графит, сульфид	Сульфид	Оливин	Оливин, хромит	Хромит	Пироп	Хром-диопсид	Гранат оранжевый	Омфацит
Малоботуобинский		12,4	1,6	9,6	0,8	0,1	—	0,3	—	—	—	—
	Муно-Тюнгское	31,7	4,8	26,9	—	—	—	—	—	—	—	—
Приленский	Верхнеприленское	23,8	14,3	9,5	—	—	—	—	—	—	—	—
	Молодо-Далдынское	39,8	35,3	—	0,2	3,1	0,3	—	0,3	0,1	0,3	0,2
	Кютюнгдинское	18,2	18,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Нижнеприленское	33,6	30,9	1,9	0,4	—	—	0,4	—	—	—	—
Приморский	Кряж Прончищева	32,4	20,2	12,2	—	—	—	—	—	—	—	—
Нижнеоленекский		23,6	21,8	1,8	—	—	—	—	—	—	—	—
Среднеоленекский		14,2	7,1	7,1	—	—	—	—	—	—	—	—
Анабарский	Эбеляхское: нижнее и	33,3	25,6	0,4	5,0	0,5	—	—	0,1	0,1	0,1	1,5
	верхнее	35,2	26,7	—	7,9	0,3	0,1	—	0,1	—	—	0,1

стр43

Алмазоносный район	Россыпное поле	Цвет фотолюминесценции							
		Оранжевый	Желтый	Желто-зеленый	Сине-голубой	Розово-сиреневый	Фиолетовый	Неопреде-ленный	Не светится
Малоботуобин-		2,3	8,6	13,3	19,4	49,8	3,3	2,3	1,0
ский	Муно-Тюнгское	—	6,9	23,4	11,0	57,9	—	—	0,8
Приленский	Верхнеприленское	—	9,5	19,0	28,6	28,6	—	14,3	—
	Молодо-Далдынское	1,2	7,3	10,4	37,4	21,2	2,6	10,7	9,2
	Кютюнгдинское	—	9,1	—	36,3	27,3	18,2	9,1	—
	Нижнеприленское	1,3	7,6	5,9	26,7	38,2	13,2	2,9	4,2
Приморский	Кряж Прончищева	—	—	10,8	41,9	23,0	10,8	5,4	8,1
Нижнеоленекский		5,4	9,1	7,3	32,7	14,5	1,8	7,3	21,9
Среднеоленекский		—	11,1	—	22,2	22,2	11,1	33,4	—
Анабарский	Эбеляхское:	3,6	7,9	4,3	34,7	15,8	10,1	8,4	15,2
	нижнее и верхнее	0,8	8,3	4,4	44,4	19,1	7,4	4,8	10,8

стр44

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO_2	55,12	55,68	58,79	54,44	53,50	53,08	52,93	51,14	50,74	50,88	50,74	50,37
TiO_2	0,12	0,03	0,08	0,18	0,10	0,12	0,78	0,10	0,08	0,02	0,05	0,06
Al_2O_3	2,79	1,26	0,10	2,94	2,67	4,87	3,18	4,56	3,02	1,38	1,40	1,51
Cr_2O_3	—	—	0,05	0,16	—	0,67	Не обн.	0,28	—	0,02	Не обн.	0,01
Fe_2O_3	1,08	Не обн.	—	0,59	0,45	—	—	—	—	—	—	—
FeO	1,72	3,17	3,84	5,18	6,49	10,32	11,77	12,49	24,35	30,21	31,24	31,35
MnO	0,03	0,09	0,17	0,19	0,14	0,18	0,27	0,38	0,19	0,30	0,37	0,31
MgO	22,72	24,64	22,64	21,80	22,38	15,59	15,80	14,13	7,91	4,83	4,92	4,81
NiO	—	—	0,08	—	—	0,14	—	0,07	Не обн.	0,04	Не обн.	0,02
CaO	12,46	11,67	11,75	11,22	11,48	10,86	12,82	12,22	10,02	10,32	11,11	10,87
Na_2O	0,25	0,08	0,04	0,50	0,56	0,70	0,24	0,37	0,46	0,28	0,35	0,24
K_2O	0,10	Сл.	Не обн.	0,05	Не обн.	0,07	0,03	0,09	0,09	0,07	0,08	0,07
ZnO	—	—	—	—	—	0,08	—	0,02	0,08	0,07	Не обн.	Не обн.
H_2O^-	0,40	0,08	—	0,16	0,20	—	—	—	—	—	—	—
П. п. п.	2,79	2,95	2,92	2,74	1,76	2,59	2,25	2,24	2,87	1,93	1,96	1,94
Сумма	99,58	99,65	100,46	100,15	99,73	99,27	100,07	98,09	99,81	100,35	102,22	101,56
ρ, г/см^3	2,94	—	—	3,07	2,994	—	—	—	—	—	—	—
n_g	1,630	1,631	1,633	1,635	1,637	1,648	1,651	1,654	1,679	1,692	1,692	1,692
n_p	1,607	1,608	1,610	1,612	1,614	1,625	1,628	1,631	1,657	1,669	1,670	1,670
$f_{общ}$, %	6,3	6,9	9,0	13,2	15,0	27,4	29,9	33,9	63,5	78,0	78,2	78,7

стр50

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
SiO_2	53,17	52,26	51,59	51,37	49,96	51,41	49,43	49,74	47,42	48,37	50,56	51,00	49,29
TiO_2	0,28	0,11	0,03	Не обн.	Не обн.	Не обн.	0,02	0,02	0,12	0,02	Не обн.	0,07	Сл.
Al_2O_3	1,70	3,04	0,36	0,41	0,27	0,18	2,78	2,29	1,96	2,09	0,10	0,19	0,40
Fe_2O_3	3,85	1,04	—	—	—	—	0,19	0,23	2,06	1,00	—	—	1,09
FeO	17,57	23,62	29,17	35,59	36,96	36,56	35,92	37,23	37,35	36,49	42,50	42,62	41,76
MnO	0,25	0,18	0,81	0,66	0,70	0,62	0,78	0,95	0,78	0,56	0,80	0,78	0,73
MgO	20,08	16,55	12,94	8,62	8,35	7,98	7,06	6,59	5,36	4,92	4,82	4,42	4,02
Na_2O	0,25	0,26	Не обн.	0,04	0,02	0,01	0,40	0,06	0,05	0,10	0,01	Не обн.	0,10
K_2O	Не обн.	Сл.	0,03	Не обн.	Не обн.	Не обн.	0,10	0,10	Не обн.	Не обн.	0,01	0,02	0,10
H_2O^-	0,12	0,04	—	—	—	—	Не обн.	Не обн.	" "	" "	—	—	0,04
П. п. п.	1,98	3,06	1,94	1,84	2,36	1,92	1,50	1,83	2,50	2,40	1,90	1,76	1,38
Сумма	100,50	100,27	97,53	99,54	99,00	99,47	100,47	100,28	100,30	100,23	101,57	101,68	99,85
ρ, г/см^3	3,206	—	—	—	—	—	3,368	3,515	—	—	—	—	—
n_g	1,669	1,676	1,685	1,697	1,698	1,698	1,700	1,702	1,705	1,706	1,708	1,709	1,710
n_p	1,644	1,649	1,656	1,665	1,666	1,666	1,667	1,669	1,671	1,672	1,673	1,674	1,674
$f_{общ}$, %	37,3	45,6	56,5	70,2	71,7	72,3	74,5	76,6	80,7	81,2	83,4	84,7	85,9

Кристаллохимические формулы:

1. $(Na_{0,07}Ca_{0,18}Mg_{1,82})_{2,07}(Mg_{2,48}Fe^{2+}_{2,11}Fe^{3+}_{0,38}Mn_{0,03})_{5,0}(Si_{7,635}Al_{0,295}Ti_{0,035}Fe^{3+}_{0,035})_{8,0}O_{22}(OH_{1,90}O_{0,10})_{2,0}$;
2. $(Na_{0,075}Ca_{0,02}Mg_{1,61})_{1,705}(Mg_{1,95}Fe^{2+}_{2,85}Fe^{3+}_{0,11}Al_{0,055}Mn_{0,025}Ti_{0,01})_{5,0}(Si_{7,545}Al_{0,455})_{8,0}(O_{21,05}OH_{0,95})_{22,0}(OH)_{2,0}$;
3. $(K_{0,005}Ca_{0,09}Fe^{2+}_{1,895})_{1,99}(Mg_{2,98}Fe^{2+}_{1,875}Mn_{0,105}Al_{0,04})_{5,0}(Si_{7,975}Al_{0,025})_{8,0}(O_{21,995}OH_{0,005})_{22,0}(OH)_{2,0}$;
4. $(Na_{0,015}Ca_{0,165}Fe^{2+}_{1,805})_{1,985}(Fe^{2+}_{2,835}Mg_{2,0}Mn_{0,085}Al_{0,075}Cr_{0,005})_{5,0}Si_{8,01}O_{22}(O_{0,08}OH_{1,92})_{2,0}$;
5. $(Na_{0,005}Ca_{0,055}Fe^{2+}_{1,915})_{1,975}(Fe^{2+}_{2,95}Mg_{1,955}Mn_{0,095})_{5,0}(Si_{7,855}Al_{0,05})_{7,905}(O_{21,525}OH_{0,475})_{22,0}(OH)_{2,0}$;
6. $(Ca_{0,105}Fe^{2+}_{1,77})_{1,875}(Fe^{2+}_{3,015}Mg_{1,86}Mn_{0,08}Al_{0,035}Cr_{0,01})_{5,0}Si_{8,05}(O_{21,99}OH_{0,01})_{22}(OH)_{2,0}$;
7. $(Na_{0,115}K_{0,02}Ca_{0,395}Fe^{2+}_{1,74})_{2,27}(Fe^{2+}_{2,97}Mg_{1,65}Al_{0,26}Mn_{0,10}Fe^{3+}_{0,02})_{5,0}(Si_{7,755}Al_{0,245})_{8,0}O_{22}(O_{0,435}OH_{1,565})_{2,0}$;
8. $(Na_{0,02}K_{0,02}Ca_{0,21}Fe^{2+}_{1,79})_{2,04}(Fe^{2+}_{3,09}Mg_{1,54}Al_{0,22}Mn_{0,13}Fe^{3+}_{0,02})_{5,0}(Si_{7,79}Al_{0,21})_{8,0}O_{22}(O_{0,08}OH_{1,92})_{2,0}$;
9. $(Na_{0,02}Ca_{0,455}Fe^{2+}_{1,405})_{1,88}(Fe^{2+}_{3,525}Mg_{1,26}Fe^{3+}_{1,115}Mn_{0,10})_{5,0}(Si_{7,485}Al_{0,37}Fe^{3+}_{0,13}Ti_{0,015})_{8,0}(O_{21,365}OH_{0,635})_{22,0}(OH)_{2,0}$;
10. $(Na_{0,04}Ca_{0,725}Fe^{2+}_{1,14})_{1,905}(Fe^{2+}_{3,66}Mg_{1,155}Fe^{3+}_{0,115}Mn_{0,07})_{5,0}(Si_{7,605}Al_{0,395})_{8,0}(O_{21,49}OH_{0,51})_{22,0}(OH)_{2,0}$;
11. $(Ca_{0,135}Fe^{2+}_{1,865})_{2,0}(Fe^{2+}_{3,755}Mg_{1,135}Mn_{0,105}Al_{0,005})_{5,0}(Si_{7,985}Al_{0,015})_{8,0}(O_{21,99}OH_{0,01})_{22,0}(OH)_{2,0}$;
12. $(Ca_{0,125}Fe^{2+}_{1,815})_{1,94}(Fe^{2+}_{3,815}Mg_{1,04}Mn_{0,105}Al_{0,035}Ti_{0,005})_{5,0}Si_{8,055}O_{22}(O_{0,15}OH_{1,85})_{2,0}$;
13. $(Na_{0,04}K_{0,02}Ca_{0,165}Fe^{2+}_{1,955})_{2,18}(Fe^{2+}_{3,715}Mg_{0,97}Fe^{3+}_{0,135}Mn_{0,10}Al_{0,08})_{5,0}Si_8O_{22}(O_{0,50}OH_{1,50})_{2,0}$.

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
SiO_2	54,20	53,74	53,07	52,30	51,70	51,53	49,80	50,26	49,53	44,61	47,48	44,67	47,83	45,31	46,60
TiO_2	0,20	0,16	0,13	0,31	0,42	0,23	0,38	0,39	0,29	0,83	0,67	0,92	0,28	0,71	0,56
Al_2O_3	2,65	2,17	6,78	5,57	5,80	3,35	6,05	6,79	7,12	9,83	10,27	12,53	7,14	11,57	9,71
Cr_2O_3	—	—	—	—	0,06	—	—	—	Не обн.	0,14	—	—	1,57	—	0,16
Fe_2O_3	0,60	0,56	0,10	0,78	2,41	1,28	1,00	2,23	—	5,53	1,35	3,18	—	1,93	—
FeO	2,88	3,60	3,59	5,32	4,90	4,32	5,94	7,15	13,28	9,22	12,44	11,52	13,84	13,92	15,14
MnO	0,18	0,18	0,14	0,20	0,19	0,18	0,17	0,21	0,45	0,23	0,06	0,14	0,38	0,21	0,32
MgO	24,25	26,34	22,44	19,92	19,19	22,90	21,18	17,92	13,93	13,71	13,07	13,00	12,72	12,04	11,02
NiO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,06	—	0,09
CaO	11,36	9,28	12,46	11,74	12,43	12,75	11,60	12,53	12,50	12,05	11,27	11,04	12,34	11,58	12,28
Na_2O	0,80	0,55	0,70	1,00	0,68	0,55	1,35	1,20	0,95	1,47	1,10	1,70	0,62	0,10	0,87
K_2O	Не обн.	Не обн.	0,10	0,08	0,11	Сл.	Не обн.	0,20	0,56	0,50	0,15	0,20	0,16	0,40	0,74
F	—	—	0,12	—	—	—	—	0,05	—	—	—	—	0,16	0,05	0,01
H_2O^-	0,10	0,20	Не обн.	Не обн.	0,06	0,10	0,04	0,06	—	0,08	0,24	Не обн.	—	Не обн.	—
П. п. п.	2,64	2,90	0,35	2,28	1,76	2,78	2,16	1,21	2,36	1,42	2,02	1,51	2,38	2,31	2,17
Сумма	99,86	99,68	99,98	99,50	99,71	99,97	99,67	100,20	100,97	99,62	100,12	100,41	99,48	100,13	99,67
$F_2 = O$	—	—	0,05	—	—	—	—	0,02	—	—	—	—	0,07	0,02	—
Сумма	—	—	99,93	—	—	—	—	100,18	—	—	—	—	99,41	100,11	—
ρ, г/см^3	—	—	—	—	3,06	—	—	3,06	—	3,07	3,11	3,225	—	3,190	—
n_g	1,649	1,649	1,649	1,654	1,656	1,652	1,655	1,660	1,670	1,671	1,671	1,672	1,672	1,675	1,676
n_p	1,628	1,629	1,629	1,634	1,635	1,631	1,634	1,639	1,649	1,650	1,650	1,651	1,651	1,654	1,655
$f_{общ}$, %	7,7	8,4	8,8	14,9	17,5	12,1	15,6	22,7	35,6	37,0	37,1	38,5	38,6	42,5	44,0
$Fe^{3+}/(Fe^{3+} + Al_{VI})$	1,0	1,0	0,02	0,25	0,48	1,0	0,63	0,4	—	0,65	0,19	0,33	—	0,27	—

Компонент	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
SiO2	46,20	44,98	43,75	45,43	45,25	44,70	46,16	45,26	46,81	45,00	44,84	44,84	44,32	43,61	43,88
TiO2	0,60	0,74	0,40	0,65	0,51	0,67	0,61	0,57	0,28	0,56	0,54	0,63	0,94	0,46	0,65
Al2O3	9,08	10,60	10,16	10,30	11,38	12,02	8,50	8,89	8,00	10,74	11,18	11,20	10,21	10,84	12,45
Cr2O3	0,08	—	—	—	—	—	Не обн.	0,03	—	—	—	—	—	0,02	0,07
Fe2O3	—	4,87	4,90	2,37	2,75	3,28	—	—	3,62	3,70	3,46	3,25	3,76	—	—
FeO	16,16	12,33	13,58	15,77	15,54	15,26	18,29	17,96	16,95	15,54	15,80	15,80	15,28	20,26	20,11
MnO	0,34	0,54	0,84	0,25	0,27	0,25	0,24	0,29	0,37	0,26	0,27	0,28	0,30	0,18	0,40
MgO	11,63	11,00	10,80	10,16	9,89	9,79	9,68	9,52	10,62	9,72	9,56	9,32	8,93	7,70	7,26
NiO	0,05	—	—	—	—	—	—	0,05	—	—	—	—	—	0,04	0,02
CaO	12,45	11,20	12,40	10,70	11,36	10,58	12,10	11,81	10,93	10,81	10,32	11,10	11,82	10,18	12,03
Na2O	0,76	0,96	0,90	1,20	Не обн.	1,10	1,34	1,26	0,10	1,29	1,20	1,34	1,16	1,77	1,02
K2O	0,77	0,26	0,80	0,40	0,28	0,40	0,77	0,82	0,40	0,32	0,32	0,32	0,32	0,29	1,35
F	0,01	0,36	—	0,04	Не обн.	0,02	—	—	0,08	Не обн.	Не обн.	Не обн.	0,03	—	—

H2O–	—	0,01	0,04	0,18	0,01	Не обн.	—	—	Не обн.	0,02	0,01	0,03	0,06	—	—
П. п. п.	2,15	2,18	1,80	2,43	2,29	2,40	2,02	2,15	2,28	2,40	2,40	2,25	2,35	2,70	2,17
Сумма	100,28	100,03	100,37	99,88	99,53	100,47	99,80	98,65	100,44	100,36	99,90	100,36	99,57	98,09	101,41
F2 = O	—	0,15	—	0,02	—	0,01	—	—	0,03	—	—	—	0,01	—	—
Сумма	—	99,88	—	99,86	—	100,46	—	—	100,41	—	—	—	99,56	—	—
ρ, г/см3	—	—	—	—	—	—	—	—	3,152	—	—	—	—	—	—
ng	1,676	1,678	1,680	1,681	1,681	1,682	1,682	1,682	1,682	1,682	1,682	1,682	1,684	1,688	1,689
np	1,655	1,657	1,659	1,660	1,661	1,661	1,661	1,661	1,661	1,661	1,661	1,661	1,663	1,667	1,668
fобщ, %	44,3	46,8	49,5	50,1	50,9	51,5	51,8	51,8	52,2	52,4	52,9	53,4	54,4	59,9	61,4
Fe3+/(Fe3++AlVI)	—	0,55	0,62	0,33	0,32	0,37	—	—	0,57	0,45	0,40	0,39	0,5	—	—
Компонент	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45
SiO2	44,22	45,39	46,36	45,01	43,46	43,83	42,08	43,52	43,12	43,32	43,23	40,70	41,50	40,00	41,83
TiO2	0,64	0,60	0,52	0,26	0,28	0,78	0,68	0,30	0,51	1,05	0,34	0,98	0,38	0,81	0,07
Al2O3	10,54	9,40	16,18	15,29	12,12	12,42	11,89	11,10	12,29	11,66	14,51	11,38	17,10	13,78	12,15
Cr2O3	0,02	0,02	—	—	—	—	—	—	—	—	Не обн.	—	—	—	Не обн.
Fe2O3	—	—	6,05	0,83	2,05	3,36	4,22	5,25	4,06	3,29	—	3,51	4,30	4,12	—
FeO	21,41	25,00	15,09	8,04	14,37	14,59	14,83	14,37	14,96	16,09	21,36	19,00	15,80	20,68	18,68
MnO	0,33	0,37	—	0,12	—	0,24	0,36	—	—	0,51	0,24	0,36	0,11	0,18	0,52
MgO	6,87	6,92	2,45	15,23	10,81	10,05	10,55	10,08	8,65	8,59	5,36	7,65	6,42	5,06	9,07
NiO	—	0,02	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,01
CaO	10,93	9,64	9,33	12,08	12,26	11,16	11,32	10,94	11,22	11,55	11,10	11,77	10,57	11,04	10,00
Na2O	1,29	1,23	1,20	1,50	0,96	0,90	0,94	1,30	1,36	1,28	1,51	1,30	1,00	1,40	2,57
K2O	0,95	0,41	0,80	0,20	1,02	0,30	0,22	0,27	0,75	0,44	0,55	0,30	0,40	0,60	0,28
F	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,01	0,05	—
H2O–	—	—	0,07	Не обн.	0,07	0,16	0,12	0,10	0,06	0,02	—	0,08	0,01	Не обн.	—
П. п. п.	2,38	2,52	1,66	1,88	2,20	2,66	2,35	2,35	2,68	2,14	2,25	2,76	2,45	2,72	3,05
Сумма	99,63	101,22	99,71	100,44	99,60	100,45	99,56	99,58	99,66	99,94	100,45	99,79	100,05	100,44	98,30
F2 = O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,02	—
Сумма	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100,42	—
ρ, г/см3	—	—	—	—	—	3,23	—	—	—	—	—	—	—	3,346	—
ng	1,691	1,693	1,705	1,662	1,677	1,680	1,681	1,682	1,684	1,685	1,695	1,690	1,691	1,698	1,684
np	1,670	1,672	1,683	1,641	1,656	1,659	1,660	1,661	1,663	1,664	1,674	1,669	1,670	1,677	1,663
fобщ, %	64,0	67,3	82,4	24,7	45,7	49,9	50,2	51,6	54,7	56,2	69,4	62,3	63,3	73,2	54,3
Fe3+/(Fe3++AlVI)	—	—	0,29	0,09	0,32	0,39	0,54	0,58	0,45	0,41	—	0,64	0,30	0,47	—

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
SiO_2	43,50	43,06	43,03	51,54	49,58	48,10	47,70	47,70	49,47	51,90	47,72	48,17	49,92	51,84
TiO_2	0,25	0,18	0,45	0,40	0,51	1,91	2,00	2,04	1,68	1,04	2,04	1,68	1,36	1,96
Al_2O_3	1,72	6,77	6,45	2,58	5,32	14,47	14,63	14,38	14,93	13,30	15,20	14,93	13,23	10,81
Cr_2O_3	0,30	0,14	0,29	0,12	0,14	—	—	—	—	0,02	—	—	—	—
Fe_2O_3	4,92	5,23	4,12	6,58	8,26	2,04	2,21	2,20	2,14	3,12	2,09	2,56	3,38	3,01
FeO	5,89	5,30	7,43	7,27	4,05	11,64	11,49	11,64	11,09	9,05	11,93	11,29	11,29	13,58
MnO	0,17	0,23	0,17	0,29	0,24	0,18	0,20	0,19	0,21	0,21	0,22	0,19	0,22	0,22
MgO	31,94	26,57	25,55	22,94	18,85	7,02	6,84	6,77	6,23	5,53	6,10	5,59	5,35	4,50
NiO	0,22	0,09	0,13	0,05	0,05	—	—	—	—	Сл.	—	—	—	—
CaO	2,94	5,98	6,58	5,32	11,18	8,72	8,61	8,84	7,62	9,77	9,22	8,49	8,40	6,37
Na_2O	0,24	0,35	0,90	0,17	0,68	2,70	2,91	2,70	2,40	2,08	2,20	2,49	2,42	1,88
K_2O	0,11	0,05	0,80	0,03	0,08	0,80	0,68	0,80	0,60	0,48	0,70	0,80	0,60	1,80
SO_3	—	0,05	—	0,08	0,03	—	—	—	—	—	—	—	—	< 0,1
S	0,04	Не обн.	0,11	0,25	Не обн.	0,05	0,05	0,04	0,18	0,13	0,13	0,20	Не обн.	0,82
P_2O_5	0,03	0,03	0,05	0,05	0,06	0,21	0,21	0,21	0,19	0,15	0,27	0,20	0,11	0,07
CO_2	0,20	—	0,06	—	—	—	—	—	—	0,66	—	—	—	0,11
$C_{орг}$	—	0,10	—	0,14	0,11	—	—	—	—	0,06	—	—	—	0,69
H_2O^-	0,40	—	0,13	—	—	0,13	0,14	0,13	0,11	0,16	0,04	0,04	0,01	0,29
П. п. п.	6,93	5,77	4,03	2,23	0,65	2,32	2,25	2,27	2,91	1,98	1,71	2,99	3,36	2,04
Сумма	99,80	99,92	100,28	100,05	99,80	100,29	99,92	99,91	99,76	99,64	99,57	99,62	99,65	99,99
$-\Delta S$	0,02	—	0,05	0,13	—	0,03	0,03	0,02	0,09	0,06	0,06	0,10	—	0,41
Сумма	99,78	—	100,23	99,92	—	100,26	99,89	99,89	99,67	99,58	99,51	99,52	—	99,58
$f_{общ}$, %	15,4	17,9	20,0	24,8	25,9	52,2	52,9	53,4	54,3	55,0	56,4	58,0	60,4	67,3
Петрохимические коэффициенты, по Н. П. Семененко:														
O	0,37	0,45	0,25	0,40	0,91	0,08	0,09	0,09	0,09	0,15	0,08	0,10	0,13	0,10
F	14,2	14,4	16,1	21,0	18,2	28,5	28,7	28,9	29,3	27,1	29,3	30,2	32,6	40,6
A	1,7	6,9	6,5	3,0	5,9	21,5	21,9	21,4	23,7	21,5	22,7	23,4	21,2	19,0
M	78,8	67,7	65,3	65,1	53,2	26,4	26,0	25,6	25,0	22,6	23,0	22,2	21,7	20,1
C	5,3	11,0	12,1	10,9	22,7	23,6	23,4	24,1	22,0	28,8	25,0	24,2	24,5	20,3
FM	93,0	82,1	81,4	86,1	71,4	54,9	54,7	54,5	54,3	49,7	52,3	52,4	54,3	60,7

Номер образца	Формула	*a*, нм	*b*, нм	*c*, нм	β,°	*V*, нм^3
1	$CaTh(PO_4)_2$	0,6704 (1)	0,6916 (3)	0,6416 (1)	103,8 (1)	0,2889 (1)
2	$Ca_{0,7}Sr_{0,3}Th_{1,0}(PO_4)_2$	0,6709 (3)	0,6921(4)	0,6415 (2)	103,9 (1)	0,2892 (1)
3	$Ca_{0,5}Sr_{0,5}Th_{1,0}(PO_4)_2$	0,6741 (4)	0,6941 (7)	0,6424 (3)	104,0 (1)	0,2917 (1)
4	$Ca_{0,3}Sr_{0,7}Th_{1,0}(PO_4)_2$	0,6740 (1)	0,6962 (2)	0,6454 (1)	104,0 (1)	0,2939 (2)
5	$Ca_{0,5}Th_{0,5}La_{1,0}(PO_4)_2$	0,6769 (2)	0,6995 (3)	0,6464 (1)	103,6 (1)	0,2975 (1)
6	$Ca_{0,25}Sr_{0,25}Th_{0,5}La_{1,0}(PO_4)_2$	0,6779 (4)	0,7007 (2)	0,6475 (1)	103,5 (1)	0,2990 (1)
7	$CdTh(PO_4)_2$	0,6676 (1)	0,6877 (2)	0,6388 (1)	104,2 (1)	0,2843 (1)
8	$Ca_{0,5}Th_{0,5}La_{0,16}Ce_{0,17}Nd_{0,49}Sm_{0,18}(PO_4)_2$	0,6733 (1)	0,6943 (2)	0,6426 (1)	103,7 (1)	0,2918 (1)
9	$Ca_{0,5}Th_{0,5}La_{0,16}Gd_{0,17}Nd_{0,49}Sm_{0,18}(PO_4)_2$	0,6721 (1)	0,6930 (2)	0,6418 (1)	103,9 (1)	0,2903 (1)

стр73

Номер образца	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	H_2O	Σ	Белизна
1	47,47	0,64	32,58	2,24	0,46	0,16	1,32	0,62	9,89	0,03	4,84	100,3	68
5	47,96	0,64	32,67	1,59	0,30	0,07	1,28	0,57	9,79	0,02	4,90	99,82	92

Номер образца	*t*, сут	a_0,	b_0,	c_0,	α,°	β,°	γ,°
1	0	5,204 ± 0,003	9,030 ± 0,004	20,040 ± 0,008	90	95,80 ± 0,04	90
2	10	5,209 ± 0,003	9,027 ± 0,004	20,032 ± 0,008	90	95,81 ± 0,04	90
3	15	5,206 ± 0,003	9,028 ± 0,004	20,051 ± 0,008	90	95,82 ± 0,04	90
4	20	5,204 ± 0,003	9,019 ± 0,004	20,039 ± 0,008	90	95,79 ± 0,04	90
5	30	5,208 ± 0,003	9,017 ± 0,004	20,050 ± 0,008	90	97,79 ± 0,04	90

Номер образца	$Fe_{общ}$, отн. ед.	Fe^{3+}/Fe^{2+}	Содержание Fe, %			Fe^{2+}(*M*1)			Fe^{2+}(*M*2)			Fe^{3+}(*M*1)		
			Fe^{2+}(M1)	Fe^{2+}(M2)	Fe^{3+}(M1)	Δ	δ	Γ	Δ	δ	Γ	Δ	δ	Γ
1	2,70	0,79	30,8	25,2	44,0	3,00	1,14	0,36	2,17	1,12	0,47	0,76	0,33	0,88
2	2,65	0,73	30,6	25,2	44,2	3,02	1,15	0,38	2,14	1,14	0,43	0,74	0,32	0,85
3	2,57	0,75	32,3	23,2	43,2	2,99	1,13	0,38	2,09	1,12	0,44	0,74	0,32	0,89
4	2,38	0,72	36,2	21,4	42,0	3,01	1,15	0,36	2,10	1,13	0,43	0,73	0,32	0,85
5	2,29	0,69	38,7	20,4	40,9	3,01	1,14	0,38	2,06	1,12	0,39	0,73	0,33	0,85

стр79

Фракция циркона, мм	Ppm		Изотопные отношения					Возраст, млн лет			Th/U
	U	Pb	$^{206}Pb/^{204}Pb$	$^{206}Pb/^{207}Pb$	$^{206}Pb/^{208}Pb$	$^{206}Pb_r/^{238}U$	$^{207}Pb_r/^{235}U$	$^{206}Pb_r/^{238}U$	$^{207}Pb_r/^{235}U$	$^{207}Pb/^{206}Pb$	
Проба 2128, габбро, Еленовский массив (Еленовский карьер)											
Не разделен	28,2	19,7	7770	4,7222	4,1790	0,56033	12,260	2868	2892	2909	3,71
Проба 2000, салтычанский ортитовый гранит (карьер на вершине Могила Салтычья)											
Не разделен	168	71	1641	7,4286	4,2884	0,35434	6,1893	1955	2003	2052	0,84
0,07–0,1	184	77	1588	7,3971	4,5263	0,354996	6,2151	1958	2007	2057	0,73
< 0,04	197	86	1443	7,3197	4,0101	0,36288	6,3839	1996	2030	2065	0,76

стр95

Номер анализа	Fe	S	Co	Ni	As	Cu	Ag	Au	Bi	Te	Sb	Zn	Pb	*Сумма*
1	59,81	39,83	0,05	0,27	0	0	0	0	0	0	0	0	0	99,96
2	61,25	38,41	0,07	0,13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	99,90
3	58,38	40,20	0,05	0,16	1,13	0	0	0	0	0	0	0	0	99,92
4	60,26	39,30	0,13	0,55	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100,24
5	60,09	39,12	0,58	0,45	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100,24
6	60,88	38,58	0,11	0,26	0	0	0	0	0	0	0	0	0	99,83
7	60,98	38,54	0,13	0,23	0	0	0	0,04	0	0	0	0	0	99,92
8	57,24	40,51	0,01	0,1	0,005	0,02	0,01	0,04	0	0	0	0	0	97,95
9	59,25	40,29	0,07	0,15	0	0	0,01	0,12	0	0	0	0	0	99,89
10	60,62	39,13	0,09	0,17	0	0	0	0,040	0	0	0	0	0	100,05
11	59,00	39,93	0	0,26	0,08	0,02	0,06	0,15	0	0	0	0	0	99,50
12	60,26	39,26	0,04	0,25	0,31	0	0,04	0,10	0	0	0	0,01	0	100,27
13	60,53	38,98	0,04	0,23	0	—	—	—	—	—	—	—	—	99,78
14	59,45	40,21	0,12	0,22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100,00
15	46,64	53,11	0,03	0,13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	99,91
16	43,73	53,39	2,85	0,06	0	—	—	—	—	—	—	—	—	100,02
17	44,63	53,35	1,76	0,23	0	—	—	—	—	—	—	—	—	99,96
18	44,01	53,34	2,29	0,08	0	—	—	—	—	—	—	—	—	99,71
19	28,75	0,08	0,03	0,01	0,04	0,03	0	0,08	0	0,01	0,01	0,03	0	29,07
20	31,58	34,66	0,02	0,02	0	33,66	0	0	0	0	0	0	0	99,94
21	31,59	33,63	0	0,01	0	34,73	0,02	0	0	0	0,02	0	0	100,00
22	30,87	34,14	0,05	0,04	0,03	35,24	0	0	0	0	0	0	0	100,37
23	30,24	34,83	0,02	0,03	0	34,79	0	0	0	0	0	0	0	99,91
24	32,39	17,26	2,87	1,69	45,69	0,05	0,01	0	0	0,003	0,002	0,04	0	100,00
25	33,19	16,68	1,98	1,28	46,72	0	0	0,14	0	0,01	0	0	0	100,00
26	32,02	18,72	2,70	0,86	45,71	0	0	0	0	0	0	0	0	100,01
27	33,75	18,54	—	—	47,76	—	0	—	—	—	0	—	—	100,00
28	33,72	16,77	—	—	49,51	—	—	0	—	—	0	—	—	100,00
29	33,63	16,61	—	—	49,76	—	—	0	—	—	0	—	—	100,00
30	0,20	12,61	0	0	0	0,05	0,07	0	0,92	0,03	0	0,12	86,13	100,13
31	0	12,70	0	0	0	0,01	0,10	0	0,53	0	0	0	86,13	99,45
32	0,02	12,57	0,01	0	0,10	0,02	0,33	1,21	0	0,09	0,08	0	85,77	100,20
33	0,03	12,91	0,02	0	0	0,03	0,45	0	0,04	0,04	0	0,02	86,44	99,98
34	—	12,39	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	87,61	100,00
35	—	13,01	—	—	—	—	—	—	1,36	0	—	—	85,63	99,46
36	—	13,16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	86,84	100,00

стр104

37	—	0	—	—	—	—	0	0	99,00	0	0	—	0	99,00
38	—	0	—	—	—	—	0	0	98,80	0	0	—	0	98,80
39	0,69	16,03	0	0	0	0,13	0,04	0	82,84	0	0,28	0	0	100,00
40	1,07	17,21	0	0,01	0	0,04	0,05	0	81,41	0,08	0	0	0,13	100,00
41	0	0	0	0,01	0	0	25,40	73,94	0,54	0,03	0	0,08	0	100,00
42	0,02	0	0	0	0	0,08	7,51	91,94	0,32	0,11	0,02	0	0	100,00
43	0,15	0	0	0	0	0,07	6,48	93,21	0,30	0,02	0	0	0	100,23
44	—	—	—	—	—	—	26,17	73,77	0,06	—	—	—	—	100,00
45	0	0	0	0	0	0,02	26,72	70,46	1,03	0,11	0	0	0,12	98,46
46	—	—	—	—	—	0,02	8,31	91,67	0	—	—	—	—	100,00
47	0	0	0	0	0	0,09	2,46	96,45	0	0	0	0	0	99,00
48	0,38	0,08	0	0	0	0,09	2,49	96,00	0,004	0,17	0	0	0	99,21
49	0,02	0,04	0	0	0	0,17	2,89	96,64	0	0,04	0	0,04	0	99,84
50	—	—	—	—	—	0,60	2,77	96,27	0	—	—	—	—	99,63
51	—	—	—	—	—	0,49	2,46	96,85	0	—	—	—	—	99,79
52	—	—	—	—	—	0,69	2,78	96,31	0	—	—	—	—	99,78
53	—	—	—	—	—	0,19	2,68	96,31	0	—	—	—	—	99,17
54	0	0	0,01	0,02	0	0,03	0	0,35	69,59	28,49	0,32	0,04	1,15	100,00
55	0,76	0,04	0,02	0,06	0	0	0,04	0,12	68,80	29,36	0,20	0	0,60	100,00
56	0,16	1,00	0	0,03	0	0	0,02	0,31	65,30	26,29	0,09	0,05	6,75	100,00
57	—	—	—	—	—	—	—	—	72,55	27,07	0,38	—	—	100,00
58	—	—	—	—	—	—	—	—	68,54	31,22	0,24	—	—	
59	—	—	—	—	—	—	—	—	53,79	29,35	0,22	—	16,64	100,00
60	—	0	—	—	—	—	0,11	—	63,42	34,90	—	—	1,57	100,00
61	—	0	—	—	—	—	0,23	—	63,22	34,51	—	—	2,04	100,00
62	—	1,36	—	—	—	—	0	—	77,21	21,37	—	—	0,06	100,00