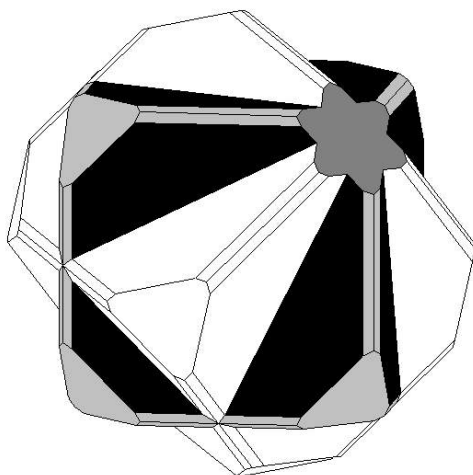


Федоровская сессия 2006

Тезисы докладов



Fedorov Session 2006

Abstracts

**Санкт-Петербург
2006**

Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
Санкт-Петербургский государственный горный институт
им. Г.В.Плеханова (технический университет)
Российское минералогическое общество

МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
ФЁДОРОВСКАЯ СЕССИЯ 2006

Санкт-Петербург. 29-30 мая 2006 г.

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ



INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE

FEDOROV SESSION 2006

Saint-Petersburg, Russia. 29-30.05.2006

VOLUME OF ABSTRACTS



Санкт-Петербург
2006

Федоровская сессия 2006. Тезисы докладов международной научной конференции. СПб, 2006. 217 с.: ил.

В сборник включены тезисы докладов международной научной конференции «Федоровская сессия 2006», посвященной обсуждению последних достижений кристаллографии, минералогии и петрографии по направлениям, заложенным в трудах академика Е.С.Федорова.

Тематические направления Сессии 2006 года: морфологический анализ кристаллов и минеральных агрегатов; кристаллогенезис в природных и искусственных системах; структурный типоморфизм и спектроскопия минералов. Традиционная секция – «история науки» связана с 60-й годовщиной со дня трагической гибели выдающегося минералога и кристаллографа, ученика Е.С.Федорова, основателя Федоровского института и организатора первых Федоровских сессий, заведующего кафедрами кристаллографии и минералогии Горного института профессора А.К.Болдырева.

Fedorov Session 2006. Volume of abstracts of the International Scientific Conference. Saint-Petersburg, Russia. 217 p.

Volume contains abstracts of the international scientific conference «Fedorov Session-2006». The aim of the Fedorov Session-2006 is to discuss recent progress and future trends in crystallography, mineralogy and petrography within the frame of directions established in the works of Prof. Evgraf Fedorov (1853-1919).

Scientific sessions: Morphology of crystals and mineral aggregates; Crystal genesis in natural and synthetic environments; Interrelations between mineral structure and the mineralforming environment and spectroscopy of minerals; Open session «Mineralogy in the full space of this word»; History of mineralogy, crystallography and petrology (dedicated to the 60 years from the day of tragic death of Prof. Anatoly Boldyrev (1883-1946)).

Тезисы публикуются в авторской редакции при минимальной редакторской правке.

Ответственные редакторы: Ю.Б.Марин
М.В.Морозов

Компьютерный макет: В.В.Смоленский

Настоящее издание осуществлено при финансовой поддержке:

Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ);
ООО «Выставочная фирма Мир Камня»;
ООО «Карл Цейсс».

**МОРФОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
КРИСТАЛЛОВ И
МИНЕРАЛЬНЫХ АГРЕГАТОВ**

НОВЫЕ ПЕРСПЕКТИВЫ МИНЕРАЛОГИИ

Юшкин Н.П.

Институт геологии КНЦ УрО РАН; Сыктывкар

В докладе обсуждены последние достижения минералогии и намечены наиболее актуальные и перспективные пути ее дальнейшего развития.

ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ ИЗ ТВЕРДОГО ОСАДКА СНЕЖНОГО ПОКРОВА (БАЙКАЛЬСКОГО РЕГИОНА) ПО ДАННЫМ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Акимов В.В., Герасимов И.Н., Липко С.В.

Институт геохимии СО РАН, Иркутск; akim@igc.irk.ru

В настоящее время в физике и химии твердого тела для анализа особенностей микроструктуры и морфологии (вплоть до атомного разрешения), а также свойств поверхности макрообразцов широко используются методы сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ). Как известно, к ним относятся сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) и более десятка разновидностей атомно-силовой микроскопии (АСМ), основанных на различных видах взаимодействия между иглой (сканом) и поверхностью образца - механического, электрического, магнитного, теплового и др. Несмотря на высокую информативность этих методов, их применение для исследования дисперсных систем сталкивается с определенными трудностями, обусловленными повышенными требованиями к поверхности исследуемых образцов, которые особенно трудно реализуемы в минеральных системах. В случае СТМ поверхность должна быть токопроводящей, а в случае АСМ твердые частицы должны быть жестко связаны с подложкой, иначе при сканировании поверхности игла скана будет "вязнуть" в образце. В результате проведенного исследования, нами показано, что напыление тонких металлических пленок на ультрадисперсные диэлектрические материалы позволяет приготовить образцы, удовлетворяющие требованиям при работе на сканирующем зондовом микроскопе в СТМ и АСМ режимах. При этом сохраняется информация об особенностях морфологии отдельных объектов размером более 50 нм. Наиболее качественные пленки получены при напылении W и Mo на нагретые до 300-500°C дисперсные образцы. Среди изученных методом АСМ подложек из синтетической слюды, монокристаллов LiF и термопленки для лазерных принтеров наиболее приемлемой, с точки зрения, минимизации собственного рельефа, который, безусловно, отрицательно сказывается при интерпретации данных СЗМ, оказалась синтетическая слюда.

Исследования проводились на приборе СММ-2000Т (ЗАО «КПД», г. Зеленоград) в обычных условиях: на воздухе, при нормальной температуре и давлении. У приборов данного типа максимальная область сканирования по x , y составляет - 15×15 мкм², по z – 2 мкм. Максимально

возможное разрешение в СТМ режиме до 0,3 нм, в АСМ до 3 нм. АСМ исследования проводились в контактной моде.

В качестве объектов исследования использовался твердый осадок снежного покрова разных районов Иркутской области. Последний делился на две части – осадок, улавливающийся фильтром (синий цвет), и прошедший через него (размер частиц менее 20 мкм). Интересные особенности морфологии поверхности установлены на образцах из районов с высокой техногенной нагрузкой (г. Усолье-Сибирское, Иркутская область). В первой серии образцов (рис. 1а) обнаруживается сильное взаимодействие субмикронных частиц с поверхностью более крупных частиц (размером более микрона). Они в ряде случаев образуют пористую оболочку вокруг основной частицы. По-видимому, наблюдаемые субмикронные частицы имеют техногенное происхождение, поскольку, обладая развитой и активной поверхностью, они предрасположены к агрегированию, как между собой, так и на поверхности других частиц. Это достаточно отчетливо видно на рисунке 1б.

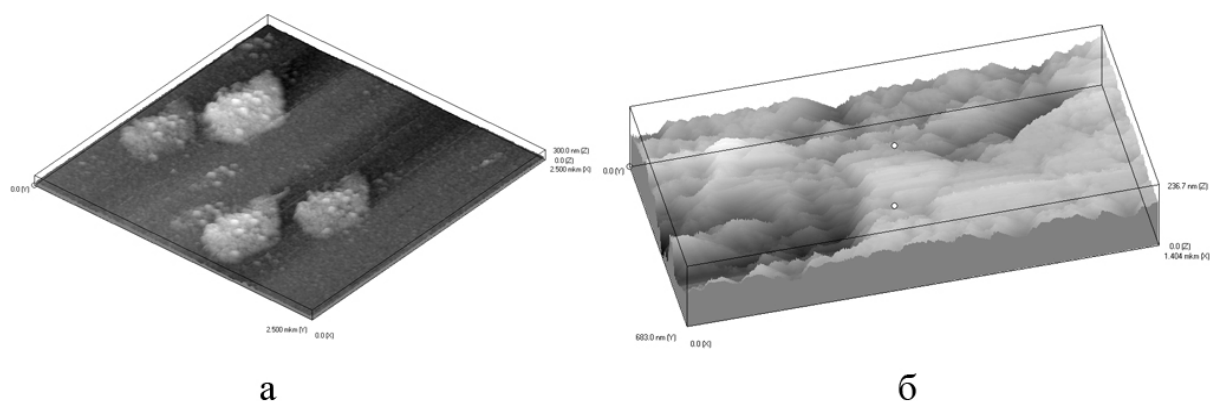


Рис. 1. СТМ-изображение частиц твердого осадка снежного покрова (г. Усолье-Сибирское, Иркутская область)

a – частицы, улавливаемые синим фильтром;

б – частицы, прошедшие через синий фильтр.

Образцы наносились на синтетическую слюду и покрывались молибденовой пленкой с шероховатостью 2-3 нм. Размер области сканирования: *a* – 2,5 мкм x 2,5 мкм x 0,3 мкм; *б* – 683 нм x 1,4 мкм x 24 нм.

Значительно реже встречаются техногенные частицы в районах с низкой техногенной нагрузкой (п.Баяндай, сельская местность Иркутской области). Здесь частицы в основном имеют достаточно правильные формы и плоские грани (рис.2).

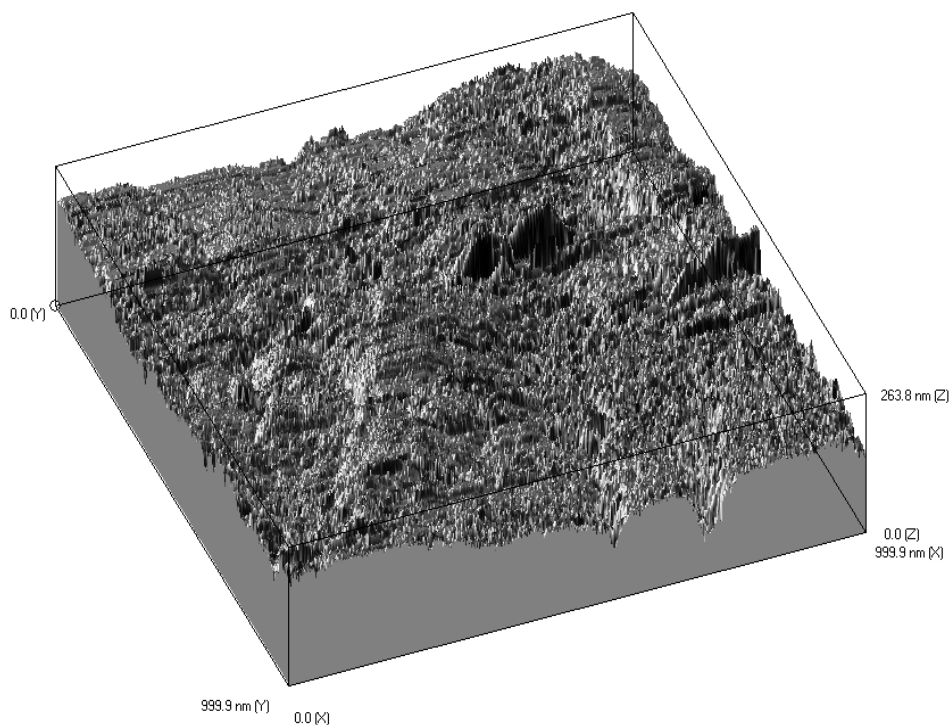


Рис. 2. СТМ-изображение частиц твердого осадка снежного покрова (п. Баяндай, сельская местность Иркутской области).

Образцы наносились на синтетическую слюду и покрывались молибденовой пленкой с шероховатостью 2-3 нм. Размер области сканирования: – 1 мкм x 1 мкм x 0,26 мкм.

Таким образом, методами СЗМ можно достаточно надежно установить происхождение дисперсных частиц, а также выделять природную и техногенную составляющие валового твердого осадка снежного покрова.

Авторы признательны РФФИ и Администрации Иркутской области за поддержку грантов № 04-05-644478 и № 05-05-97291-р_байкал.

АНАТОМИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ И ЗЕРЕН ПИРИТА КАК ОТРАЖЕНИЕ ОНТОГЕНЕЗА КОЛЧЕДАНЫХ РУД

Богуш И.А., Бурцев А.А., Кафтанатий А.Б.

Южно-Российский государственный технический университет (НПИ),
a_burtsev@mail.ru

Кристалломорфологический анализ фиксирует финальную фазу онтогенического цикла. Исследование анатомии кристалла дает послойную характеристику его внутреннего строения – своего рода кристаллотомографию.

С.Н.Ивановым [1] в пиритах выделено два типа зональности – зональность 1-го рода, представляющую собой тонкие линейные участки непротравленного $\text{HNO}_3 + \text{CaF}_2$ пирита, разделенные линиями темного затравленного пирита, и 2-го рода, которая фиксируется скоплениями микровключений нерудного материала в виде упорядоченно ориентированных включений в метакристалле пирита, захваченных в процессе роста кристалла.

Нами были детально рассмотрены срезы кристаллов пирита месторождений Джусинское, Комсомольское, Барсучий лог, Зимнее, Быковское, Худесское и других колчеданных объектов, а также единичных кристаллов пирита из пород различного возраста – от кембрийских гнейсов до мезокайнозойских. Исследовано свыше 500 кристаллов; произведено более 2100 замеров углов между нормальными к граням.

Гетерогенные кристаллы пирита имеют следующие элементы внутреннего строения. Внешняя азональная кайма, которая сложена метаморфогенным пиритом и формируется в ходе эпигенетических трансформаций кристалла, приводящих в финале к уничтожению первичной генетической информации в кристалле. Зональное поле, дающее удобную возможность для точных и простых измерений и отражающее в своем строении наибольшую часть кристаллоонтогенетического цикла; зональное поле соответствует продуктивной фазе в деятельности рудоподводящих гидротерм. Внутренняя зона, часто представляющее собой законсервированное ядро кристаллизации, которое нередко представлено реликтами агрегатов сложной, порой причудливой формы.

Рисунку смены габитусов в зональном поле пиритного зерна сопутствует резкое увеличение мощности элементарных зон роста в направлении новообразуемых вершин и ребер. Так в анатомии кристалла фиксируется его морфологическая реакция на смену соотношения рудообразующих параметров. При этом одни грани, соответствующие прежним условиям минералогенеза, консервируются, в то время как

другие интенсивно зарастают, преобразуясь в ребра и вершины. В результате такой морфологической реакции изменяется общий габитус кристалла с переходом через сочетание комбинационных граней.

Полигабитусные кристаллы, т.е. такие, которые за свой онтогенетический цикл сменили $n > 1$ габитусов, редки. В среднем, кристалл переживает за свой онтогенетический цикл не более 6 кристалломорфологических трансформаций. По мере продвижения точки наблюдения вглубь кристалла угол между нормальными к граням (α) уменьшается, а к периферии растёт, что соответствует исчезновению комбинаций, упрощению форм и приближению габитуса к гексаэдрическому.

Количество элементарных зон роста может служить характеристикой общей протяженности процесса минерало- и рудонакопления в исследуемой точке (образце); это число четко коррелирует как с размерами самого кристалла, так и с наибольшей мощностью рудного сечения и служит прогнозным параметром при локальном прогнозировании скрытого колчеданного оруденения [2]. Количество внутренних габитусов (или кристаллоанатомических уровней) также зависит от мощности залежей.

Изучение кристалломорфологии пиритов колчеданных месторождений выявило увеличение разнообразия комбинационных форм пирита в направлении от кровли залежи (гидротермально-осадочные руды) к подошве (подрудные метасоматиты). Гексаэдрический $\{100\}$ габитус кристаллов закономерно сменяется на пентагон-додекаэдрический $\{210\}$, а в отдельных случаях – и на октаэдрический $\{111\}$. Эти результаты были получены при изучении внешней огранки кристаллов.

У комбинационных форм, осложняющих основной габитус, α всегда меньше. В рамках онтогенетического цикла кристалла комбинационное сочетание форм длится, пока, соответственно новым условиям кристаллогенеза, не установится относительно свободный от комбинаций габитус с новыми значениями $\{h,k,l\}$ и, соответственно, с новыми значениями α .

Условиям регионального метаморфизма соответствует наибольшее развитие граней $\{100\}$, или куба (в срезе $\alpha \leq 90^\circ$) Комбинированные руды, отличающиеся наиболее ярким проявлением гетерогенеза, характеризуются наибольшим кристалломорфологическим разнообразием с широким развитием граней $\{210\}$ – пентагон-додекаэдр (в срезе $\alpha \leq 52^\circ$). Последняя форма наиболее характерна для зон околорудного метасоматоза. Октаэдр $\{111\}$ соответствует развитию процессов локального метаморфизма высоких степеней.

При анализе зон №№ 1-2 было принято следующее: внешнему габитусу присваивается порядковый № 0; следующий за ним - № 1 и т.д. Таким образом, за точку отсчета принималось окончание минералогенеза,

обстановка которого и зафиксирована внешним («нулевым») габитусом (рис. 1).

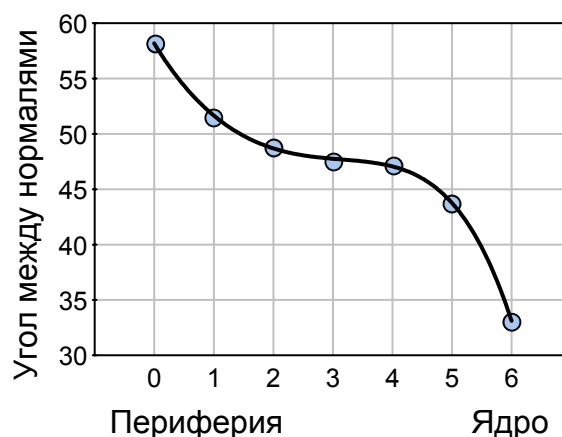


Рис. 1. Кристаллоанатомическая зональность пирита

Морфологическая эволюция зерна-кристалла пирита отражает прогрессивный метаморфизм, соответствующий росту энтропии и выражающийся в развитии куба – самой распространенной и наименее информативной габитусной формы пирита. Изменение в разнообразии комбинационных форм пирита в пределах колчеданного разреза имеет ту же тенденцию; в целом это отражается на средней величине угла между нормальными к граням – с увеличением мощности рудного тела угол становится более острым, что соответствует обилию комбинационных форм.

Вывод: исследование истории развития кристалла есть ключ к выяснению истории развития рудного объекта в целом. Знание этих вопросов – основа определения генетических позиций минерализации. Последние представляют собой базу для достоверного локального прогноза скрытого оруденения, в ходе которого предполагается проведение таких процедур, как генетическая разбраковка, определение степени зрелости колчеданной залежи, а также полноты цикла гидротермально-осадочного рудогенеза.

1. *Иванов С.Н.* Изучение зон роста зерен пирита в колчеданных месторождениях Урала // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1950. Ч. 79, вып. 2. С. 113–126.

2. *Китаенко А.Э., Жабин А.Г., Богуш И.А.* Способ определения зональности колчеданных рудных тел. Пат. 2001419С1 РФ МКИ 5С01 УУ 9/00 - заявл. 16.08. 1991; опубл. 15.10.1993, Бюл. № 37-38.

РОЛЬ ПАССИВНЫХ ГРАНЕЙ В САМООРГАНИЗАЦИИ КРИСТАЛЛОВ КВАРЦА

Брызгалов А.Н., Мусатов В.В.

ГОУ ВПО «Челябинский государственный университет», beam@cspu.ru

В промышленных условиях кристаллы получают на затравочных пластинах. Процесс роста проходит в две стадии. На стадии регенерации – восстановления утраченной формы, кристалл имеет наибольший прирост, нарастая с большой скоростью по плоскостям с максимальной поверхностной энергией. Постепенно пирамиды регенерационных поверхностей вытесняются гранями с минимальной поверхностной энергией и по завершению стадии регенерации кристалл приобретает устойчивую стационарную форму, ограняясь плоскостями ромбоэдров R-(1011), r-(0111) и гексагональной призмы m-(1010). При значительном пересыщении раствора остаются только грани (1011) и (1010) [1].

Система выращивания кристаллов открытая, процесс проходит с увеличением энтропии в зоне растворения и уменьшением – в зоне роста [2]. В полном объеме энтропия системы возрастает и, согласно принципа Ле-Шаталье, кристалл в период регенерации нарастает с максимальной скоростью, стремясь быстрее перевести систему из раствора с высокой энтропией в кристаллическое состояние с меньшей энтропией согласно уравнения Больцмана:

$$\Delta S = k \ln \Delta W_k / \Delta W_p$$

Первый этап самоорганизации системы кристалл-среда, определяемый уравнением [3]:

$$dS / dt = \int \sigma dV$$

где: σdV – поток энтропии.

В процессе выращивания кристаллов возникают отклонения в системе кристалл-поток раствора от стационарного состояния, определяемые вариационным уравнением:

$$dS^2 / dt^2 = \delta \int \sigma dV$$

По завершению стадии регенерации кристалл ограняется только плоскостями ромбоэдров и гексагональной призмы с минимальной поверхностной энергией, принимая форму устойчивую по отношению к изменениям в системе кристалл-поток раствора.

В этом проявляется второй принцип Ле-Шаталье.

В проявлении свойства самоорганизации кристалла значительную роль играет пассивность граней (1010), нарастания по которым

практически не происходит, они формируются в плоскости (0001) нарастанием по граням тригональной призмы + n- (1120) и – n- (1120), а при нарастании в направлении оси [0001] – наслоением по граням ромбоэдров.

В этом проявляется внешний признак самоорганизации кристалла кварца.

Устойчивость поверхности роста проявляется при регенерации на затравке с несингулярной призматической поверхностью (112h) со значительной поверхностной энергией. Несингулярная поверхность в контакте с раствором распадается на ступени с сингулярными гранками пассивной m и активной +n. Это первый этап минимизации поверхностной энергии.

Формирование пирамиды проходит нарастанием по активным гранкам ступеней, а пассивные, разрастаясь, тангенциально разбивают выросший слой пирамиды на пластины с границами параллельными пассивной грани кристалла составляющей наименьший угол с исходной поверхностью. Ступенчатая поверхность роста и границы пластин устойчивы на всем протяжении формирования пирамиды с несингулярной поверхностью затравки, благодаря участию в формировании пассивных граней призмы.

В этом заключается свойство внутренней самоорганизации кристалла.

Профилирование кристаллов кварца. С самоорганизацией кварца связано получение кристаллов кварца заданного профиля на основе свойства пассивности граней гексагональной призмы. В качестве затравок использовались пластинки среза (0001).

В первом случае из пластинки вырезается затравка в виде шести лучевой звезды, контуры которой совпадают с плоскостями (1010). На поверхности пластинки выполнены надрезы, проходящие через центр затравки по трем направлениям параллельно пассивным граням (1010). В этом случае поверхность затравки разделится на ромбовидные ячейки, каждая из которых в процессе роста будет формироваться независимо от других. Такие ячейки не срастаются, их границы совпадают с пассивными гранями, а головки ограняются ромбоэдрами.

Более сложное строение имеет кристалл, который выращивался на пластинке шестигранной формы, стороны которой также совпадают с плоскостями (1010). На поверхности затравки выполнены надрезы по трем направлениям параллельным боковыми сторонами затравки. В таком случае поверхность затравки разбивается на ячейки треугольной, ромбовидной и трапециевидной форм. В процессе роста каждая ячейка формируется отдельно, головки кристалликов ячеек ограняются плоскостями ромбоэдров. В этом проявляется многоглавый рост.

Если надрезы проходят по направлениям не совпадающим с пассивными гранями кристалла m-(1010), ячейки срастаются и на затравке вырастает кристалл с общей головкой образованной гранями ромбоэдров.

Среди природных кристаллов кварца встречаются многоглавые и, напротив, наблюдается срастание мелких кристалликов. Учитывая, что закономерности формирования природных кристаллов кварца аналогичны закономерностям искусственных, можно разобраться в формировании и природных кристаллов.

Таким образом, свойство самоорганизации позволяет получать кристаллы заданного профиля и необходимого совершенства и открывается возможность разобраться в формировании природных кристаллов различной формы.

1. *Брызгалов А.Н., Мусатов В.В.* Зависимость дефектности кристаллов кварца от геометрической формы затравки // Сб. Физика кристаллизации, Тверь, ТГУ, 1999, С. 104–108.

2. *Брызгалов А.Н., Мусатов В.В.* Связь между неравновесными формами роста и растворения кристаллов кварца // Сб. Физика кристаллизации, Тверь, ТГУ, 1999, С. 5–48.

3. *Трейвус Е.Б.* Термодинамическая трактовка неравновесных форм кристаллов / Кристаллография. 1967, т. 12.

ОПИСАНИЕ ФОРМЫ КРИСТАЛЛА И ТЕОРЕМА МИНКОВСКОГО

Войтеховский Ю.Л., Степенщиков Д.Г., Макаров М.С.

Геологический институт Кольского НЦ РАН, Апатиты; voyt@geoksc.apatity.ru

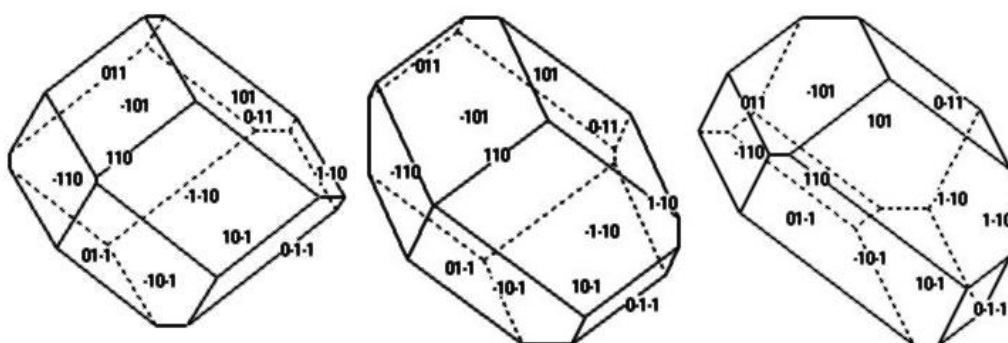
Современные гониометрические методы позволяют перечислить простые формы, присутствующие на кристалле, но не определяют его форму даже с точностью до подобия, так как параллельные движения граней вдоль нормалей сохраняют угловые отношения между ними, но не сохраняют комбинаторный тип полиэдра. Перечисление и характеристика точечными группами симметрии комбинаторных типов полиэдров, образуемых гранями данной простой формы (или комбинацией нескольких простых форм) при их свободном движении вдоль нормалей, моделирующем рост и растворение, ранее определено (Ю.В.) как комбинаторная кристалломорфология. Ее результаты применимы к реконструкции условий образования кристаллов в соответствии с принципом диссимметрии Кюри [1, 2].

Для однозначного описания кристалла важно знать, какими параметрами выпуклый полиэдр фиксируется однозначно. Соответствующая теорема доказана Г. Минковским в 1886 г.: для этого достаточны ориентировки нормалей к граням (или, что эквивалентно, их кристаллографические индексы) и площади последних. При этом линейная комбинация нормалей с коэффициентами-площами должна равняться нулю: $\sum s_i n_i = 0$, где n_i – нормаль, s_i – площадь i -той грани [3]. Теорема не дает способа построения полиэдра с подходящими параметрами, но указывает на его существование и единственность. Для целей минералогической кристаллографии описание полиэдра через ориентировки нормалей и площади граней предпочтительнее, чем через ориентировки и длины нормалей. Прямое измерение расстояний от внутренней точки (например, точки начала роста) кристалла до граней невозможно, а измерение площадей даже малых граней принципиальных технических трудностей не представляет [4].

Авторами разработан и программно реализован алгоритм построения формы полиэдра в соответствии с условиями теоремы Г. Минковского. В качестве исходных данных указываются сингония кристалла, углы между осями координат, элементарные параметры вдоль осей, индексы граней и строго соответствующие им абсолютные или относительные (в этом случае полиэдр определен с точностью до подобия) значения площадей. На первом шаге индексы граней пересчитываются в ориентации единичных нормалей в заданной системе координат. Тем самым все грани

ориентируются должным образом на равном удалении от начала координат. Затем вычисляются площади каждой грани. Далее каждая грань сдвигается вдоль нормали в ту или иную сторону в зависимости от соотношения вычисленной и требуемой площадей. После этого снова вычисляются площади граней и цикл повторяется. На некотором шаге грани перестают направленно смещаться и колеблются у положения равновесия. На этом построение полиэдра завершается.

Величина элементарного сдвига граней определяет погрешность и, с другой стороны, время построения полиэдра. Неизбежная погрешность измерения граней реального кристалла приводит к невыполнению равенства $\sum s_i n_i = 0$ и тоже вносит погрешность в построение формы. Тем не менее, алгоритм и в этом случае дает хороший результат. Он протестирован на хорошо ограненных кристаллах лоренценита (рамзаита), циркона и граната (рис.). Алгоритм пригоден для описания и не полностью ограненных индивидов. В таких случаях достаточно ввести в рассмотрение условные грани, дополняющие кристалл до совершенной формы.



(110) 116
 (1-10) 12
 (-110) 71
 (-1-10) 92
 (101) 36
 (10-1) 150
 (-101) 78
 (-10-1) 71
 (011) 72
 (01-1) 74
 (0-11) 169
 (0-1-1) 59

(110) 147
 (1-10) 58
 (-110) 70
 (-1-10) 112
 (101) 46
 (10-1) 126
 (-101) 126
 (-10-1) 70
 (011) 12
 (01-1) 87
 (0-11) 122
 (0-1-1) 23

(110) 21
 (1-10) 105
 (-110) 53
 (-1-10) 103
 (101) 163
 (10-1) 62
 (-101) 83
 (-10-1) 111
 (011) 51
 (01-1) 165
 (0-11) 62
 (0-1-1) 21

Рис. 1. Форма кристаллов альмандина (г. Макзапахк, Западные Кейвы, Кольский п-ов) зависит от соотношения площадей граней (в условных единицах после кристаллографических символов).

1. *Войтеховский Ю.Л.* Принцип Кюри и гранаты горы Макзапахк // Докл. АН. 2005. Т. 400, № 3. С. 355-358.
2. *Войтеховский Ю.Л., Степеничиков Д.Г.* Реальные ромбододекаэдр: теория и приложения к гранатам г. Макзапахк, Западные Кейвы, Кольский полуостров // Записки РМО. 2005. № 1. С. 97-103.
3. *Александров А.Д.* Выпуклые многогранники. М.-Л.: Гостехиздат, 1950. 220 с.
4. *Глазов А.И.* Методы морфометрии кристаллов. Л.: Недра, 1981. 147 с.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОРИЕНТАЦИИ РОСТОВЫХ БЛОКОВ (КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ИНДИВИДОВ) ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ КРИСТАЛЛОВ ФЛЮОРИТА МЕТОДОМ СТОКБАРГЕРА.

Иванов Б.Г.¹, Каева Е.С.²

Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий,
механики и оптики; ¹bimgvfa@hotmail.com, ²optics@mail.ru

Рассматриваются закономерности образования и пространственного развития различно ориентированных ростовых блоков при выращивании кристаллов фторида кальция (флюорита) методом вертикальной направленной кристаллизации из расплава (методом Стокбаргера).

В рассматриваемом варианте метода Стокбаргера, в условиях квазиплоского фронта кристаллизации, отсутствии затравочного кристалла и сравнительно небольших градиентах температуры, в начальные стадии роста в переохлажденном расплаве под действием флуктуаций температур могут возникать, в различных участках объема расплава, как правило, вблизи донной поверхности контейнера, центры кристаллизации. В результате такого спонтанного зарождения и роста кристаллических индивидов в объеме находящегося в тигле расплава образуются и растут ростовые блоки, в общем случае случайной ориентации. Эти ростовые блоки являются, по сути, независимыми кристаллическими индивидами (монокристаллами), сросшимися в единый кристаллический агрегат, повторяющий форму контейнера.

Как частный случай в объеме расплава может образоваться один центр кристаллизации (и вырастает один монокристалл в форме контейнера), однако такое явление наблюдается для рассматриваемых условий крайне редко.

Кристаллы флюорита выращивались указанным методом из расплава в графитовых тиглях. Тигли имели цилиндрическую форму с плоским дном или с небольшим конусным углублением в центре дна; выросшие кристаллы повторяли форму тигля и состояли, согласно выше изложенному, из одного или (чаще) нескольких ростовых блоков.

Как показали статистические наблюдения, при преобладающем влиянии роста кристаллических индивидов иррациональными поверхностями, определяемыми изотермой кристаллизации и соответствующим фронтом кристаллизации, при зарождении спонтанных индивидов не наблюдается преобладающая тенденция ориентации ростовых блоков относительно геометрической оси роста кристаллического агрегата. Наблюдается, относительно статистической вероятности появления $\{100\}$: $\{111\}$: $\{110\}$ как 3:4:6), некоторая отчетливая, но не преобладающая, тенденция большего количества

ростовых блоков с ориентациями, близкими к $\{111\}$, и существенно меньшее количество – с ориентациями, близкими к $\{100\}$. В начальные моменты зарождения центров кристаллизации образуется, как правило, 10-15 и более центров кристаллизации. Однако уже на начальных стадиях роста – доли миллиметра или первые миллиметры выросшего кристаллического агрегата – количество центров существенно сокращается, при этом не наблюдается отчетливой тенденции преобладающего сохранения какой-либо характерной ориентации, а сохраняющиеся ростовые блоки подчиняются статистической вероятности появления, поскольку определяющими факторами являются температурные градиенты и форма изотермы кристаллизации.

ПРИНЦИПЫ СТРУКТУРНО-ВЕЩЕСТВЕННОЙ КЛАССИФИКАЦИИ ПОЧЕЧНЫХ КАМНЕЙ

Иванов М.А.¹, Панин А.Г.², Стецук О.В.²

¹Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет),

²Санкт-Петербургская медицинская академия им. И.И. Мечникова

Почечные камни (уролиты по А.А.Кораго), как показывает опыт изучения около 200 их образцов, по форме и строению соответствуют природным типам и видам конкреционных моноцентрических, монолинейных и монопланальных минеральных агрегатов (Руденко и др., 1975). Такая аналогия позволяет рассматривать уrolиты с позиций структурно-вещественных характеристик и генетических (онтогенических) признаков, которые используются в минералогической и петрографической практике при изучении разнообразия конкреций и других природных минеральных агрегатов (табл. 1, 2).

Таблица 1

Структурно-вещественные (генетические) типы почечных камней

Вещество Структура	Кристаллическое	Органическое	Микробно- колониальное
Кристаллически- зернистая	КРИСТАЛЛОЛИТЫ		
Органогенная		ОРГАНОЛИТЫ	
Биогенная			БИОЛИТЫ

Примечание. Принадлежность уrolитов к определенному типу определяется их сложением более чем на 80 % материалом соответствующего состава и строения. При других соотношениях вещественных и структурных признаков выделяются промежуточные типы уrolитов (например, кристалло-органолиты, органо-кристаллолиты и т.п.).

Структурно-вещественные виды кристаллолитов

Состав \ Структура	Оксалатный	Фосфатный	Карбонатный	Уратный
Радиально-лучистая	Астеро-оксалиты	Астеро-фосфолиты	Астеро-карболиты	Астеро-уралиты
Сферолитовая	Сферо-оксалиты	Сферо-фосфолиты	Сферо-карболиты	Сферо-уралиты
Криптовая (зернистая)	Крипто-оксалиты	Крипто-фосфолиты	Крипто-карболиты	Крипто-уралиты

Примечание. Принадлежность уролитов к определенному виду определяется их сложением более чем на 80% материалом соответствующего состава и строения. При других соотношениях вещественных и структурных признаков выделяются промежуточные виды уролитов (например, астеро-окса-фосфолиты, астеро-сферо-оксалиты, и т.п.).

Уролиты выделенных типов и видов характеризуются по морфологии, текстуре, структуре и по форме поверхности.

Морфологические типы и соответствующие им виды: изометрический (сфероидальный, репейчатый); удлиненный (эллипсоидальный, стержневидный); уплощенный (линзовидный, пластинчатый); комбинированный (комковидный, гроздьевидный, булавовидный, коралловидный, воронкообразный).


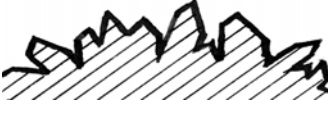

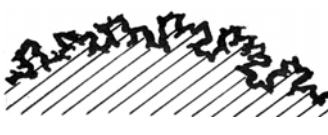

Текстурные типы и виды: однородный; зональный (макрозональный - мощность зон более 0,1 мм, микрорональный - мощность зон от 0,1 до 0,01 мм, криптозональный - мощность зон менее 0,01 мм); слоистый (макрослоистый - мощность слоев более 0,1 мм, микрослоистый - мощность слоев от 0,1 до 0,01 мм, криптослоистый - мощность слоев менее 0,01 мм); кавернозный (поровый, губчатый, камерный, фанестральный).

Структурные типы: по размеру кристаллов (виды: макрокристаллические – кристаллы более 0,1 мм; микрокристаллические - кристаллы от 0,1 до 0,01 мм; криптокристаллические - кристаллы менее 0,01 мм); по равномернокристалличности (виды: равномерно-кристаллический, неравномерно-кристаллические); по форме границ между кристаллами (виды: индукционный, гипидиоморфный, гранобластовый); по морфологии кристаллов (виды: радиально-лучистая, сферолитовая, криптовая); особый тип (виды: микритовый, симплектитовый, псевдоморфный, петельчатый, порфиробластовый).

По форме (характеру) поверхности также выделяются ряд типов (таблица 3).

Таблица 3

Характер поверхности кристаллолитов

Тип поверхности	Микрорельеф (в сечении)	Характерные признаки
Сфероидная		Отсутствие визуально заметных неровностей.
Фасетчатая		Поверхность представлена гранями срастающихся кристаллов.
Почковидная		Поверхность представлена формами срастающихся сферолитов.
Коррозионная		Сочетание крайне изменчивых по форме остrokонечных микровыступов и микровпадин.
Десквамационная		Пластинчатые выступы («скорлуповатость»), возникшие в процессе послойного растворения.

Представленная классификация уролитов разработана на кафедре минералогии, кристаллографии и петрографии Санкт-Петербургского государственного горного института (технического университета) и в практике клинических исследований апробирована при разработке методов оценки разрушаемости почечных камней дистанционными и контактными (лазерными) методами литотрипсии на кафедре урологии Санкт-Петербургской медицинской академии им. И.И. Мечникова.

ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МНОГОГРАННИКА, ЗАДАННОГО СИМВОЛАМИ ГРАНЕЙ И ИХ ПЛОЩАДЯМИ

Корсков Р.В.

Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет),
cybertux@yandex.ru

До настоящего времени форма кристалла характеризуется двумя параметрами: ограничением и габитусом. Судя по минералогической литературе, числовой подход к описанию габитуса практически не применяется. Изучение же других характеристик формы или каких-либо нестандартных морфологических особенностей в основном сводится к их словесному описанию. Цель работы состоит в разработке нового подхода к этой проблеме, новых методик изучения и анализа формы кристаллов.

На фотогномограмме каждая грань даёт рефлекс, вид которого зависит от площади грани и её микрорельефа. Ввиду того, что различие в коэффициентах отражения разных граней даже для оптически сильно анизотропных кристаллов не превышает нескольких процентов, можно считать, что интенсивности рефлексов пропорциональны площадям граней.

Опираясь на теорему Минковского о единственности существования замкнутого многогранника, заданного набором площадей к граням и нормалей к ним, можно построить многогранник, являющийся моделью измеренного кристалла.

С целью уменьшения объёма ручного труда (hand hacking) сформулирован и реализован на языке R общий алгоритм построения модели произвольного замкнутого выпуклого многогранника, определённого набором площадей граней и нормалей к ним, причём нормали не обязательно должны быть внешними.

Каждая из граней кристалла моделируется параллельной ей плоскостью, параллельно переносимой вдоль нормали в данном интервале с данным шагом. Соответственно, исходными данными для алгоритма являются наборы нормалей к граням и соответствующие им относительные площади.

Поиск наилучшего приближения осуществляется следующим образом. В каждом цикле проводится перебор всех возможных комбинаций положения каждой плоскости внутри своего диапазона с соответствующим шагом, для каждой комбинации взаиморасположений строится соответствующий многогранник, для которого проверяется замкнутость, выпуклость, полнота построения и отклонение относительных площадей граней от заданных отношений. По результатам

этих проверок обновляется наилучшая модель в случае невыполнения условий завершения моделирования. Если необходимо повторение моделирования, тогда наследуются база интервалов изменения диапазона положения для каждой плоскости от наилучшей модели цикла, с соответствующим уменьшением шага переноса.

Моделирования прекращается, если отклонение относительной площади от заданной для каждой грани не превышает заданного, либо среднее арифметическое отклонений по всем граням не превышает заданного, либо достигнуто наибольшее число рестартов моделирования, при этом за результирующую модель принимается модель с наименьшим среднеарифметическим отклонением от заданных отношений плоскостей.

Для построения модели многогранника сначала ищется наибольший замкнутый многогранник, который может быть построен из данного набора плоскостей (это может быть тетраэдр или комбинация трёх пинакоидов), который последовательно пересекается оставшимися плоскостями. Полученный таким образом замкнутый многогранник и является искомым.

При невозможности построения замкнутого выпуклого многогранника по исходным данным выполнение программы завершается с соответствующими уведомлением.

На рисунках 1 и 2 продемонстрирован процесс построения моделируемого многогранника из набора плоскостей. Номерами указана последовательность построения.

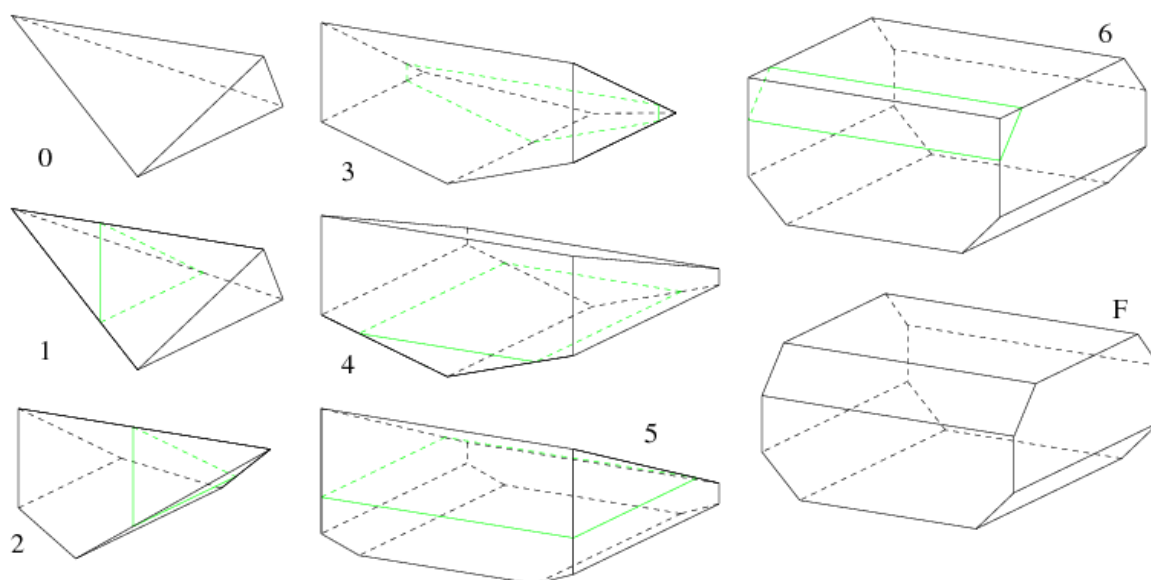


Рис. 1. Последовательность построения пересечения параллелепипеда и тетраэдра.

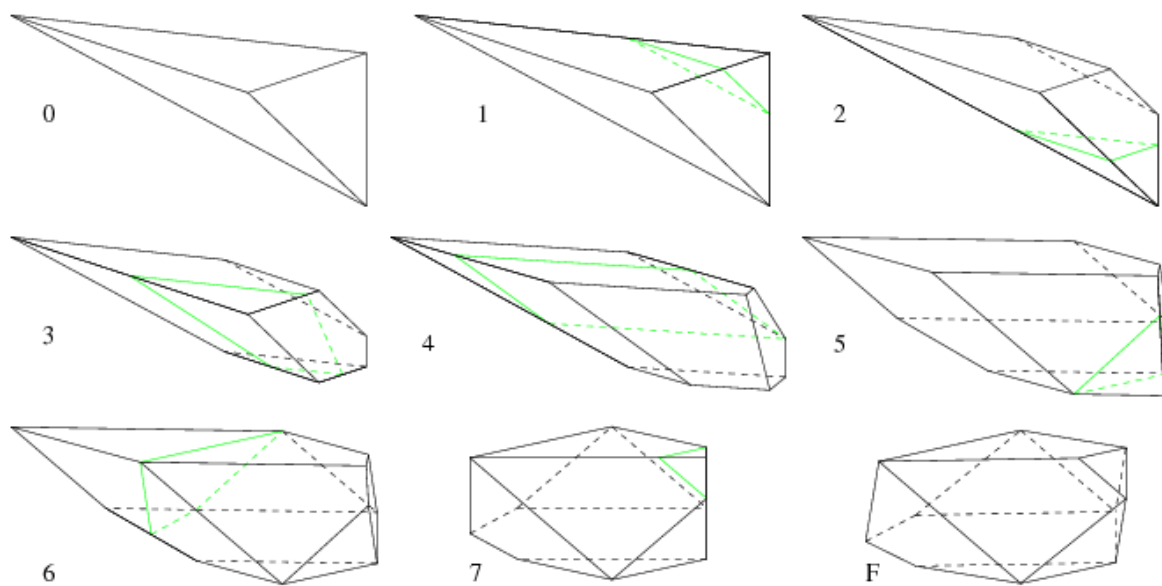


Рис. 2. Последовательность построения пересечения октаэдра и тригональной призмы.

3D-МОДЕЛИРОВАНИЕ ДВОЙНИКОВ КРИСТАЛЛОВ ПРИ ПОСТАНОВКЕ СТУДЕНЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Морозов М.В., Глазов А.И.

Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет),
morozov@spmi.ru

Введение специалистов-минералогов в профессию традиционно начинается с кристаллографии, которая призвана заложить основы представлений об анизотропии, симметрии и физических свойствах минералов. Основой для практического обучения кристаллографии служат модели идеальных кристаллов. Перенос «идеальных» геометрических представлений на реальные кристаллы вызывает у студентов затруднения, вызванные главным образом отклонением ростовых форм кристаллов от идеальной симметрии. Исключительно важна для преодоления «барьера» между восприятием идеальных моделей и несовершенных кристаллов роль пространственного воображения, развитие которого стимулирует необходимость мысленного моделирования возможных форм кристалла. Одной из учебных методик, требующих моделирования формы кристалла «в уме», является постановка задания по моделированию двойника кристалла, которое может быть осуществлено в рамках студенческих лабораторных работ.

Обучение по дисциплине «Кристаллография» для студентов специальности «Прикладная геохимия, петрология, минералогия» в Санкт-Петербургском государственном горном институте (весенний семестр первого курса) включает выполнение лабораторной работы по теме «Построение двойника кристалла», которая является заключительным контрольным заданием по всему курсу.

Работа «Построение двойника кристалла» производится с помощью компьютерной программы Shape производства фирмы Shapessoftware (США). Почти десятилетний опыт постановки работы показал, что она одновременно способствует умению определять символы граней кристаллов и мысленно моделировать кристаллографические направления для кристаллов из разных групп симметрии.

Задание по построению двойника предусматривает [1]:

1) построение кристалла с заданным соотношением площадей граней простых форм;

2) построение на основе полученного кристалла двойника, причем из исходных данных известен либо двойниковый оператор (закон двойникового требуется определить самостоятельно, опираясь на форму полученного двойника) либо закон двойникового (требуется

самостоятельно определить оператор, задающий необходимую форму двойника).

Главная часть работы состоит в наблюдении за формой построенного кристалла (двойника) и мысленном анализе его симметрии, т.е. не может быть выполнена механически и требует творческого мышления. Преимуществом работы является возможность построения распространенных в природе двойников кристаллов (рис. 1), что помогает студенту легче воспринимать симметрию кристаллов в природных образцах, работа с которыми происходит в рамках дисциплины «Минералогия» (второй курс).

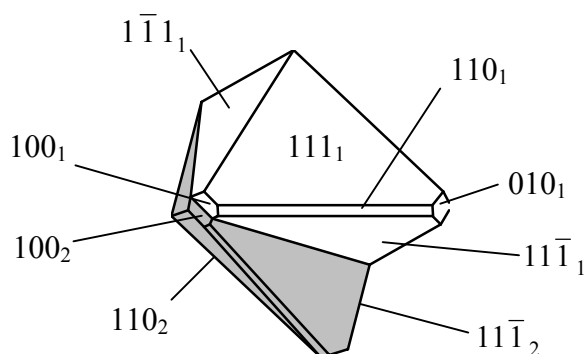


Рис.1. Двойник срастания касситерита, построенный в ПО Shape (двойникование и срастание в плоскости $(0\bar{1}\bar{1})$). Обозначены символы граней и номера индивидов двойника.

Весьма перспективны другие возможности ПО Shape для постановки заданий по моделированию реальных кристаллов – моделирование гранного рельефа (штриховка), эпитаксиальных срастаний и пирамид роста граней с криволинейными границами. Выполнение подобных заданий будет также способствовать развитию пространственного воображения, необходимого для анализа формы реальных кристаллов в природных объектах.

Работа поддержана грантами МК-2882.2005.5 (Президент РФ), РНП.2.2.2.3.1303, РНП.2.2.2.3.9682 (Рособразование), 02.444.11.7272 (Роснаука), Y1-G-15-01 (CRDF).

1. *Геометрическая кристаллография*. Методические указания к лабораторным работам по дисциплине "Кристаллография" для студентов специальностей 080600 и 080100 / Сост.: А.И.Глазов, М.В.Морозов. СПб: СПГИ, 2000. 41 с.

МИКРОКРИСТАЛЛЫ ЗОЛОТА

Палажченко В.И.

Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск; veronica@ascnet.ru

Важным источником информации об условиях образования золоторудных месторождений являются онтогенетические особенности самородного золота. Взаимное влияние минералообразующей среды и минеральных индивидов отражается на кристалломорфологии, составе и внутреннем строении индивидов и их агрегатов, что является основой для интерпретации совокупности последовательных явлений их зарождения, роста и преобразования. На макроуровне золото не образует хорошо ограненных кристаллов, и индивиды самородного золота представляют собой поликристаллические, часто высокодисперсные агрегаты. Поэтому онтогенетические исследования самородного золота на микронном и субмикронном уровне позволяют увидеть тончайшие нюансы микроморфологии кристаллов и их агрегатов. Сканирующая электронная микроскопия, имеющей большую глубину резкости при достаточно высокой разрешающей способности в сочетании с рентгеноспектральными исследованиями и методами химического травления позволяет решить поставленную задачу.

Исследования онтогенеза золота проведены на индивидах золота из месторождения скарнового типа Рябиновое (Хабаровский край). Индивиды золота очень малы и представляют собой включения в минералах термально метаморфизованных карбонатных пород. Анализ распределения и ориентировки частиц самородного золота по отношению к минералу хозяину позволяет реконструировать механизм его зарождения. Большая часть золота представляет собой игольчатые кристаллы призматической и округлой форм с поперечным размером 100 – 600 нм с преобладающим размерным признаком около 350 нм (рис. 1). Изучение микроструктуры контактной поверхности золота с вмещающими минералами, вскрытой в результате растворения карбонатной составляющей штуфа, показало, что ксеноморфные частицы золота представляет собой собранные в пучки игольчатые кристаллы, образованные вероятно, за счет замещения силикатных минералов золотом, с последующими процессами перекристаллизации. Часть частиц имеют четкие граненые формы, на большинстве просматриваются промежуточные варианты процесса перекристаллизации, где часть золотины уже перекристаллизована, а часть имеет игольчатую микроструктуру. Следует отметить, что общую морфологию ксеноморфных золотин определяет отдельные снопообразные агрегаты игольчатых кристаллов с постепенным разрастанием в объеме и

слиянием в общее зерно, в результате часть силикатной фазы захватывается золотом в виде включений. Отложение игольчатого золота, вероятно, связано с наложением на скарны более поздних гидротерм, и обусловлено взаимодействием растворов с основной средой скарнов с заполнением межкристаллитных пространств в волластонитовой фазе за счет капиллярного переноса жидких золотосодержащих растворов.

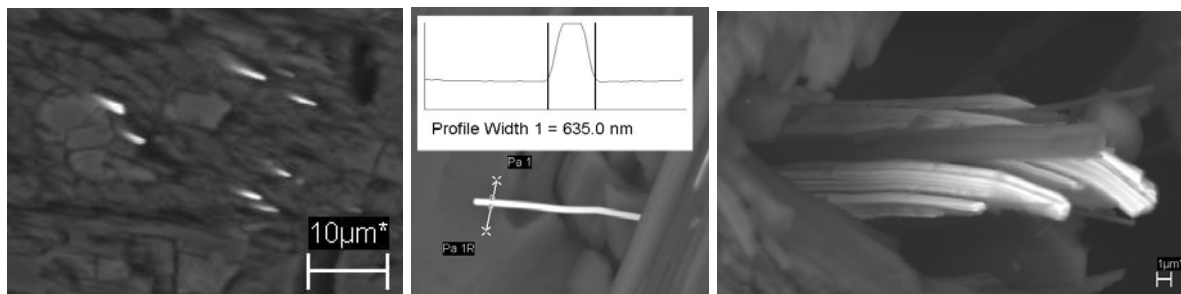


Рис. 1 Игольчатые кристаллы золота

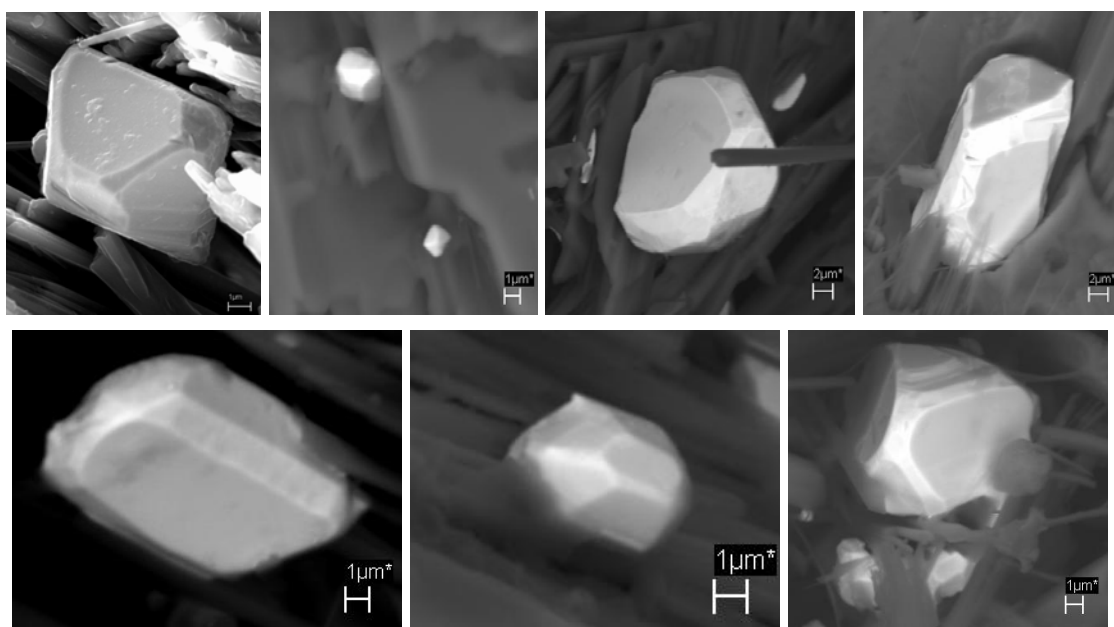


Рис. 2 Гранные микрокристаллы золота

Идеально развитые полногранные кристаллы самородного золота – явление довольно редкое. Обычно мы имеем дело с искаженными формами. Но такие искажения, как правило, подчиняются определенным закономерностям, связанным с условиями образования кристаллов.

Химическое растворение карбонатной составляющей штурфов и применение метода микширования сигнала в растровом электронном микроскопе позволило визуализировать самородное золото, представляющее собой микрокристаллы различного габитуса (рис. 2), с преобладанием гранных разновидностей октаэдра. Формирование гранных микрокристаллов золота в условиях скарнов обусловлено, в основном,

симметрией среды, питающей кристалл. С позиций принципа симметрии П. Кюри образование сферических и полногранных кристаллов возможно лишь в среде с симметрией шара, то есть при росте во взвешенном состоянии (например, в расплаве или в высокопроницаемой твердой среде, поддающейся уплотнению). Карбонатные породы, подвергшихся высокотемпературному воздействию кремнийсодержащих растворов, изобилуют микропустотами, в которых и происходила кристаллизация микрокристаллов золота при медленном изменении условий кристаллообразования.

Отсутствие ребер на большинстве микрокристаллах возможно вызвано двумя причинами:

- растворение ребер, обусловленное многократным привнесом гидротермальных растворов, и тогда образование микрокристаллов золота в пространстве и во времени могло сочетаться с процессами скарнообразования;
- постепенное отложение вещества на растущих гранях с формированием нового слоя до завершения роста подстилающего слоя.

Замена ребер октаэдра вогнутыми двугранными участками приводит к форме октаэдра с желобками на ребрах, которые нередко наблюдаются на кристаллах алмаза.

Работа выполнена при поддержке гранта Президиума ДВО РАН 06-III-A-08-339 и интеграционного проекта между УрО РАН и ДВО РАН «Онтогенез благородных металлов в природе, эксперименте и технологии».

МИНЕРАЛЬНЫЕ СФЕРОИДЫ

Палажченко В.И., Неронский Г.И.

Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск; veronica@ascnet.ru

К идеально сферическим формам, не редко встречаемым в минеральном микромире, относятся как к экзотике. Ранее сфероидам не редко приписывалось космическое или техногенное происхождение, но в последнее время находится все больше подтверждений их земного происхождения. В работе исследовались сфероиды, отобранные из рудной зоны, окисленной до глины охристого цвета. Зона расположена в левом борту цокольной террасы р. Бом (бассейн р. Нора, Амурская область), сложенной флишоидной толщей амканской свиты, что исключает космическое и техногенное происхождение сфероидов. В результате промывки в лотке 10 кг глины получено 252 г тяжелой фракции шлиха, из которого отобрано 187 мг свободного золота. Основную массу шлиха составляют сфероиды различной магнитности: магнитные и электромагнитные. По составу различаются железосодержащие сферулы с примесью марганца, железо-хромистые и силикатные индивиды.

Сфероиды характеризуются строгой сферической геометрией форм (рис.1), и имеют хорошо выраженную микроструктуру с элементами полигонизации роста. Морфологической особенностью большинства сфероидов малых размеров является их полое строение (рис.2). Оболочка сферы имеет поликристаллическое строение. Субмикрокристаллиты соединенные между собой в виде трехмерных скелетных кристаллов часто образуют комбинации октаэдрических вершинников. Встречаются индивиды с микроструктурой в виде нитевидных кристаллов, разрастающихся пучками перпендикулярно по отношению к нитевидному кристаллу, служащему подложкой. Из анализа контактов между частицами конденсационной дисперсной структуры и морфологии слагающих сфероиды частицы, можно сделать вывод, что по механизму возникновения данная структура относится к кристаллизационно-конденсационным структурам твердения, которые путем срастания микрокристаллитов образуют сфероидальный непрерывный сетчатый каркас. Внутренняя структура сфероидов (рис. 3) показывает, что от внешней поликристаллической оболочки по типу конкреции происходит заполнение внутреннего пространства сфероидов кристаллическими дендритовидными агрегатами

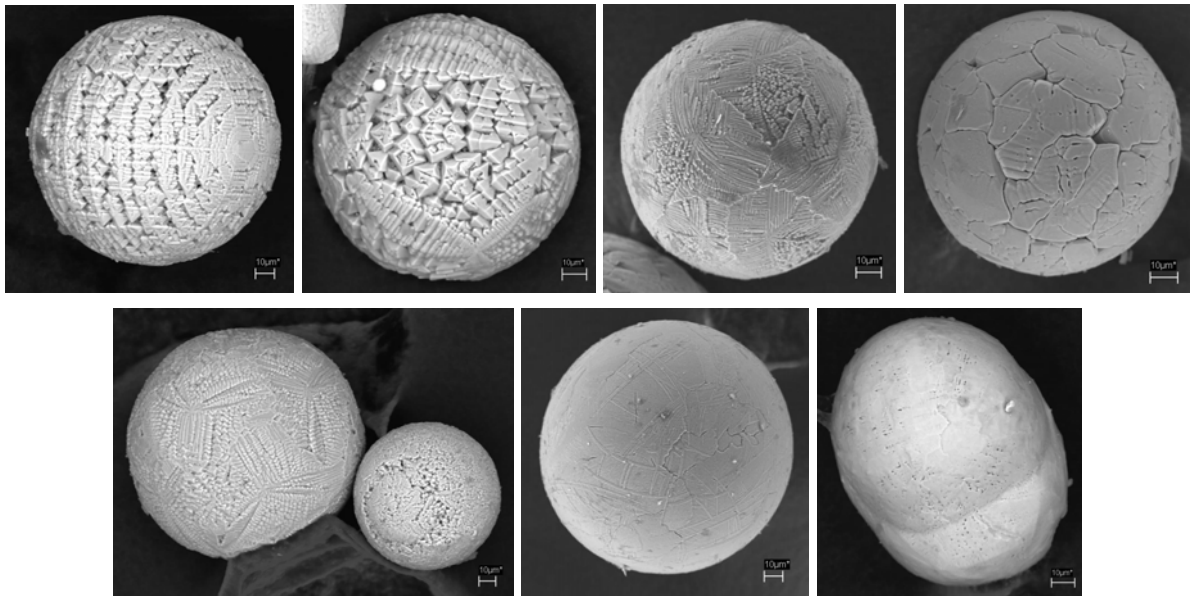


Рис. 1 Минеральные сфероиды

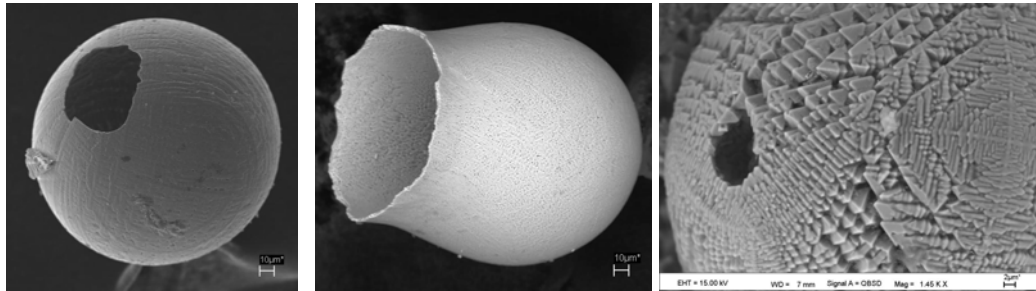


Рис. 2 Полые сфероиды

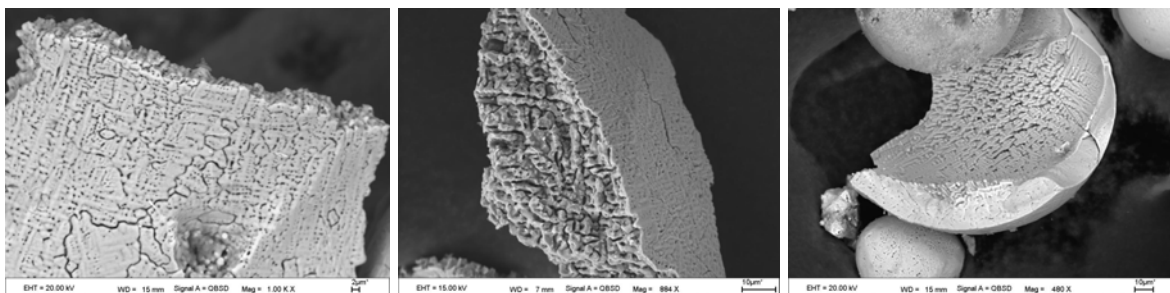


Рис. 3 Структура оболочки сфероидов

Механизм образования минеральных сфероидов можно объяснить с позиции механохимии, науки о реакционной способности твердых тел при их деформации и разрушении. Образование сферических частиц, например, установлено при измельчении в дробилках, где материал испытывает многократные импульсные воздействия при неупругом соударении. В результате накопления деформационных дефектов происходит разрушение и высвобождение накопившейся энергии. Момент разрыва межатомных связей вызывает сброс запасенной энергии и

приводит к резкому повышению реакционной способности. В результате импульсной механической нагрузки аккумулируется энергия, при высвобождении которой в момент разрыва за счет выигрыша в энергиях связей между атомами в кластере происходит выброс частицы. Величина одноактного выделения энергии сопоставима с энергией образования нанокристаллических частиц на фронте трещины. В зонах интенсивного дробления горных пород, где энергия воздействия достигает значительных величин, механическая активация вызывает образования структурных дефектов и активных центров, что всегда сопровождается экзотермическими процессами. Рост трещин сопровождается пластической деформацией и электризацией стенок трещин. Дополнительный вклад вносит переход электрически заряженных дислокаций на образующую поверхность. В результате разность плотности заряда на противоположных стенках трещины достигает значительных величин. Одноактное выделение энергии и вызывает образование наночастиц. А наличие электрически заряженных центров на образованных частицах стимулирует агрегацию и соответственно полиганизацию структуры сфероида.

Другим фактором в рудном процессе является наличие высококонцентрированного раствора под высоким давлением (применительно к изучаемому случаю, оно составляло 2-4 кбар). Переход пластических деформаций горных пород в разрывные приводит к резкому падению давления и интенсивному вскипанию раствора с образованием газовой фазы и кристаллизации компонентов в системе. В результате достигается результат аналогичный быстрой кристаллизации из расплава в воде.

Работа выполнена при поддержке проекта 06-III-A-08-339 Президиумом ДВО РАН.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ПАРАМЕТРЫ И ВОЗМОЖНАЯ ГЕНЕТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЗЕРЕН КВАРЦА В ГРАНИТАХ

Петров Д.А.

Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет)

Распределение зерен минералов в объеме горной породы и степень их агрегативности являются важным морфометрическим параметром, отражающим особенности формирования структуры. Примером использования этого параметра является классификация гранитов разных формационных типов по их макроскопическому облику, опирающаяся как раз на наблюдаемую форму агрегатов кварца.

Известно, что практически все крупные гранитные плутоны имеют полигенный состав и в их пределах могут встречаться комплексы гранитовой, аляскитовой, щелочногранитовой и субщелочно-лейкогранитовой формаций. С последними тремя формациями связаны различные редкометальные месторождения, а также пегматиты. При картировании таких объектов на первый план выходят различия в макроскопическом облике гранитоидов разных формаций. В результате детального изучения ряда плутонов Казахстана, Сибири и других регионов, исследователями было выделено три главных физиографических типа гранитоидов:

Граниты А – неравнозернистые граниты с беспорядочным расположением зерен кварца и полевого шпата, с низкой степенью агрегативности в расположении одноименных минералов. Как правило, это биотитовые или роговообманково-биотитовые граниты, слагающие массивы гранитовой формации.

Граниты Б – равнозернистые граниты с цепочечно-агрегативным расположением субизометричных зерен кварца, когда цепи последних окружают одноразмерные агрегаты и (или реже) одиночные кристаллы полевых шпатов. Такая структура характерна для аляскитов и лейкогранитов.

Граниты В – равнозернистые граниты с лапчато-агрегативным расположением изометричных зерен кварца, причем близкоразмерные агрегаты последних группируются в полевошпатовой массе на одном и том же расстоянии друг от друга. структурой типа В обладают щелочные альбитовые и альбит-амазонитовые граниты, составляющие щелочногранитовую и субщелочно-лейкогранитовую формацию [1].

Для более детальной характеристики пространственного распределения зерен кварца в граните уже недостаточно описательной

характеристики. Наряду с такими параметрами структуры, как форма и размеры минеральных зерен, пространственное распределение может быть оценено количественно. Для такой оценки существует широкий набор статистических методов, одним из которых является метод ближайшего соседа, впервые примененный для горных пород в 1969 г. Р. Кретцем [2], и усовершенствованный последующими исследователями [3, 4]. Метод заключается в расчете среднего расстояния до ближайшего соседа для всей популяции точек (уравнение 1) и сравнения его с предсказанным значением для случайного распределения такого же числа точек на такой же площади (уравнение 2). Отношение между рассчитанным и предсказанным значением используется для описания пространственного распределения зерен (уравнение 3):

$$r_a = \sum r_i / N \quad (1);$$

$$r_e = 1/2\sqrt{\rho} \quad (2);$$

$$R = r_a/r_e \quad (3),$$

где N это число точек, r_i – расстояние до ближайшего соседа i -й точки, и ρ - плотность точек (N/площадь). Отношение R может изменяться от 0 до 2,149, причем для $R=1$ означает случайное распределение, $R>1$ - упорядоченное распределение, $R<1$ – кластерное либо цепочечное распределение [2, 3].

Для исследования было взято три штуфа гранитов из разных массивов, которые по описанию и формационной принадлежности соответствуют типу А, Б и В. Их полированные сечения площадью 25-30 см² были отсканированы, и на полученных изображениях были оконтурены зерна кварца. Для каждого образца, кроме индекса R, определялся еще ряд параметров, представленных в таблице 1 (средний размер зерен, коэффициент вариации размера, фактор формы круга и коэффициент агрегативности, определяемый как среднее число зерен, срастающихся с изучаемым). Измерения проводились при помощи программы VideoTest.

Таблица 1.

Результаты измерений морфометрических характеристик кварцевых агрегатов

Тип гранита	Мода кварца, %	Размер зерен, мм	V, %	Фактор круга, отн.ед.	Индекс R, отн.ед.	Коэффициент агрегативности срастания
А	32	2,93	33,5	0,75 ±0,13	1,03 ±0,05	1,8
Б	32	2,12	19,2	0,78 ±0,12	0,95 ±0,03	2,1
В	36	4,10	26,7	0,82 ±0,12	1,19 ±0,04	1,3

Согласно работам Д. Джерама [3] и С. Икеды [4] для фаз, занимающих объем, значение R случайного распределения выше, чем для точек. В данном случае (мода 32-36%) $R=1.3$, то есть во всех трех образцах распределение зерен кварца кластерное, хотя и в разной степени. Как и следовало ожидать, наиболее низкое значение R (и самый высокий коэффициент агрегативности) у цепочечно-агрегативного кварца гранитов Б, а самое низкое – у кварца гранитов В. Повышенные (по сравнению с ожидаемыми) значения R в гранитах А объясняются, скорее всего, наличием двух генераций кварца [1], что подтверждается большими вариациями их размеров.

Причиной объединения зерен кварца в кластеры могут быть особенности условий формирования гранитов на заключительных стадиях кристаллизации. Как показали эксперименты С. Икеды [4], кластеризация зерен одноименных минералов может происходить при условии, что дигедральный угол в точке пересечения кристалл-расплав-кристалл будет более 60° (что возможно при определенном режиме охлаждения системы). При этом произойдет вытеснение остаточного расплава из минерального агрегата и кластеризация кристаллов. Если перенести эту закономерность на гранит, то в случае кристаллизации полевого шпата и последующей группировки его зерен в кластеры, кварц в остаточном расплаве будет кристаллизоваться в промежутках между кластерами. Соответственно, его зерна тоже образуют кластеры. Для щелочных гранитов типа В, где предполагается более ранняя кристаллизация кварца (из-за отличий в химическом составе расплава и температурных условиях [1]), такого, по-видимому не происходит, поэтому для зерен кварца там характерна более низкая агрегативность.

1. *Бескин С. М.* Редкометальные гранитовые формации / С. М. Бескин, В. Н. Ларин, Ю. Б. Марин; Л.: Недра. 1979. – 280 с.
2. *Kretz R.* On the spatial distribution of crystals in rocks / R. Kretz // *Lithos*, 1969, № 2, P. 39 - 66.
3. *Jerram D. A.* The spatial distribution of grains and crystals in rocks. / D. A. Jerram, M. G. Cheadle, R. H. Hunter, M. T. Elliot // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1996. V.125. P.60 – 74.
4. *Ikeda S.* Experimental study of the textural development of igneous rock in the late stage of crystallization: the importance of interfacial energies under non-equilibrium conditions / S. Ikeda, M. Toriumi, H. Yoshida, I. Shimizu // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2002. V. 142. P. 397 – 415.

**ПЕРЕХОД ОТ ЗЁРЕННОГО К АНСАМБЛЕВОМУ
(АГРЕГАТИВНОМУ, ФРУСТУМАЦИОННОМУ)
ПРЕДСТАВЛЕНИЮ ГОРНЫХ ПОРОД**

Поваренных М.Ю.

Отдел геологической литературы БЕН РАН, Москва; povar@igem.ru

С появлением в руках у исследователей автоматических анализаторов изображения, автогониометров, рентгеновских микротомографов и нейтронографических спектрометров анализа текстур (Гайдукова и др., 1989, 1991a,b; Ф.В.Индутный, 2005; Никитин и др., 2001a,б,в; Хозяинов и др., 1995, 1996, 1999; Heizmann, Christian, 1985; Thierry, Garais, Lecorre, 1988), резко вырос интерес к стереологии горных пород, а также к их теоретическому рассмотрению с использованием современного синергетического подхода и математического аппарата теорий графов и фрактальных кластеров (Войтеховский, 1994, 1996, 2003; Иванюк, 1991, 1992; В.В.Индутный, Кулик, 1982; В.В.Индутный, 1991, 1993; Маликов, 1985,1987). Однако, многочисленные попытки некритично взятого из минералогии формально-симметричного подхода к изучению строения горных пород, а также рассмотрение минерального зерна в качестве единственного подлинного элемента системы «горная порода» не привели к сколько-нибудь значащим теоретическим петрографически-классификационным результатам (Бродская,1989, 1990; Бродская, Марин, 1979, 2001, 2003; Делицин, 1985, 1990; Войтеховский, 1994, 1996, 2003).

Сущностное значение макрофизиографии (надструктуры) наряду со структурой, минеральным и химическим составом горной породы до сих пор недостаточно осознаётся в современной петрографии (не в пример учёным старой школы, таким как Левинсон-Лессинг, Евграф Фёдоров, Науманн и многим другим, а также натурфилософам древности) за достаточно редкими исключениями (Белоусов, 1987, 1991; Бескин, 1981; Бескин, Ларин, Марин, 1979; Beskin, Larin, Marin, 1996; Васильев и др., 1972; Драгунов, 1971; Егоров, 1996; Gouanovis, Gagny, 1987; Гульбин, 1996; Забродин и др., 1986; Иванюк, 1992; В.В.Индутный., 1982, 1991; В.А.Попов, 1985; Потапьев, 1971; Садовский и др., 1979, 1981, 1982, 1983, 1999).

Как было показано нами (Поваренных, 1989, 1996), первичным элементом объект-системы «горная порода суть природный минеральный парагенезис» следует считать не минеральное зерно (даже

для мономинеральной породы !), а некий минимальный по размерам агрегат зёрен – её так называемая «элементарная ячейка» (или «*фрустум*» – кусок, по Латыни, а явление предлагается назвать *фрустумацией*).

В докладе представлены первые шаги по выявлению и визуализации фрустумов, которые были предприняты в ходе макрофизиографического петрографического анализа горных пород на основе Общей Теории Систем Урманцева ОТСУ (1973, 1978, 1988, 2001). Теоретическая плодотворность подобного рассмотрения была установлена нами ранее для минералогии (Поваренных, 1988, 2002а, 2002б).

Фрустумация горных пород была нами впервые выявлена при воздействии коротковолнового ультрафиолетового излучения (длина волны $\lambda = 254$ нанометра) в нескольких образцах Каррарского статуарного мрамора и ещё в десятке образцов горных пород различного генезиса.

Таким образом, фрустумы были визуализированы в:

1) первично хемогенном, метаморфизованном мелко-среднезернистом равномерном просвечивающем, нетрещиноватом статуарном кальцитовом **мраморе** (Каррарское месторождение, Тоскана, Италия);

2) магматогенном среднезернистом неравномерном слабо-просвечивающем, слаботрещиноватом кальцитовом безрудном **карбонатите** (Большетагнинское ниобиевое месторождение, Восточный Саян, Россия);

3) первично магматогенном аутометасоматически изменённом мелко-среднезернистом, равномерном нетрещиноватом амазонит-альбитовом редкометалльном **граните**, а также в крупнозернистом до пегматоидного облика, равномерном нетрещиноватом альбит-амазонитовом редкометалльном **граните** (Этыкинское танталовое месторождение, Забайкалье, Россия);

4) в метасоматическом крупнозернистом, просвечивающем, трещиноватом датолитовом **скарне** (Дальнегорское месторождения, Приморье, Россия);

5) первично магматогенном гидротермально изменённом крупнозернистом, полупрозрачном, сильнотрещиноватом силицитовом **ядре пегматита** (Калба, Казахстан);

6) первично магматогенном аутометасоматически изменённом средне-мелкозернистом, равномерном нетрещиноватом щелочном редкометалльном **граните** Зашихинского тантало-ниобиевого месторождения (Восточная Сибирь, Россия).

Люминесцентные исследования были проведены с использованием ртутно-кварцевой лампы высокого давления СВД-120 ($\lambda = 365$ нанометра) как источника возбуждения. Фрустумы в Каррарском мраморе, карбонатите из Большетагнинского месторождения и амазонит-альбитовом Этыкинском редкометалльном граните были визуализированы по ярко-

голубому свечению люминесценции с широкой полосой в районе 490 нм, которое приписывается (Gotze e.a., 1999) излучению кислородных комплексов. Интенсивность люминесценции в соседних фрустумах (тёмно-фиолетового цвета) в этих образцах горных пород была в 2-3 раза меньше, чем у визуализированных по ярко-голубому свечению. Фрустум в крупнозернистом датолитовом скарне Дальнегорского месторождения визуализирован по светло-жёлтому свечению люминесценции двухвалентного европия с полосой в районе 445 нанометра и трёхвалентного церия с двумя полосами в районе 350 и 370 нанометров.

Характерные размеры и форма фрустумов в исследованных горных породах существенно различаются. Так, наименьшие по числу их составляющих минеральных зёрен принадлежат мономинеральным горным породам - датолитовому скарну, силицитовому кварцевому ядру пегматита и статуарному мрамору: (около 25-50 зёрен в сечении или 1-2 см² и около 125-300 зёрен в объёме). Фрустумы в кальцитовом карбонатите содержат 50-70 зёрен кальцита в срезе (2-3 см²) и около 300-450 зёрен в объёме. Около 300-500 минеральных зёрен в срезе (3-4 см²) содержат фрустумы из щелочного Зашихинского гранита (около 1000-1500 зёрен в объёме). Самые крупные фрустумы также зафиксированы в полиминеральных горных породах - амазонит-альбитовом и пегматоидном альбит-амазонитовом гранитах, и содержат более 1500 минеральных зёрен калиевого полевого шпата, кварца, альбита, литиевой слюды и аксессуарных колумбит-танталита, торита, пирохлора и циркона) в срезе (6-10 см²) и более 5000-6000 зёрен в объёме. В мелкозернистых гранитах (Зашихинское месторождение, Вост. Саян), претерпевших разнообразные метасоматические изменения, первичная фрустумация представляет собой 3-5 сантиметровые в диаметре, субизометричные (в плане) агрегаты минеральных зёрен, в объёме нередко интерпретируемые, как раскручивающиеся спирали – аналоги ячеек Бенара - высотой до 10 см и ориентированные по градиенту диссипации (Пригожин, 2002).

Отмечено, что наложенные процессы (амазонитизация, альбитизация и окварцевание в гранитах, развитие рудной минерализации – колумбит-танталита, пирохлора, циркона и торита - в щелочном граните) наследуют границы фрустумов в качестве ослабленных зон в этих горных породах и в какой-то степени подчёркивают их своим преимущественным распространением.

МОРФОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КРИСТАЛЛОВ В МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ И ПРАКТИКЕ

Попов В.А.

Институт минералогии УрО РАН, Миасс; popov@ilmeny.ac.ru

Форма наряду с химическим составом и структурой является атрибутом кристалла. Кристаллы и зёрна минералов могут появиться вследствие двух процессов, принципиально различных по механизму движения поверхностей индивидов: кристаллизации (роста) и перекристаллизации. В процессе кристаллизации индивиды увеличиваются в размере путём движения собственных (идиоморфных) поверхностей, в кристалле создаётся ростовая анатомическая картина, которая описывается семью законами анатомии [1, 2]. В процессе кристаллизации форма обладает созидательной функцией, т. е. грани разных простых форм создают внутри кристалла физически и химически различные элементы анатомии. Поэтому рост кристаллов можно рассматривать как непрерывную диссимметризацию пространства. Это и есть реальный механизм разделения (сепарации) атомов элементов и изотопов в процессе роста.

В процессе перекристаллизации происходит движение границ у всесторонне плотно соприкасающихся индивидов. У полиэдров перекристаллизации не бывает идиоморфных поверхностей, они всегда некристаллографичны, "границы" плавно изогнуты, анатомическая картина однородна. Перекристаллизация в отличие от кристаллизации создаёт принципиально другой тип индивидов по форме и анатомии. Перекристаллизация бывает только в агрегатах.

Перекристаллизация всегда начинается с рекристаллизации - появления новых центров роста в участках максимально деформированной матрицы. Движение границы у этих центров роста сначала идёт по направлениям максимальных деформаций в матрице, образуются сложные по форме зёрна. Когда эти зёрна достигнут границами друг друга, начинается укрупнение их (собственно перекристаллизация) за счёт движения границ в сторону меньшего радиуса кривизны поверхности. По наблюдениям природных объектов (гранулированный кварц, мраморы и др.), полиэдров перекристаллизации крупнее 8-10 мм не обнаружено. Нередко в перекристаллизованных бывших гигантозернистых объектах остаются реликты недеформированной матрицы, которые кажутся особо крупными полиэдрами перекристаллизации. Однако в этих реликтах остаётся и реликтовая ростовая анатомия (зоны роста, двойники,

включения и т.д.), что позволяет их отличать от полиэдров перекристаллизации.

Весьма информативна скульптура на гранях разных простых форм. На одной и той же грани она бывает очень разнообразна (в пределах симметрии грани) и повествует об относительной скорости роста с соседними гранями, об изменении формы кристалла, об изменении механизма роста, о явлениях растворения, о ростовой симметрии кристалла. Например, на кристаллах "моноклинного" пирротина скульптура соответствует гексагональной сингонии, на кристаллах ставролита и арсенопирита - ромбической сингонии, на высокотемпературных кристаллах плагиоклазов - моноклинной сингонии, на ранних кристаллах перовскита - кубической сингонии, и т.д. Если рентгеновские данные отражают состояние решётки минерала в условиях проведения анализа, то форма и скульптура граней говорят о симметрии кристалла во время роста.

Внешняя и захороненная (в анатомической картине) форма кристаллов - основа всех генетических интерпретаций в минералогии. Состав кристаллов информативен только в морфологическом выражении - зональность и секториальность в ростовой анатомии, тела (области) диффузии и распада во вторичной анатомии. Современные теории типоморфизма минералов, парагенетического анализа минералов, моделирования "абсолютного" возраста минеральных систем созданы без необходимого морфологического анализа и требуют существенной доработки или даже пересмотра. Особое внимание следует уделить изотопной секториальности кристаллов [4]. Именно изотопная секториальность кристаллов позволяет говорить о различии электронной структуры разных изотопов одного элемента. Отсюда следует реальный механизм разделения (сепарации) изотопов в процессах кристаллизации.

В процессе кристаллизации на минеральных индивидах может возникнуть три типа поверхностей: идиоморфная (собственная), ксеноморфная (отпечатковая) и индукционная (компромиссная). Диагностика индукционной поверхности в минеральных агрегатах чрезвычайно важна при морфологическом анализе - единственный точный признак совместного одновременного роста минералов. Поскольку идиоморфная поверхность далеко не всегда плоскогранная, могут расти индивиды в виде скелетов, антискелетов, сферокристаллов, перистых образований, с грубыми буграми роста и т. п., то индукционная поверхность лишь в частных случаях относится к типу цилиндрических (закон кристаллографической индукции Ферсмана), в общем случае возникают более сложные компромиссные поверхности [2].

В минералогии давно известны многочисленные случаи эпитаксии разных минералов. В последнее время с помощью морфологического анализа в природных объектах установлено множество случаев синтаксии разных минералов, в том числе: двух полевых шпатов

(калишпат + плагиоклаз), двух хлоритов (клинохлор + лейхтенбергит), двух слюд (биотит + мусковит), двух амфиболов (моноклинных, ромбических, моноклинного с ромбическим), биотита с амфиболом и с пироксеном (макроскопические биопириболы) и т.д. Эти ориентированные сростания встречаются от макроуровня до наноуровня, подтверждением чему являются электронные снимки биопириболов. Кристаллографические законы в наносростках биопириболов и в макробиопириболах одинаковы. В наносростках границы влияют на рентгеновскую картину и, соответственно, на моделирование структуры "супериндивидов" биопириболов, а в макросростках - нет.

Морфологическими наблюдениями установлена совместная одновременная кристаллизация многих полиморфов: кальцит + арагонит, пирит + марказит, рутил + брукит, силлиманит + кианит, графит + алмаз и др. [3]. Принято считать, что один из минералов каждой пары рос в метастабильных условиях. Однако, наличие классических индукционных поверхностей у сростков кристаллов с блестящими гранями заставляет иначе интерпретировать подобные сростки. С одной стороны, необходимо признать некоторое перекрытие "полей устойчивости" минералов этих пар. С другой стороны, в среде должны существовать одновременно разные типы строительных частиц, которые идут на строительство разных полиморфов.

Можно полагать, что относительная скорость роста граней разных простых форм на кристаллах определяется количественными соотношениями разных строительных частиц в среде. Множественность габитусов кристаллов как-то коррелируется с множественностью типов строительных частиц, в том числе - с различием изотопного состава. Представление о множественности типов строительных частиц в природных средах удобно использовать для объяснения формы кристаллов, секториальности кристаллов, синтаксии минералов с близкими составами и структурами, сростаний полиморфов и для основы создания новой теории роста кристаллов.

1. Григорьев Д. П. О законах анатомии кристаллов // Кристаллография, 1971. Т. 16. Вып. 6. С. 1226-1229.

2. Попов В. А. Практическая кристалломорфология минералов. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1984. 190 с.

3. Попов В. А., Попова В. И. Парагенезисы форм кристаллов минералов. Миасс: УрО РАН, 1996. 103 с.

4. Попова В. И. Нейтронно-активационная радиография минералов. Миасс: УрО РАН, 1995. 188 с.

ШПИНЕЛЬ-ОЛИВИНОВЫЕ СРАСТАНИЯ В ПЕРИДОТИТАХ КОКЧЕТАВСКОГО МАССИВА

Селятицкий А.Ю.

Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск; dyadyasasha@ngs.ru

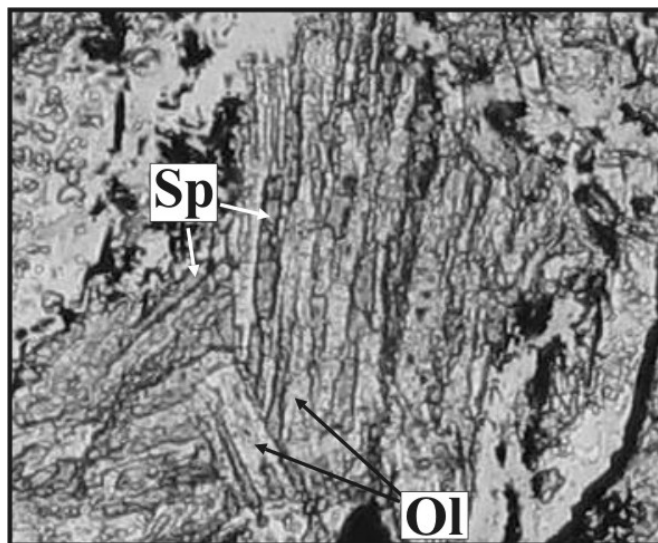
Кокчетавская коллизионная зона в Северном Казахстане представляет собой фрагмент протерозойской коры в составе Центрально-Азиатского складчатого пояса [1] и содержит метаморфические породы высоких / сверхвысоких давлений. Метаосадочные алмазодержащие породы и гранатовые перидотиты западной части массива образовались при давлении выше 40 кбар и температуре порядка 1000 °С [2] в результате погружения при среднекембрийской субдукции на глубину не менее 140 км. Породы восточной части массива погружались на меньшую глубину; однако максимальное погружение превышало 80 км, о чем свидетельствует находка коэсит-содержащих сланцев [3].

Шпинелевые и гранат-шпинелевые гарцбургиты в восточном блоке массива залегают среди сланцев и кварцитов зерендинской серии в форме линзовидных тел в 2-5 км западнее дер. Енбек-Берлык. Они произошли из метасоматически измененных базальтов, преобразованных в существенно хлоритовые породы [4, 5], которые находились до субдукции в верхней части земной коры и относятся по [6, 7] к Fe-Ti типу «коровых» ультрабазит / базитов [8]. P-T-параметры метаморфизма гарцбургитов составляют 780-840 °С, 14-15 кбар [5] и соответствуют шпинелевой фации глубинности.

Гарцбургиты имеют необычный химический состав. Они отличаются от типичных мантийных перидотитов повышенным содержанием Al_2O_3 (20-21,5 мас. %), FeO (12,5-22 мас. %) и P_2O_5 (до 0,3 мас. %) и пониженным содержанием SiO_2 (32-34 мас. %) и MgO (16,5-26 мас. %). Кроме того, эти породы обеднены Cr_2O_3 (130-150 ppm) и обогащены TiO_2 (1-2,6 мас. %).

Высокое содержание глинозема в хлоритовом протолите обусловило возникновение большого количества магнезиально-железистой шпинели – до 20 об. %. Кроме этого, в породах широко развит оливин, ортопироксен, ильменит. В некоторых разновидностях присутствовал железистый гранат, позже замещенный магнетит-шпинель-амфиболовыми псевдоморфозами. Шпинель и оливин образуют сростки, в которых вытянутые включения шпинели ориентируются параллельно друг другу и удлинению оливиновых зерен (см. рисунок). Железистость ($f = Fe / (Fe + Mg)$) оливина и шпинели в шпинелевых гарцбургитах составляет 0,12-0,22 и 0,29-0,35 соответственно. В гранатсодержащей разновидности гарцбургитов

железистость оливина и шпинели гораздо выше: 0,45 и 0,64 соответственно.



Шпинель-оливиновые микроструктуры в гарцбургитах района дер. Енбек-Берлык, Кокчетавский массив (С. Казахстан)

Ориентированные вроски шпинели в оливине гарцбургитов напоминают структуры распада твердых растворов (ламели), которые могли возникнуть в минерале на стадии декомпрессии при эксгумации погруженной литосферной плиты. Примеры существования твердого раствора оливин-шпинель не известны. Мы полагаем, что шпинель-оливиновые микроструктуры образовались в результате закономерного срастания оливина и шпинели при одновременном росте (синтаксические срастания). Синтаксические вроски шпинели в оливине могли возникнуть при метаморфизме хлоритового протолита в погруженной при коллизии литосферной плите. Судя по кристаллическим структурам оливина и шпинели, такие срастания возможны путем совмещения слоев MgO_6 -октаэдров, имеющих как в структуре шпинели (перпендикулярно L_3 ПКУ) так и в структуре оливина (перпендикулярно L_6 ПГУ). В такой кристаллографической ориентировке минералов слои MgO_6 -октаэдров имеют одинаковый структурный мотив, в результате чего осуществляется двумерный контроль срастания. Образованию синтаксических срастаний оливина и шпинели могла также способствовать слоистая структура хлорита как минерала-предшественника.

Возможность одновременного роста оливина и шпинели при разложении хлорита подтверждается экспериментальными данными: в интервале давлений от 3 до 18 кбар и $T > 750^\circ C$ магнезиальный хлорит превращается в энстатит, форстерит и шпинель [9].

Автор благодарит академика В.В.Ревердатто и к.г.-м.н. С.З.Смирнова за научные консультации и конструктивные замечания.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ «Ведущие научные школы» НШ-4922.2006.5 и Фонда содействия отечественной науки.

1. *Theunissen K., Dobretsov N., Shatsky V.S., Smirnova L., Korsakov A.* The diamond-bearing Kokchetav UHP massif in northern Kazakhstan: exhumation structure // *Terra Nova*. 2000. V. 12. P. 181-187.

2. *Zhang R.Y., Liou J.G., Ernst W.G., Coleman R.G., Sobolev N.V., Shatsky V.S.* Metamorphic evolution of diamond-bearing and associated rocks from the Kokchetav massif, northern Kazakhstan // *Journal of Metamorphic Geology*. 1997. V. 15. P. 479 – 496.

3. *Шацкий В.С., Теннисен К., Добрецов Н.Л., Соболев Н.В.* Новые свидетельства метаморфизма сверхвысоких давлений в слюдяных сланцах участка Кулет Кокчетавского массива (Северный Казахстан). *Геология и геофизика*. 1998. Т. 39. № 8. С. 1039-1044.

4. *Ревердатто В.В., Селятицкий А.Ю.* Хлоритовые породы и хлоритизированные базальты как возможные предшественники метаморфических перидотитов и пироксенитов в Кокчетавском массиве, Северный Казахстан. // *ДАН*. 2004. Т. 394. № 4. С. 533-536.

5. *Ревердатто В.В., Селятицкий А.Ю.* Оливин-гранатовые, оливин-шпинелевые и ортопироксеновые метаморфические породы Кокчетавского массива, Северный Казахстан. // *Петрология*. 2005. Т. 13. № 6. С. 564-591.

6. *Carswell D.A., Harvey M.A., Al-Samman A.* The Petrogenesis of constraining Fe-Ti and Mg-Cr garnet peridotite types in the high grade gneiss complex of Western Norway. *Bull. Mineral.* 1983. V. 106. P. 727-750.

7. *Brueckner H.K., Medaris L.G.* A general model for the intrusion and evolution of “mantle” garnet peridotites in high-pressure and ultrahigh-pressure metamorphic terranes // *J. Metamorphic Geology*. 2000. V. 18. P. 123-133.

8. *Ревердатто В.В., Селятицкий А.Ю., Ремизов Д.Н., Хлестов В.В.* Геохимические различия «мантйных» и «коровых» перидотитов и пироксенитов высоких / сверхвысоких давлений. *ДАН*. 2005. т. 400. № 1. С. 72-76.

9. *Chernosky J.V., Berman R.G., Bryndzia L.T.* // In: *Hydrous phyllosilicates (exclusive of micas)*. V.19. Review in mineralogy. Wash. (D.C.): Miner. Soc. Amer. 1988. P.295-346.

КОРОНЫ ГРАНЕЙ ТЕТРАГОНАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Смирнова Н.Л.

Московский государственный университет, snl194@mail.ru

Коллектив ученых Санкт-Петербургского государственного горного института создал замечательную коллекцию рисунков кристаллов природных и синтетических соединений [1, 2]. Эта коллекция позволяет исследовать закономерности состава и строения внешних кристаллических форм идиоморфных кристаллов.

Все внешние формы (ВФ) кристаллов состоят из элементов - граней (n -гонов), вершин, ребер. Ранее нами исследовались вершины полиэдров, как совокупности и последовательности, примыкающих к вершинам граней, вершинники, как совокупности вершин, а также гранные формулы внешних форм. Нами также проводилось исследование граней, окруженных разными вершинами. Цель данной работы - исследовать окружение центральных граней разными гранями, называемыми лигандами и образующими неполную корону. Под неполной короной радиуса 1 или просто короной радиуса 1 многогранника P разбиения некоторого пространства X_n [3] названа совокупность многогранников данного разбиения, смежных с P по $(n-1)$ -мерным граням. Иначе говоря, нами рассмотрены грани тетрагональных ВФ, приведенных в [1] и их первая координационная сфера - корона, состоящая из лигандов n -гонов сочлененных с центральным n -гоном по ребрам. Установлено, что все ВФ состоят из n -гонов с n 3-.12, .14, .16 (точки ставим перед двузначным числом), а следовательно центральные грани и их короны состоят из 3-.12, .14, .16 n -гонов.

Короны представляем в виде последовательностей из n в прямых скобках (например, |3344| или |3434|). Число идентичных n в короне называем ИВ (идентичная валентность центральной грани по лигандам 3 и 4 равна 2). Совокупность ИВ короны называем РИВ и ставим в уголки скобки ($\langle 2/2 \rangle$ и $\langle 2/2 \rangle$). Как видим одному и тому же РИВ $\langle 2/2 \rangle$ могут соответствовать разные короны |3344, 3434|. Последовательностям n в короне ставим в соответствие последовательности букв. Идентичным n соответствуют одинаковые буквы, разным n – разные буквы. Одному и тому же РИВ могут соответствовать разные последовательности букв. Например, РИВ $\langle 2/2 \rangle$ соответствуют последовательности aabb и abab.

Всем 12 центральным граням 3-.12, .14, .16 тетрагональных кристаллов из [1] поставлены в соответствие РИВ, буквенные формулы и короны из n . Например, $\langle 2/2 \rangle$ aabb |3344, 3355, 4455,...|, $\langle 2/2 \rangle$ abab |3434, 4545, 4646,...|. Установлено, что в короне может быть 2-6 различных n , а

идентичных 1-6, 8-10, .12. Корона может состоять только из идентичных п 3-6, 8-10, .12. Короны из 2-6 разных п-гонов могут содержать 1-6, 8 идентичных п-гонов. Следует отметить, что короны центральных граней простых форм с п 3-5 состоят из идентичных п 3-5. Помимо корон из всех п составлены короны из разных п (качественные формулы, к-формулы). Например [34, 35, 45, 46]. Приводим разные к-формулы корон (значения п располагаем в порядке от меньшей к большей): |3, 34, 34(5, 6, 7, 8, 9, .10), 345(6, 7, 8), 346(7, 8), 348(.10, .16), 3456(7, .11, .12, 14, .10.11), 3468(.12), 35, 35(6, 7, 8, .10, .16), 356(8, .14), 357(8), 358(.12), 36, 36(7, 8, .11), 37, 38|, |4, 45, 45(6, 7, 8, 9, .10, .11, .14), 456(7, 8, .10, .12), 4567(.10), 457(8, .10, .12), 458(.10, .14), 46, 46(7, 8, 9, .10, .11, .12, .14), 467(.10, .11, .14), 468(.12, .10.11), 47, 47(8, .10, .11, .12), 48, 48(.10, .16), 49, 4.10, 4.11, 4.12|, |5, 56, 56(7, 8, .10, .14), 567(.12, .14), 57, 58, 5.10, 5.14|, |6, 67, 68, 6.10, 6.12, 78, 7.11, 8, 8.10, 9, .10, 10.14, .12|. Всего выявлено 106 качественных корон, из них одинарных - 8, бинарных - 26, 3-арных - 38, 4-арных - 27, 5-арных - 6, 6-арная - 1. Арность корон называется разной валентностью (РВ). РВ равна 1-6. В коронах минимальными п-гонами являются 3- - 8-, .10-гоны, причем 6-, 7-, 8-, .10-гоны имеются в 9 коронах из двух разных лигандов. Корон с минимальным 3-гоном равно 37, 4-гоном - 44, с 5-гоном - 12, с 6-гоном - 5, с 7-гоном - 2, с 8-, .10-гоном по одной. Короны простых и дуальных им форм, тел Платона, Архимеда, Гесселя, Федорова входят в множество из 106 корон: 3, 34, 35, 36, 38, 3.10, 4, 46, 48, 4.10, 4.12, 5, 56, 68, 6.10. Дополнительная корона 3.10.

Приводим совокупность всех установленных разных РИВ (цифры располагаем от меньшей к большей): <3-6, 8-10, .12>, <1/(2, 3, 4, 5, 6), 1/1/(1, 2, 3, 4, 6), 1/1/1/(1, 2, 4), 1/1/1/1/(1, 2, 3), 1/1/1/1/1, 1/2/(2, 3, 4, 5, 6, 8), 1/2/(2/2, 2/3), 1/2/(2/2/4), 1/3/(3, 4), 1/1/2/(2, 3, 4), 1/1/1/2/3>, <2/(2, 3, 4, 5, 6, 8), 2/2/(2, 3, 4, 5, 6), 2/4/4, 2/2/(2/2, 3/4, 4/6)>, <3/(3, 4, 5)>, <4/(4, 6, 8, .12), 4/4/(6, 8)>, <6/6>. Всего установлено 65 РИВ, причем 8 из них содержит 1 ИВ, 19 - два ИВ, 21 - три, 11 - четыре, 5 - пять, 1 - шесть ИВ. Из 65 РИВ у 32 РИВ минимальный ИВ равен 1, у 15 - 2, у 9 - 3, 4, и у одного - 6. У простых РИВ состоящих из одного ИВ его минимальное значение равно максимальному и может иметь значение 8-10, .12. Сумма ИВ в РИВ равна значению п центрального п-гона (общая валентность ОВ). Например, фуллерен 60 имеет две разные грани. У центрального 5-гона корона состоит из пяти 6-гонов [6], РВ равно 1, ИВ равно РИВ равно <5>. У центрального 6-гона качественная корона состоит из 5- и 6-гонов [56], имеет РВ равное 2, ИВ у 5- и 6-гона равно 3, РИВ <3/3>, ОВ 3+3=6. Качественно-количественная формула короны обеих граней будет [6] <5>, [56] <3/3>.

В циклах из разных букв одинаковые буквы могут образовывать участки из 2-6 букв. Помимо последовательностей из всех букв составлены сокращенные последовательности (к-формулы.). Для этого вместо последовательности из нескольких соседних одинаковых букв оставлена

одна буква. Например, последовательности $aabb$ и $abab$ будут иметь к-формулы ab и $abab$, а количественные отношения букв в к-формулах будут $2/2$ и $1/1/1/1$. Приводим 34 буквенные к-формулы корон: a , $[ab]$, $[ab]c$, $[ab]ab$, $[ab]ac$, $[ab]cd$, $[ab]abc$, $[ab]acd$, $[ab]cde$, $[abab]ab$, $[abab]ac$, $[abab]cd$, $[abac]bc$, $[abac]bd$, $[abac]dc$, $[abac]ad$, $[ab]cade$, $[ab]cdef$, $[abac]abd$, $[ababa]bab$, $[ababa]bac$, $[ababa]cdc$, $[abab]cade$, $[abac]abac$, $[abac]abad$, $[abac]dadc$, $[abac]dbdc$, $[ababa][cdadc]$, $[abacaba]ded$, $[ababab][ababab]$, $[ababac][ababac]$, $[abacdc][abacdc]$, $[ababababa][cdadc]$, $[abac]abacabacabac$. К-формулы состоят из 1-8, .10, .12, .14, .16 букв. Число к-формул соответствующих числу букв равно: 1 – 1, 2 – 1, 3 – 1, 4 – 3, 5 – 3, 6 – 9, 7 – 1, 8 – 8, .10 – 2, .12 – 3, .14 – 1, .16 – 1. В буквенных формулах выделены фрагменты из двух и более букв, сохраняющихся в разных формулах или преобразующихся друг в друга в результате упорядоченного замещения буквы на одну, две другие. Приводим отношения чисел букв. Числа поставлены в порядке от меньшего к большему: $1/1/1$, $1/1/1/(1, 1/1, 1/1/1)$, $1/1/1/1$, $1/1/1/1/1$, $1/1/1/1/1/1$, $1/1/1/1/1/1/1$, $1/1/1/1/1/1/1/1$, $1/1/1/1/1/1/1/1/1/1/1/1$, $1/2$, $1/1/2$, $1/1/1/(2, 1/2, 1/1/2, 1/1/1/1/1/2)$, $1/2/2$, $1/1/2/2$, $1/1/1/(2/2, 1/2/2, 1/1/1/2/2)$, $1/2/2/2$, $1/1/1/(1/1/2/2/2, 1/2/2/2/2)$, $1/3$, $1/1/3$, $1/1/1/(3, 1/1/3, 1/1/1/1/3)$, $1/1/3/3$, $1/1/1/1/3/3/3/3$, $1/4$, $1/1/1/4$, $1/1/4/4$, $1/5$, $1/1/1/(5, 1/1/5)$, $1/6$, $1/2/3$, $1/1/2/3$, $1/1/1/2/3$, $1/2/3/3$, $1/1/2/4$, $1/2/4/4$, $1/1/2/5$, $2/2$, $2/3$, $2/4$, 3 , $3/3$, $3/3/3/3$, 4 , 5 , 6 , 8 , 9 , .10, .12. Многообразие корон определяется упорядоченной комбинаторикой 12 n-гонов в 12 циклических последовательностях. Новые данные закономерно впишутся в приведенные системы данных. В других системах короны построены аналогично.

1. Болдырев А.К., Доливо-Добровольский В.В., Шафрановский И.И., Флинт Е.Е., Преображенский Ю.П., Аншелес В.А., Лямина А.Н. Михеев В.И., Рунке Э.Ф., Доливо-Добровольская Г.М. Определитель кристаллов. ОНТИ-НКТП Л.-М. 1937. Т. 1. ч. 1. с. 438.

2. Доливо-Добровольский В.В., Шафрановский И.И., Алявдин В.Ф., Преображенский Ю.П., Рунке Э.Ф., Икорникова Н.Ю., Балашева М.Н. Определитель кристаллов. 1939. Т. 1. ч. 2.

3. Коломейкина Е.В. О локальных условиях правильных разбиений двумерных пространств постоянной кривизны. // Математические исследования в кристаллографии, минералогии и петрографии. Труды Всероссийской научной школы. -Апатиты. Изд-во К&М 2005. С. 75-81

ТИПОМОРФИЗМ ЦИРКОНОВ КАК КРИТЕРИЙ ГЕНЕЗИСА ГРАНИТОИДОВ ВЕРХОЯНО-КОЛЫМСКИХ МЕЗОЗОИД

Хабибулина Т.С.

ИГАБМ СО РАН, Якутск; tkhabi@mail.ru

Впервые выполненное автором изучение цирконов гранитоидов различных магматических формаций (петрогенетических типов) региона [1] показало, что совокупность морфологических типов и типоморфных особенностей составов цирконов может служить надежным критерием генезиса и потенциальной рудоносности гранитоидов, а также может использоваться для систематики последних при геологическом картировании. Цирконовые популяции конкретных массивов каждой из изученных гранитоидных формаций специфичны и различаются по набору морфотипов цирконов и их процентному содержанию в популяции (рис. 1). Морфотипы выделялись по предложенной [2] классификации цирконов, основанной на установлении зависимости роста и различия символов пирамидальных граней кристаллов циркона от химизма и степени неоднородности среды кристаллизации (индекс агапитности IA), а призматических – от температуры и водонасыщенности материнских и дифференцированных расплавов (температурный индекс IT).

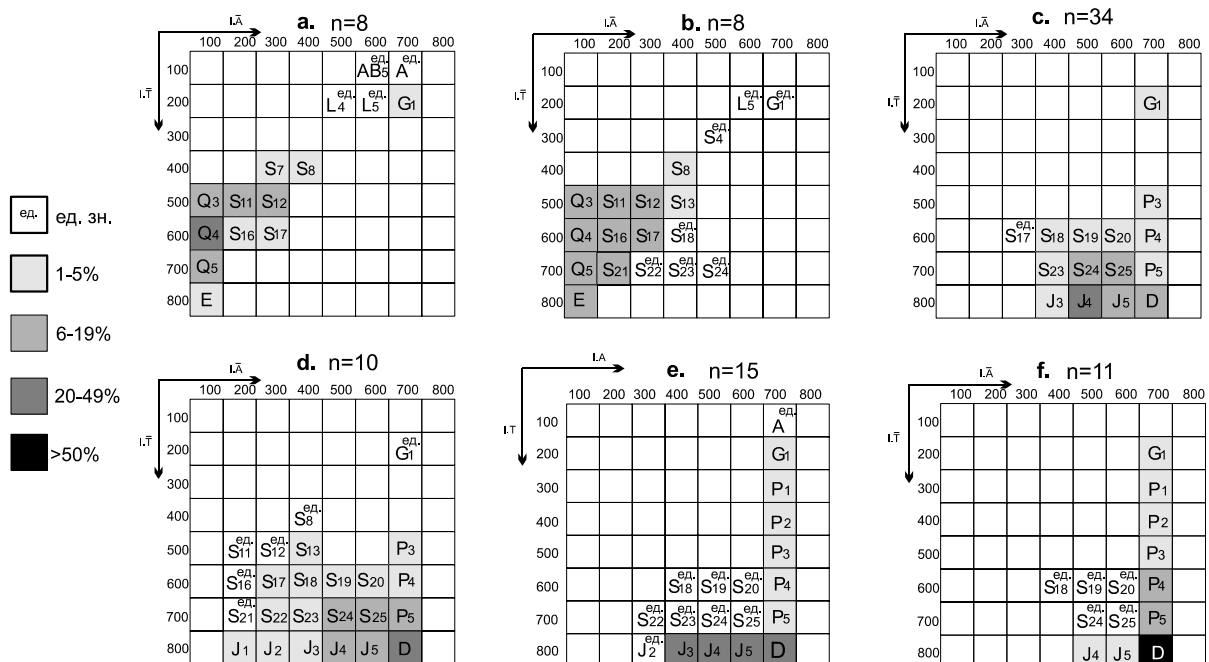


Рис. 1. Усредненные статистические диаграммы популяций цирконов гранитоидов различных петрогенетических типов Верхояно-Колымских мезозоид (в % морфотипов от популяций); n – количество проб. Граниты петрогенетических типов: а – S, б – IS, в – M, д – I, е – L, ф – A. IA – индекс агапитности, IT – индекс температур.

По набору морфотипов в популяциях цирконов среди изученных гранитоидов Верхояно-Колымских мезозоид четко различаются четыре группы:

1) гранитоиды гранит-лейкогранитной и гранодиорит-гранитной формаций корового происхождения (S- IS-типы) (рис. 1. а и b), кристаллизовавшиеся из высокоглиноземистых расплавов умеренной и высокой водонасыщенности в условиях низких значений отношений щелочность/глиноземистость;

2) гранитоиды габбро-тоналит-гранодиоритной и диорит-гранодиорит-гранитной формаций (M- и I-типы) мантийно-корового происхождения (рис. 1, с и d), кристаллизовавшиеся из высокотемпературных расплавов в гетерогенной среде при варьирующих повышенных значениях индекса агпаитности IA. Различие между ними заключается в широком распространении в гранитоидах I-типа постмагматических, обогащенных элементами-примесями, высокощелочных морфотипов цирконов ряда P_n , сформированных при воздействии высокотемпературных щелочных растворов глубинного происхождения. Для цирконовых популяций гранитоидов I-типа характерно также разнообразие реститовых и ксеногенных морфотипов, в частности, присутствие реститовых цирконов пород различных ступеней регионального метаморфизма, что подтверждает выводы петрологов о формировании магматических расплавов при вертикальной миграции очага;

3) гранитоиды латитового ряда (L), формировавшиеся в зонах регионального растяжения, что обеспечило поступление дополнительного тепла и летучих из очагов глубинных высокотемпературных щелочно-основных расплавов в зону магмогенерации и ощелачивание и плавление под их воздействием нижнекоровых субстратов [3, 4]. Отличительными особенностями цирконовых популяций этих гранитоидов (рис. 1. e) является преобладание высокотемпературных морфотипов «щелочной» P_n ветви и первичная обогащенность элементами-примесями (Hf, U, Th, Y). Среднестатистические параметры популяций отвечают таковым пород повышенной щелочности мантийного или преимущественно мантийного генезиса.

4) щелочнополевошпатовые и щелочные граниты A-типа, цирконовые популяции которых (рис. 1. f) отличаются от таковых всех остальных гранитоидов региона наиболее четко направленным щелочным трендом эволюции морфотипов при максимальном температурном диапазоне их формирования ($900-200^{\circ}\text{C}$), что отвечает кристаллизации цирконов из богатых летучими и щелочами, длительно охлаждавшихся высокотемпературных корово-мантийных расплавов.

Наиболее информативным параметром состава магматических цирконов остается $\text{ZrO}_2/\text{HfO}_2$ отношение, снижающееся в одноименных

морфотипах с уменьшением роли мантийной составляющей в петрогенезисе включающих их гранитоидов. Концентрации примесных элементов широко варьируют, в зависимости от степени неоднородности среды кристаллизации, с одной стороны, и состава магмобразующих субстратов – с другой.

1. *Хабибулина Т.С.* Типология и состав цирконов гранитоидов Верхояно-Колымских мезозойд (петрогенетические аспекты). Якутск: Сахаполиграфиздат, 2003. 147 с.

2. *Pirin J.P.* Zircon and Granite Petrology / Contrib. to Miner. and Petrol., 1980, v. 73, p. 207-220.

3. *Трунилина В.А., Бабушкина С.А., Орлов Ю.С.* Латитовые рудоносные магматические системы хр. Полоусного (северо-восток Верхояно-Колымских мезозойд). /Рудные месторождения континентальных окраин. – Владивосток, Дальнаука, 2001. С. 22-38.

4. *Хабибулина Т.С., Трунилина В.А.* Типология цирконов как критерий генезиса и рудоносности гранитоидов Северного пояса Верхояно-Колымской орогенной области. /Металлогения Северо-Западной Пацифики. Тектоника, магматизм и металлогения активных континентальных окраин. – Владивосток, Дальнаука, 2004. С. 214-217.

МИКРОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ПЛАГИОКЛАЗА: ДОСТИГНУТЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИ КОМПЬЮТЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ

Шакин С.С.

Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, Санкт-Петербург,
admin@ad.igpp.ras.spb.ru

В микроструктурный анализ – рассмотрение форм ориентировок кристаллов в горной породе – плагиоклаз был вовлечен сравнительно недавно – в пятидесятых годах двадцатого века. Это, учитывая широкую распространенность данного минерала, может вызвать удивление, но связано с чрезвычайной трудоемкостью подобных исследований и необходимой высокой квалификацией для их проведения. Ранние диаграммы ориентировки плагиоклаза были выполнены с СПГУ ([1], стр.47) и констатировали то факт, что плоскость пинокоида [010] плагиоклаза располагается параллельно плоскостной текстуры тектонитов и метаморфитов, и в этом аналогична спайности биотита. Для интрузивных пород это позднее было подтверждено геологами томской школы [2]. Ось внутреннего вращения, по данным [3], чаще всего параллельна линейности и шарнирам складок.

Новый этап исследований был начат работами А.Н.Казакова [4]. Здесь было показано, что для плагиоклаза имеет смысл строить по меньшей мере пять разных диаграмм – перпендикуляры пинокоидам [010] и [100], оси внутреннего вращения ($\perp 010/RS$), оси ориентировки в поле внешних напряжений (оси сжатия – растяжения). Примерно одновременно в работе [5] было отмечено, что, в связи с триклинностью плагиоклаза, нормали к пинокоидам имеют не только ориентировку как линии, но и направление, и зафиксированы (+) и (-), которые и являются в настоящее время общепринятыми. Однако, несмотря на практические исчерпывающие теоретические проработку проблемы, собственно ориентировка плагиоклаза в разных породах измерялась весьма мало, что было связано с трудоемкостью данных исследований.

Современный этап исследований, с применением компьютерных технологий, начат в США работой [6], в России, позднее, была опубликована наша работа [7]. Теперь для получения ориентировки любого направления (со знаком) в совокупности кристаллов плагиоклаза в шлифе необходимо измерить в каждом зерне четыре элемента: две оси индикатрисы и два пинокоида или грани, с возможной заменой последней плоскостью двойникования. Ориентировки любых элементов кристаллов затем рассчитывались компьютером на основании диаграммы Е.С.Федорова. О последней необходимо сказать особо. В российской

литературе углы между элементами кристалла плагиоклаза другие, чем в англоязычной, особенно это заметно на направлении $\perp[100]$ (сравнить [8], разные издания и [9,10]). Предлагаемый программный комплекс базируется на российском варианте диаграммы Е.С.Федорова.

Созданный нами в настоящее время программный комплекс для микроструктурного анализа плагиоклазов на столике Федорова написан в среде DELPHI и включает в себя четыре модуля. 1 - модуль ввода исходных данных, дает возможность посмотреть список всех зерен, измеренных в ориентированных шлифах одного штуфа, и обеспечивает переход к другим модулям по желанию пользователя. 2 – модуль ввода или просмотра данных по одному зерну. Показывает диаграмму Федорова и положение на ней замеренных элементов структуры. Здесь предусмотрена возможность «реверсов» - переворотов «кристалла» вокруг осей индикатрисы на 180° таким образом, чтобы диаграмма Федорова выполнялась максимально точно (таких «реверсов» три, по числу осей индикатрисы). 3- стереограммы ориентировки (если известна ориентировка шлифа, то и географической) произвольного (по выбору оператора) элемента кристалла. Всего предусмотрено шесть вариантов: $\perp[100]$, $\perp[010]$, $\perp[001]$, $\perp 010/RS$, ось сжатия, ось растяжения. Каждый элемент на стереограмме показан либо крестом (если в верхней полусфере отрицательный конец оси, либо кругом – если положительный). Проведены изолинии плотности точек на стереограмме с переменным (задаваемым оператором) углом сглаживания. 4- модуль показывающий параметры пространственной ориентировки элементов (без учета знака): энтропию, корреляционную размерность, степень хаотичности.

1. Судовиков Н.Г. Тектоника, метаморфизм, мигматизация и гранитизация пород ладожской формации // Труды лаборатории геологии докембрия. Вып.4. М.1954.195с.

2. Гертнер И.Ф. Оптическая ориентировка плагиоклаза в породах Иоко - Довыренского мафит - ультрамафитового плутона (Северное Прибайкалье) // Динамометаморфизм и петроструктурная эволюция пород мафит - ультрамафитовой ассоциации. Томск. 1996. с.37-39

3. Кожевников В.Н. Условия формирования структурно-метаморфических парагенезисов в докембрийских комплексах. Л..1982. 51с.

4. Казаков А.Н. Динамический анализ микроструктурных ориентировок минералов. Л..1987. 235с.

5. Wenk H.R. et all Preferred orientation of plagioclase-neutron diffraction and U-stage data

//Tectonophysics. 1986. 126. p.271-284

6. Benn K. Mainpice D. An interactive program for determination of plagioclase crystal axes orientations from U-stage measurements: an aid for petrofabric studies //Computers and Geosciences. 1989. 15. p.1127-1142

7. Шакин С.С. Быстров А.Ф. Копьютерная технология микроструктурного анализа плагиоклазов //ЗВМО. 2000. №5. с.103-110

8. Саранчина Г.М., Кожевников В.Н. Федоровский метод Л..1985. 208с.

9. *Egydio-Silva M., Mainprice D.* Determination of stress directions from plagioclase fabrics in high grade deformed rocks (Alem paraiba shear zone, Ribera fold belt, southeastern Brazil) // *Journal of Structural Geology*-1999. 21.№12. p.1751-1771
10. *Burri C. et al.* Die optische Orientierung der Plagioklase. Basel. 1967. 334s.

**КРИСТАЛЛОГЕНЕЗИС
В ПРИРОДНЫХ
И ИСКУССТВЕННЫХ
СИСТЕМАХ**

ОСОБЕННОСТИ РОСТА КРИСТАЛЛОВ В СПЛОШНЫХ СРЕДАХ (МЕТАМОРФИЧЕСКИХ И МЕТАСОМАТИЧЕСКИХ ПОРОДАХ)

Азимов П.Я.

Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, Санкт-Петербург,
az@pa1400.spb.edu

В большинстве случаев внимание исследователей привлекают кристаллы, выросшие в свободной среде (из раствора, расплава или пара). В частности, многие природные кристаллы образуются из водных растворов (низкотемпературных или гидротермальных) и силикатных расплавов [1-3]. Однако так же широко распространены в природе кристаллы, выросшие в стеснённых условиях. К ним, в частности, относятся кристаллы минералов метаморфических и метасоматических пород. Их образование происходит из межзерновых и капиллярных флюидов, присутствующих в породе. Изучение таких кристаллов может быть важным источником информации об особенностях кристаллизации в сплошных средах. Признаками, указывающими на условия и механизм роста, являются морфология и анатомия кристаллов, а также структура их агрегатов и взаимоотношения с другими минералами породы. При росте кристаллов в стеснённых условиях эти признаки могут быть связаны с условиями и механизмами собственного роста индивидов и с взаимодействием этих индивидов с матрицей и другими индивидами.

Анализ черт морфологии и анатомии зёрен минералов, формировавшихся в стеснённых условиях, показывает, что для них характерны все те же особенности, что и для минералов, растущих свободно: зональность, секториальность, двойники, скелетный рост, расщепление (рис. 1). Эти особенности проявляются как в порфиробластах, так в зёрнах, слагающих матрицу породы. Это позволяет предположить, что механизмы кристаллизации при росте в стеснённых условиях те же, что и при свободном росте. Такой вывод подтверждается и при анализе скульптуры поверхности зёрен. Исследования поверхности зёрен граната из метаморфических и метасоматических пород (рис. 2) показывают [4], что для них обычны те же элементы скульптуры (вицинальные холмики, макроступени и их эшелоны, участки слоистого и нормального роста), что и для кристаллов граната, выращенных из расплава или раствора при свободной кристаллизации [5-7]. Для природных пиритов из метаморфических пород также характерна скульптура, обычная для свободно растущих кристаллов [8].

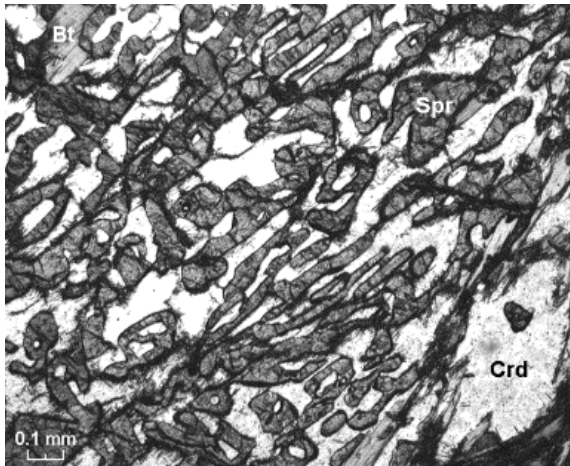


Рис. 1. Скелетный кристалл сапфирина в кордиеритовой породе (Mg-Al метасоматиты). Центрально-Кольская гранулитогнейсовая область. р. Медвежья, Кольский п-ов.

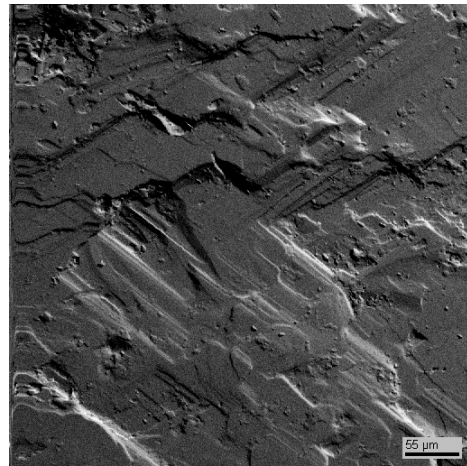


Рис. 2. Макроступени на поверхности зерна граната из гранат-биотитового сланца. Северное Приладожье.

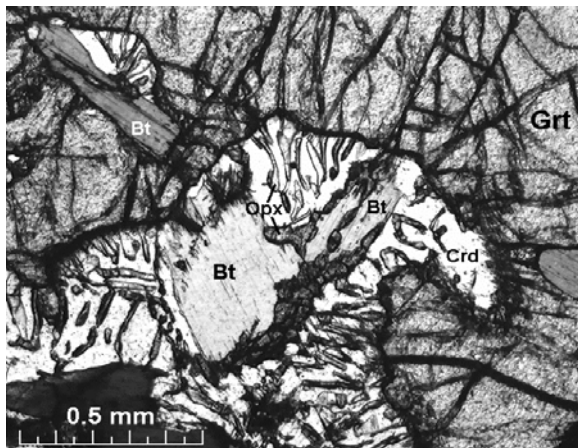


Рис. 3. Ортопироксен-кордиеритовые симплектиты (псевдоморфоза по гранату). Центрально-Кольская гранулитогнейсовая область. р. Медвежья, Кольский п-ов.

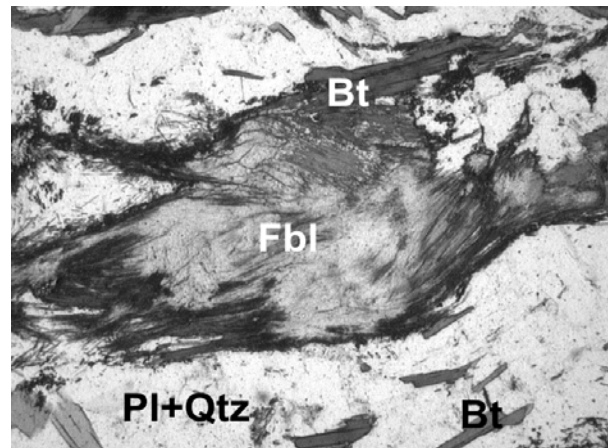


Рис. 4. Агрегат спутанноигольчатого фибролита псевдоморфно замещает лейсты биотита. Урагубская зеленокаменная структура. СЗ часть Кольского п-ова.

К особенностям кристаллизации в стеснённых условиях надо отнести:

- возникновение кристаллизационного давления;
- формирование агрегатов зёрен, составляющих матрицу породы;
- возникновение реакционных структур.

Кристаллизационное давление при росте порфиробластов проявляется в виде раздвигания призматических и пластинчатых кристаллов слюд, хлоритов или амфиболов с образованием структур обтекания. Такие структуры не связываны с деформациями породы при

тектонических процессах, так как они, как правило, являются посткинematическими.

Строение агрегатов зёрен, слагающих матрицу породы, зависит от характера образования/преобразования породы, механизмов кристаллизации и степени её деформации. Для анализа таких структур хорошо подходят статистические методы, в том числе описание межзерновых границ и распределения зёрен в объёме породы как фрактальных величин [9-12]. Существуют и экспериментальные исследования формирования таких агрегатов [13-14], но они немногочисленны и недостаточно характеризуют механизмы кристаллизации в полиминеральных системах.

Важными особенностями, присущими метаморфическим и метасоматическим породам, являются реакционные структуры (псевдоморфозы, реакционные каймы, симплектиты) (рис. 3-4). Из этих структур экспериментально исследованы псевдоморфозы [14-18] и реакционные каймы [19], но в этих экспериментах практически не уделялось внимание кинетике их формирования. Поскольку метаморфические и метасоматические реакции происходят при сохранении породы в твёрдом состоянии, то все продукты этих реакций могут быть названы автоморфозами [16]. Отсутствует ясность, какие условия приводят к формированию новой структуры породы, а какие – к наследованию существующих. Однако, анализируя условия возникновения псевдоморфоз и симплектитов (обычно – замещение крупных зёрен агрегатом более мелких, секреторный характер роста, наследование химического состава первичных фаз), можно предположить, что они формируются при лимитирующем влиянии растворения протофаз и ограниченном массопереносе в системе. Если скорость растворения замещаемой фазы мала по сравнению со скоростью кристаллизации новообразованных фаз, а массоперенос не в состоянии обеспечить перераспределение вещества в объёме породы, то новообразованные фазы замещают исходные, нередко образуя теневые структуры. Такие условия могут возникать, например, при малой подвижности одного из компонентов, входящих в старые и новые фазы (например, в большинстве псевдоморфоз метаморфических пород наследуется Al: мусковитовые псевдоморфозы по ставролиту, плагиоклазу, кианиту; фибролитовые или кианитовые агрегаты по мусковиту и биотиту; сапфирин-кордиеритовые симплектиты по силлиманиту; в других наследуются Si, Fe и Mg: куммингтонитовые псевдоморфозы по ортопироксену, кордиерит-, плагиоклаз- и силлиманит-ортопироксеновые, биотит- или амфибол-плагиоклазовые – по гранату, хлоритовые – по биотиту, серпентиновые – по оливину и ортопироксену, и т.д.). Образование псевдоморфоз, как правило, связано всё же с изменением состава минерала – привнесом или выносом каких-либо компонентов. Симплектиты могут образовываться практически изохимически (например, альбит-диопсидовые симплектиты

по омфациту). Ориентировка индивидов, слагающих симплектитовый агрегат, позволяет установить направление массопереноса. Возникновение зональных реакционных кайм, вероятно, в первую очередь лимитируется скоростью массопереноса.

Все названные структуры, очевидно, должны проявляться в системах с существенной неравновесностью. В системах, близких к равновесию, можно ожидать структур, близких к гранобластовой, но более сложных, так как на них будет оказывать влияние и характер массопереноса в систем. Здесь необходимы как теоретических анализ подобных систем, так и их экспериментальные исследования, которые пока явно недостаточны.

Исследования поддержаны грантом Y1-G-15-01 программы BRNE, грантом “Научная школа В.А. Глебовицкого” и Фондом поддержки отечественной науки.

1. *Boistelle R.* Mineral crystallization from solution // *Estud. Geol.* 1982. v. 38. pp. 135-153.
2. *Козлова О.Г.* Рост и морфология кристаллов. М.: МГУ. 1980. 356 с.
3. Процессы реального кристаллообразования. / Под ред. Н.В. Белова. М.: Наука. 1977. 234 с.
4. *Азимов П.Я.* Механизмы кристаллизации метаморфических гранатов // X Всеросс. Петрогр. Совещ., т. 4. “Метаморфизм, космические, экспериментальные и общие проблемы петрологии”. Апатиты: 2005. с. 7-9.
5. *Woensdregt C.F., Meeldijk J.D.* AFM imaging of growth spirals and dissolution phenomena on crystalline interfaces of minerals // *EUG-10. J. Conf. Abst.* 1997. v. 4. No. 1.
6. *van Haren J.L.M., Woensdregt C.F.* Melt growth of spessartine ($Mn_3Al_2Si_3O_{12}$) // *J. Crystal Growth.* 2001. v. 226. pp. 107-110.
7. *Nicolov M.F., Woensdregt C.F.* AFM reveals steps in Mn-Al silicates crystals obtained from melt // *Cryst. Res. Technol.* 2003. v. 38. No. 2. pp. 150-152.
8. *Мельников В.С., Вовк П.К., Янчук Э.А.* Вицинальные образования на гранях кристаллов пирита // *Минер. сб. Львовск. ун-та.* 1966. т. 20. No. 3. с. 365-369.
9. *Гульбин Ю.Л.* Методы количественного анализа и моделирование структуры минеральных агрегатов. СПб: СПбГГИ. 2004. 146 с.
10. *Иванюк Г.Ю., Яковенчук В.Н.* Регулярные и случайные дендриты: фрактальный подход // *Зап. ВМО.* 1996. No. 3. с. 16-25.
11. *Carlson W.D.* The significance of intergranular diffusion to the mechanisms and kinetics of porphyroblast crystallization // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1989. v. 103. pp. 1-24.
12. *Carlson W.D.* Competitive diffusion-controlled growth of porphyroblasts // *Mineral. Magaz.* 1991. v. 55. pp. 317-330.
13. *Пунин Ю.О.* К вопросу механизма перекристаллизации // *Зап. ВМО.* 1965. т. 94. No. 3. с. 459-462.
14. *Гликин А.Э.* Полиминерально-метасоматический кристаллогенез. СПб: Журнал “Нева”. 2004. 320 с.
15. *Гликин А.Э., Синай М.Ю.* Экспериментальное изучение генезиса монокристалльных псевдоморфоз // *Зап. ВМО.* 1983. т. 112. No. 6. с. 742-748.
16. *Гликин А.Э., Синай М.Ю.* Морфолого-генетическая классификация продуктов замещения кристаллов // *Зап. ВМО.* 1991. т. 120. No. 1. с. 3-17.
17. *Синай М.Ю., Шахмурадян А.Р.* Опыт сравнения природных и искусственных продуктов замещения // *Зап. ВМО.* 1995. т. 124. No. 5. с. 47-57.

18. *Putnis A.* Mineral replacement reactions: From macroscopic observations to microscopic mechanisms // *Mineral. Magaz.* 2002. v. **66**. No. 5. pp. 689-708.
19. *Larikova T., Zraisky G.* Experimental corona textures modelling: Differences in corona-forming reactions in olivine–plagioclase and orthopyroxene–plagioclase interfaces during eclogitisation of gabbros // *Mitt. Österr. Miner. Ges.* 2005. v. **150**.

КВАТАРОННАЯ КОНЦЕПЦИЯ КОНДЕНСАЦИИ МИНЕРАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА

Асхабов А.М.

Институт геологии КНЦ УрО РАН; Сыктывкар

Исследование природы и строения вещества на наноуровне, разработка технологии получения нанокристаллических материалов в настоящее время относится к числу фундаментальных научных проблем, к решению которых приковано внимание большого числа физико-химических, материаловедческих и минералогических лабораторий мира. Наука о веществе переживает второй за последние сто лет этап вторжения в мир объектов, размеры которых находятся между размерами отдельных атомов и молекул, с одной стороны, и макроскопических тел - с другой.

В последние годы нами развивается комплекс научных идей и положений, касающихся процессов и механизмов кластерной самоорганизации вещества на наноуровне, получивший название «кватаронная концепция». Эта концепция оказалась весьма эффективной для анализа процессов предкристаллизационного структурирования и конденсации минерального вещества, решения нанотехнологических задач.

Ключевым положением новой концепции является существование в неравновесных условиях специфических кластеров нанометровых размеров – кластеров «скрытой» фазы или кватаронов. Эти кластеры не могут быть описаны в терминах известных состояний вещества. По существу они представляют собой новую форму атомно-молекулярной организации вещества, не имеющую макроскопических аналогов.

При полной реализации валентности (ковалентных взаимодействиях) кластеры «скрытой» фазы - кватароны превращаются в большие молекулы, а при установлении трехмерной упорядоченности (расположении атомов по законам решетки) – в кристаллические зародыши. В каждый момент времени кватароны могут иметь достаточно непредсказуемую геометрическую конфигурацию. В полиэдрической интерпретации – это обычно икосаэдрические или подобные им динамические структуры, которые легко аппроксимируются сферой.

Потенциальными центрами кристаллизации становятся только кватароны, радиус которых $r > 4\delta$, где δ - диаметр кластерообразующих атомов (молекул) или структурных единиц. Несмотря на необходимость выполнения ряда условий (заполненность внутренних оболочек, нефрактальность, наличие кристаллографической симметрии и т.д.), вероятность кристаллизации кватарона при достижении критического

размера достаточно велика, поскольку его структура становится все более близкой к структуре кристалла. Динамическая и относительно нежесткая структура кватарона рано или поздно попадает в симметричную «ловушку» кристалла.

Очевидно, если значительная часть вещества в кристаллообразующей среде связана в описываемые здесь кластеры, то они в той или иной мере будут участвовать в росте кристаллов. Их присоединение к кристаллу облегчается тем, что они топологически близки к структурным модулям кристалла. Полная же адаптация структуры кластера к структуре кристалла происходит на растущей грани. В рамках кватаронной концепции находят объяснение фундаментальные закономерности роста кристаллов: кинетики их роста, внешней морфологии, образования дефектов, вхождения примесей и т.д.

Кватароны – это кластеры – предшественники не только кристаллических зародышей, но и других форм структурной организации вещества на наноуровне, в частности хорошо известных фуллеренов. Фуллереновый каркас строится на сферической поверхности кватарона, минуя всякие последовательные этапы сборки

Весьма важную роль кватароны и образующиеся на их основе относительно жесткие кластерные наночастицы играют в формировании ультрадисперсных (наноструктурированных) конденсированных веществ в твердом и жидком состояниях. Структурно-текстурные особенности таких веществ зависят от природы, размеров, свойств, способов сопряжения и степени релаксации конденсирующихся наночастиц. При этом возможно образование широкого класса аморфных материалов – от обычных стекол до более или менее упорядоченных материалов типа благородного опала. Нередко кватароны, фуллерены или иные кластерные образования в конденсированном состоянии располагаются по законам решетки и тогда мы имеем объекты, обладающие свойствами кристаллов. К примеру, это имеет место в фуллеритах–кристаллах, состоящих из кластеров углерода (фуллеренов).

Кватароны и кватаронная форма организации нановещества имеет фундаментальное значение для понимания природы и генезиса минерального вещества. Прежде всего кватароны – это протоминеральные частицы, «эмбрионы» минералов, «полуфабрикаты» структурных модулей минералов, которые определяют особенности структурной и морфологической организации кристаллического и некристаллического минерального вещества (минералоидов). Кватароны и их иерархические структуры более крупных размеров обеспечивают условия для формирования всего наблюдаемого разнообразия морфологических форм нанокристаллов и некристаллических минеральных нанобъектов.

Нет сомнения в том, что такие удивительные объекты, как кватароны и, казалось бы, невозможная кватаронная форма самоорганизации вещества привлекут внимание специалистов в различных областях науки и

найдут применение в молекулярном и супрамолекулярном дизайне, в конструировании различных материалов, в управлении динамикой наносистем и химических реакций, в решении проблем физики и химии наноразмерных систем.

ПОВЕДЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ АНОМАЛИЙ РОСТА КРИСТАЛЛОВ

Бочаров С.Н., Гликин А.Э.

Санкт-Петербургский государственный университет, sergey@ag2460.spb.edu

Кинетические аномалии роста кристаллов [1–3] представляют собой резкие осцилляции скорости роста граней, расположенные в узких температурных интервалах. Для интерпретации их природы необходимы данные об их поведении с изменением концентрации раствора, температуры и движущей силы. Однако эти параметры жестко взаимосвязаны, что не позволяет изучать их индивидуальное влияние классическим микрокристаллизационным методом. Поэтому мы обратились к исследованию аномалий электрохимического восстановления металлов, исходя из того, что этот процесс и обычный рост кристаллов из растворов аналогичны по своей природе. Аналогия была доказана тем, что выявленные нами аномалии восстановления меди в растворе медного купороса действительно оказались сопоставимыми с аномалиями роста медного купороса [4]. Отметим, что электрокристаллизация ранее успешно применялась для изучения механизма послойного роста кристаллов [5].

В этой работе нами изучалось изменение температурного положения, интенсивности и полуширины кинетических аномалий с изменением величины движущей силы (перенапряжения), химического состава и концентрации раствора. Исследования проводились при развертке перенапряжения от -40 до -150 мВ, брались значения тока при перенапряжениях -50, -100 и -140 мВ. Температура изменялась с шагом 0.2 °С в интервале 47-52 °С, где расположены два крупных экстремума. Процесс изучался в химически разных средах – растворах медного купороса (2.5, 10, 15, 20 и 25 г на 100 г воды, что позволило выявить концентрационные зависимости параметров аномалий) и азотнокислой меди (15 г на 100 г воды). Для предотвращения образования оксидов меди в растворы добавлялся 1 мл серной и азотной кислоты соответственно.

Ранее для роста кристаллов из водно-солевых растворов были изучены зависимости параметров аномалий от величины движущей силы [6] и наличия примеси в растворе (этанол) [7]. Было также проанализировано смещение и уменьшение интенсивности экстремумов с пересыщением в разных температурных интервалах [6]. Замеченная связь смещения с формой кривой растворимости [6] не подтверждается для медного купороса, у которого смещение отсутствует, а кривая растворимости имеет вогнутую форму [5].

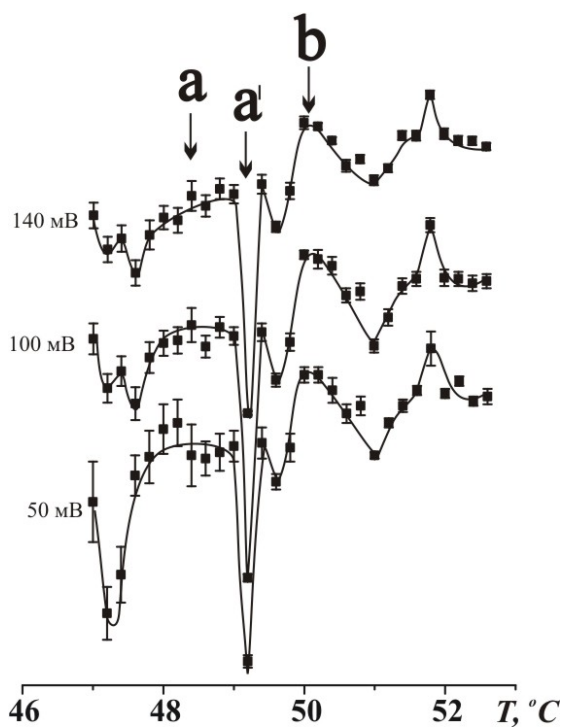


Рис. 1. Зависимость кинетических аномалий электрокристаллизации меди от перенапряжения.

Для меди нами также не было обнаружено смещения аномалий с изменением перенапряжения. На температурных зависимостях силы тока (скорости роста) для перенапряжений 50, 100 и 140 мВ в растворе медного купороса (15 г на 100 г воды) все пики одинаковы по температурной локализации, интенсивности и полуширине (рис. 1). В противоположность этому с изменением концентрации наблюдается их смещение с температурой, одинаковое для трех изученных пиков (рис. 2). При изменении концентрации интенсивность экстремумов незакономерно изменяется в пределах 150-220 %. Полуширина имеет тенденцию к уменьшению от 1.2 до 0.5 °С, что связано со степенью наложения экстремумов.

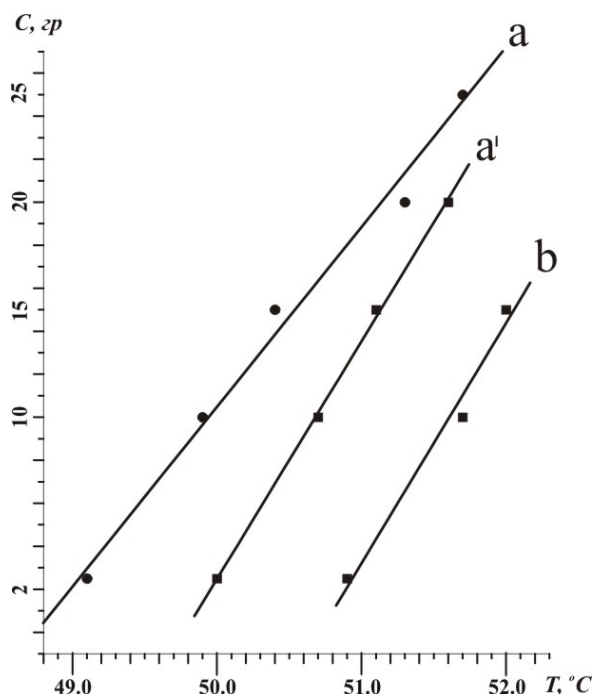


Рис. 2. Зависимость температурного положения экстремумов от концентрации раствора. Буквы у кривых соответствуют экстремумам на рис. 1.

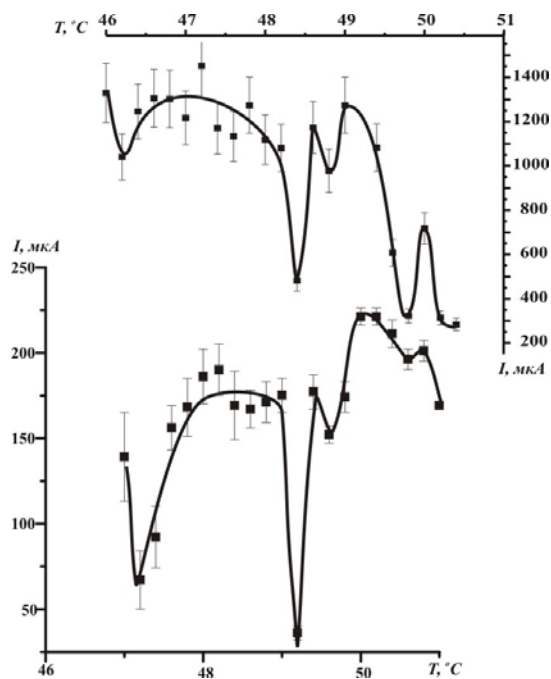


Рис. 3. Кинетические аномалии восстановления меди в растворе нитрата меди (верхняя кривая) и сульфата меди (нижняя кривая).

Аномалии восстановления меди в растворах медного купороса и нитрата меди имеют высокую степень подобия (рис. 3), но в растворе нитрата меди они смещены в низкотемпературную область на ≈ 0.5 °С и примерно в 2 раза более интенсивны.

Приведенные данные показывают, что кинетические аномалии наиболее чувствительны к изменению концентрации, чем к какому-либо другому параметру. Подобие аномалий меди в растворах сульфата и нитрата меди, а также подобие аномалий меди и медного купороса свидетельствуют о том, что причины кинетических аномалий в большей степени зависят от катиона, чем от аниона. Природа этих явлений пока не раскрыта, однако ясно, что электрокристаллизация является перспективным методом для изучения тонких эффектов механизма роста.

Работа поддержана грантами РФФИ 04-05-64416 и INTAS (YSF 05-109-4809).

1. *Сипягин В.В.* Некоторые аномалии скоростей роста граней NaClO_3 и KClO_3 в зависимости от температуры при постоянном пересыщении // Кристаллография. 1967. Вып. 4. С. 678-683.

2. *Сипягин В.В., Чернов А.А.* Аномалии температурной зависимости скоростей роста граней кристаллов KNO_3 , NaNO_2 , NaNO_3 , NaClO_4 и сегнетовой соли из водных растворов // Кристаллография. 1972. Вып. 5. С. 1003-1008.

3. *Kibalczyk W., Kolasinski W.* Badanie liniowej predkosci wzrostu krystalow KDP // Zesk. nauk. Plodz. 1977. N 271. S. 51-62.

4. *Бочаров С.Н.* Кинетические аномалии роста кристаллов как индикаторы структурных перестроек раствора // Вестник СПбГУ. Сер. 7. Вып. 3 (№ 23). 2004. С. 16-21.

5. *Бостанов В., Русинова Р., Будевский Е.* Скорость распространения моноатомных слоев и механизм электролитического осаждения серебра // Рост кристаллов. Т. 11. М.: Наука. 1975. С. 131-137.

6. *Гликин А.Э., Сипягин В.В., Пунин Ю.О.* О влиянии пересыщения на поведение аномалий скоростей роста кристаллов // Кристаллография и кристаллохимия. Вып. 4. Л.: Изд. ЛГУ. 1982. С. 25-33.

7. *Сипягин В.В.* Влияние этилового спирта на температурную зависимость скорости роста кристаллов NaNO_2 из водных растворов при постоянном пересыщении раствора // Кристаллография. 1972. Вып. 5. С. 1009-1011.

ЯВЛЕНИЯ САМОРЕГУЛИРОВАНИЯ ИЗОМОРФНОГО СОСТАВА ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ РАСТВОРОВ

Гликин А.Э.¹, Барц Р.², Вунсдрегт К.³, Гилле П.², Крючкова Л.Ю.¹, Шнайдер Ю.², Штарк Р.²

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Россия; ²Мюнхенский университет, Германия; ³Утрехтский университет, Голландия

Отбор изоморфных компонентов растущей поверхностью монокристалла является саморегулируемым процессом и может состоять в статистическом формировании поверхностных ансамблей произвольного состава с последующим выживанием только тех, которые удовлетворяют физико-химическим условиям устойчивости. Действительно, с одной стороны, однозначная связь изоморфного состава кристалла с составом, температурой и переохлаждением раствора [1-3] свидетельствует о наличии обратных связей, обеспечивающих нужное соотношение компонентов. С другой стороны, наблюдения показывают, что при монокристалльном изоморфном замещении, которое является составной частью любого процесса образования смешанного кристалла, эволюция поверхности происходит именно по принципу выживания отдельных локальных конфигураций [3-5].

Обратимся к строению поверхности по данным атомно-силовой микроскопии *ex situ*. При замещении кристаллов $(K,Rb)HC_8H_4O_4$ [5] и $K(Cl,Br)$ размеры первичных ансамблей не превышают десятков или сотен нанометров (меньше или порядка размеров критического зародыша), а время их жизни ограничено долями секунды. Поверхности замещения весьма неоднородны, на них выявляются сосуществующие участки роста (протуберанцы) и растворения. Протуберанцы являются продолжениями растворяющихся ступеней, т.е. для их образования не требуется ни двумерных зародышей, ни дислокационных спиралей. Заметные швы между протуберанцами и базовыми ступенями, вероятно, связаны с эффектом гетерометрии, обусловленным разницей в составах ступени и протуберанца. Существенно, что часть протуберанцев прекрасно огранена (свидетельство роста), а часть имеет округлую форму (свидетельство растворения). При этом разный габитус ограненных протуберанцев на поверхности $(K,Rb)HC_8H_4O_4$ позволяет видеть разницу в их химическом составе: удлинение габитуса соответствует увеличению содержания Rb. Отметим, что по микрозондовым определениям вариации состава на грани кристалла $(Pb,Ba)(NO_3)_2$, выросшего близко к равновесию, достигают 20-30 мас. %. У разных веществ морфология неоднородностей может кардинально различаться. Например, в отличие от $(K,Rb)HC_8H_4O_4$, у $K(Cl,Br)$ участки роста представляют собой бесформенные плотные

скопления протуберанцев на сглаженной растворением поверхности. Таким образом, поверхность разделена на участки разного состава, характеризующиеся подвижным мозаичным распределением в соответствии с локальными условиями. Это обеспечивает временную устойчивость растущих конфигураций и, в целом, механизм регулирования состава кристалла при росте и метасоматическом замещении.

Саморегулируемый отбор компонентов осуществляется также в ансамбле индивидов при массовой кристаллизации. Осаждение проводилось при активном перемешивании в предварительно переохлажденных растворах $(\text{Pb}, \text{Ba})(\text{NO}_3)_2$ (соотношение компонентов 40/60 и 60/40 мас. %, $\Delta T=10$ и 20 °C для обоих составов) и $\text{K}(\text{Br}, \text{Cl})$ (10/90, 25/75, 40/60, 50/50, 60/40, 75/25 и 90/10 мас. %, $\Delta T=10$ и 20 °C для всех составов, а также 5 °C для 40/60 мас. %). Пробы отбирались на начальной стадии процесса (15-30 с) когда изменение состава раствора можно считать незначительным. Рентгенографическое измерение параметров элементарной ячейки (СТОЕ-дифрактометр, Мо-излучение, режим пропускания в диапазоне $2\theta=5-46^\circ$, точность определения параметра в пределах $0.0003-0.0004$ Е) показало, что средний состав проб определяется исключительно соотношением изоморфных компонентов в растворе; не зарегистрированы ни влияние переохлаждения в указанных диапазонах, ни влияние концентрации солевой массы. При этом оказывается различным состав разных размерных фракций (<10 , 10-30, 30-50, 50-100 и >100 мкм): мелкие и крупные фракции у $(\text{Pb}, \text{Ba})(\text{NO}_3)_2$ обогащены менее растворимым Ва-компонентом по сравнению с составами средних фракций, а у $\text{K}(\text{Br}, \text{Cl})$ они обогащены более растворимым КВг. Объемные соотношения фракций не подчиняются нормальному распределению и меняются с переохлаждением, причем в случае ряда $\text{K}(\text{Br}, \text{Cl})$ проявлена бимодальность с отсутствием фракции 30-50 мкм.

Совпадение средних составов проб, осажденных при разных переохлаждениях из растворов с одинаковым солевым отношением, трудно считать случайным при наличии сложного распределения кристаллов по составам и размерам. С самого начала процесса система неоднородна минимум по 4 параметрам: составам и размерам зародышей с одной стороны и составам и размерам диффузионных полей вокруг них с другой стороны. Вполне возможно, что трехмерная суперпозиция соответствующих распределений, аналогичная двумерному случаю для поверхности кристалла, обеспечивает обратные связи, регулирующие средний химический и фракционный состав всего ансамбля. Однако механизм координации обменных процессов, приводящих к столь жесткому результату, остается неясным. В качестве альтернативы можно также предположить, что на начальной стадии процесса средние составы фаз подчиняются случайному распределению, не слишком сильно отклоняющемуся от равновесного. Такой результат вытекает из весьма

идеализированного физико-химического прогноза для случая бимодального распределения кристаллов по составу, когда каждая из мод отвечает гетерогенному метастабильному равновесию кристаллов с переохлажденным раствором [3].

Во всяком случае полученные данные показывают, что обсуждение формирования смешанно-кристаллической фазы следует проводить на основе анализа устойчивости поликомпонентных ансамблей критических и субкритических размеров. Традиционно обсуждаемый отбор кристаллической структурой отдельных примесных ионов [6, 7], по-видимому, не вносит решающего вклада в этот процесс.

В заключение отметим, что учения об изоморфизме и кристаллогенезе развиваются независимо с периода их становления в начале XIX в. Обнаружение специфики образования изоморфно-смешанных кристаллов [3, 4] выдвигает на передний план проблему закономерностей и механизмов отбора компонентов при росте кристалла как основу объединения названных областей кристаллографии.

Работа поддержана грантами РФФИ (04-05-64416) и DAAD (325-A/05/05316).

1. Жмурова З.И., Хаимов-Мальков В.Я. Распределение изоморфных примесей при кристаллизации из водных растворов // Кристаллография. 1970. Вып. 1. С. 142-148.

2. Крючкова Л.Ю., Гликин А.Э., Волошин А.Э., Ковалев С.И. Кинетико-морфологические явления роста и изоморфного замещения смешанных кристаллов в растворах (на примере ряда $(\text{Co,Ni})(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) // Записки ВМО. 2002. № 3. С. 62-77.

3. Гликин А.Э. Полиминерально-метасоматический кристаллогенез. СПб.: Журнал "Нева". 2004. 320 с.

4. Гликин А.Э., Синай М.Ю. Экспериментальное исследование образования монокристалльных псевдоморфоз // Записки ВМО. 1983. № 6. С. 742-748.

5. Woensdregt C.F., Glikin A.E. Ex situ scanning force microscopic observation of growth and dissolution phenomena on {010} surfaces of potassium hydrogen phthalate crystals (KAP) caused by isomorphic exchange reactions // J. Cryst. Growth. 2005. V. 283. № 3-4. P. 523-532.

6. Чернов А.А. Процессы кристаллизации // Современная кристаллография. Т. 3. М.: Наука. 1980. С. 7-232.

7. Урусов В.С., Таусон В.Л., Акимов В.В. Геохимия твердого тела. М.: ГЕОС. 1997. 500 с.

ОСОБЕННОСТИ ПАТОГЕННОГО КРИСТАЛОГЕНЕЗИСА В ОРГАНИЗМЕ ЧЕЛОВЕКА

Голованова О.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, golovanoa2000@mail.ru

Одним из актуальных направлений современных исследований в области биоминералогии является изучение минералов, образование которых связано с жизнедеятельностью организмов.

Человек, как и весь живой мир, зародился и развивался в тесном взаимодействии с минеральным миром, следовательно, минералы всегда были и остаются одним из существенных элементов биоэкологии человека.

Организм человека представляет собой сложно организованную систему органических и неорганических веществ, находящихся в определенном балансе. Однако, под действием некоторых факторов равновесие может нарушиться. Реальный организм неразрывно связан с окружающей средой, и можно отделить его от нее только мысленно. Одним из последствий этого нарушения может стать патогенное биоминералообразование в тканях и органах человека. К ним относятся мочевые, желчные, легочные и иные камни. Все эти образования относятся к разряду патогенных, так как они являются следствием нарушения ритмичности работы определенных систем и, в свою очередь, приводят к новой патологии.

Для решения этих задач, важным является знание не только состава и анатомии отдельных минералов, но также особенностей и параметров их генезиса которые могут явиться, необходимым условием для успешного предотвращения появления патогенных агрегатов.

Среди патогенных органоминеральных агрегатов в организме человека наиболее часто встречаются почечные или мочевые камни (уролиты) – камни, сформировавшиеся в почках, мочеточнике и в мочевом пузыре.

Целью работы является проведение фундаментальных исследований по изучению патогенных минералов образующихся в организме человека, для оценки процессов, приводящих к их возникновению и в поиске возможности регулирования условий среды минералообразования.

Нами разработана термодинамическая модель, позволяющая с высокой степенью точности оценивать физико-химические параметры образования малорастворимых соединений входящих в состав патогенных биоагрегатов. В рамках построенной модели получено, что наиболее термодинамически вероятно образование из растворов соответствующем мочи здорового взрослого среднестатистического человека, следующих фаз: $C_5H_4N_4O_3$ (pH =4,5 – 5,5), $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ (pH =4,5 – 6,4), $Ca_{10}(PO_4)_6$

$(\text{OH})_2$ (pH = 6,4-8,0), $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (pH = 6,0 -7,5), $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (pH = 7,5 -8,0).

При проведении серии модельных экспериментов *in vitro* из прототипа биологической жидкости при температуре 37°C и при pH = 6,45±0,05 были получены аналоги следующих фосфатных минералов почечных камней: брушита $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, струвита $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, гидроксилapatита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ и витлокита $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, а также рентгеноаморфный фосфат кальция. Гидратированные формы оксалата кальция (аналоги минералов уэвеллита $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и уэдделлита $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в полученных осадках отсутствовали.

Сравнение полученных в результате эксперимента данных с минеральным составом почечных камней в организме человека показало, что неравновесные процессы играют решающую роль при образовании кристаллических фаз почечных камней. При этом гидроксилapatит является наиболее термодинамически стабильной фазой этих агрегатов, что подтверждает его особую роль при их образовании.

Для установления кинетических закономерностей формирования основных фаз входящих в состав почечных камней необходимым является изучение их кристаллизации в условиях лабораторного моделирования.

Далее было проведено экспериментальное моделирование процессов кристаллизации оксалатов и фосфатов в условиях наиболее приближенных к физиологическим условиям.

По экспериментальным данным обнаружено, что пересыщенные растворы оксалата кальция с концентрациями ионов близким к физиологическим растворам могут сохранять стабильность, не образуя осадка оксалата кальция в течение длительного промежутка времени.

Аминокислоты оказывает ингибирующее действие на процесс роста кристаллов оксалата кальция. Установлено, что кинетические характеристики процесса кристаллизации оксалата кальция зависят как от природы, так и от концентрации аминокислот. Установлено, что добавление в кристаллизационную среду аминокислот ведет к уменьшению среднего размера кристаллов оксалата кальция (по данным дисперсионного анализа). Предположено, что в основе ингибирующего влияния аминокислот на процесс роста кристаллов оксалата кальция лежит электростатическое адсорбционное взаимодействие ионов аминокислот с поверхностью растущего кристалла. Обнаружено, что ионы-магния при концентрации соответствующей физиологическому раствору (моча) также оказывают ингибирующий эффект на кристаллизацию оксалата кальция. Получено, что присутствие в растворе кристаллов гидроксилapatита катализирует процесс кристаллизации оксалата кальция.

Изучение электрокинетических свойств золь синтезированных гидроксилapatитов различного стехиометрического состава показало, что заряд и значение ξ -потенциала частиц гидроксилapatита зависит от атомного соотношения Ca/P, при этом наблюдается закономерное

смещение ξ -потенциала частиц в положительную область при приближении данного соотношения к стехиометрическому. Выявлено, что характер взаимодействия испытуемых аминокислот (глицина, лизина, глутаминовой и аспарагиновой кислоты) с нестехиометрическим и стехиометрическим гидроксилapatитом различен. По результатам дисперсионного анализа синтезированных образцов установлен характер распределения частиц по размеру и значения их среднего диаметра, который составляет от 10 мкм до 32 мкм, в зависимости от условий синтеза.

При изучении влияния испытуемых аминокислот на процесс кристаллизации гидроксилapatита из водных растворов при физиологических значениях pH и температуры установлено, что в присутствии аминокислот ($C = 0,004$ моль/л), происходит ингибирование процесса роста и агрегации кристаллов гидроксилapatита, которое уменьшается с увеличением ионной силы раствора. Специфичность действия каждой аминокислоты на процесс кристаллизации гидроксилapatита связана с особенностями их состава и строения. При сравнении ингибирующего действия рассмотренных аминокислот для двух фаз (одноводного оксалата кальция и гидроксилapatита), важно отметить, что все аминокислоты гораздо сильнее сорбируются моногидратом оксалата кальция, чем гидроксилapatитом.

Полученные результаты указывают на актуальность исследований направленных на изучение механизмов и выявление факторов контролирующих генезис основных фаз патогенных агрегатов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 06-05-65165).

ЗОНАЛЬНОСТЬ ГРАНАТОВ – ИНДИКАТОР КИНЕТИКИ МЕТАМОРФИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Гульбин Ю.Л., Сорокина Е.А., Гайдамако И.М.

Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет),
gulbin@spmi.ru

Зональность минералов служит ключом к реконструкции механизмов роста кристаллических зародышей. Об этом наглядно свидетельствует пример метаморфических гранатов, обсуждение зональности которых на протяжении всех последних лет сопровождает дискуссию о роли кинетических факторов в осуществлении фазовых реакций. Повышенное внимание в ходе дискуссии уделяется скорости погружения и нагрева метаморфических пород, соотношению равновесной и фракционной кристаллизации, кинетическому режиму порфиробластеза. Последний вопрос оказался в центре внимания исследователей после работы Р.Кретца, предложившего использовать концентрационные профили в гранатах для экспериментальной оценки вида кинетического уравнения кристаллизации [1].

Согласно Р.Кретцу, при определенных условиях для популяции разноразмерных кристаллов зависимость $r^*(C_i) = r(C_i) / r(C_i)_{\max}$ – $dr^*(C_i) = dr(C_i) / dr(C_i)_{\max}$ (расстояние от центра кристалла до середины зоны роста с концентрацией C_i – ширина зоны роста; обе величины нормализованы относительно наибольшего кристалла популяции) позволяет судить о влиянии размера зародыша на скорость его роста. Если рост зародышей происходил в кинетической области, выполняется соотношение $dr^* = 1$, если в диффузионной – $dr^* = 1/r^*$. Следует подчеркнуть, что и в том и в другом варианте вид кинетического уравнения не зависит от возможных вариаций РТХ параметров, но определяется исключительно лимитирующей стадией кристаллизации. Как показали проведенные исследования, для гранатов метапелитов в этом качестве могут фигурировать поверхностные реакции, нестационарная диффузия, усиливающаяся по мере увеличения температуры в ходе прогрессивного метаморфизма [2], а так же гипотетический режим роста порфиробластов, отвечающий уравнению $dr^* = r^*$ [3]. В последнем случае мелкие кристаллы характеризуются более крутыми по форме концентрационными профилями, чем крупные и, следовательно, росли с меньшей скоростью. Подобный режим наиболее резко контрастирует с временной зависимостью скорости роста зародышей, лимитированного термостатированной диффузией. Ее значение, как важного фактора

кинетики порфиروبластеза, установлено нами для гранатов метаморфических пород Северного Приладожья.

С помощью микрозондового анализа обнаружено, что в породах высокой степени метаморфизма (биотит-гранат-ставролитовых сланцах) более крупные кристаллы граната обладают прямой зональностью с понижением содержания марганца от центра к краям зерен (в минимальном выражении – от 15 до 8%). Мелкие зерна по составу (марганцовистости) соответствуют краевым зонам крупных кристаллов; зональность в них проявлена слабо или отсутствует. Из графиков зональности следует, что рост кристаллов происходил на фоне непрерывной нуклеации, при этом скорость роста уменьшалась с увеличением радиуса зерен. Содержание марганца во внешних зонах всех растущих кристаллов оказывалось одинаковым в каждый момент времени благодаря диффузионному выравниванию концентраций элемента во внутривещном флюиде.

С целью количественного описания зональности концентрационные профили аппроксимированы квадратичными полиномами. Полученные гладкие монотонные кривые использованы для расчета сопряженных значений $r^* - dr^*$. Продемонстрировано, что расположение фигуративных точек на диаграмме Кретца подчиняется обратной зависимости, свидетельствующей о лимитирующем влиянии на процесс кристаллизации стационарной диффузии наиболее инертного компонента (алюминия). Сделанный вывод взят за основу при построении модели нуклеации и роста, учитывающей рэлеевское фракционирование компонентов и наблюдаемые особенности распределения порфиробластов по размерам. Исследован вид кинетического уравнения нуклеации, показано, что в условиях лавинообразного нарастания скорости возникновения зародышей при конечном перегреве пород [4] весьма вероятным механизмом формирования унимодальных гранулометрических распределений является нестационарная эпитаксиальная нуклеация с большим временем запаздывания (выхода на стационарный режим). Критическими параметрами модели выступают степень перегрева/пересыщения флюида, величины поверхностной энергии минералов и коэффициентов межгранулярной диффузии. Изучено их влияние на скорости нуклеации и роста зародышей граната, рассмотрены главные отличия кинетики порфиروبластеза, протекающего на фоне быстрого нагрева породы и за счет реакций с большим энтальпийным эффектом, буферизирующим температуру.

Поддержано грантами Американского фонда гражданских исследований и развития (ST-015-02) и РФФИ (06-05-64312).

1. Kretz R. Some models for the rate of crystallization of garnet in metamorphic rocks // Lithos. 1974. V. 7. P. 123-131.

2. *Carlson W.D.* The significance of intergranular diffusion to the mechanisms and kinetics of porphyroblast crystallization // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1989. V. 103. N 1. P. 1-24.

3. *Finlay C.A., Kerr A.* Evidence for differences in growth rate among garnets in pelitic schists from Northern Sutherland, Scotland // *Miner. Mag.* 1987. V. 51. P. 569-576.

4. *Ридли Дж., Томпсон А.Б.* Роль кинетики в развитии метаморфических монокристаллов минералов / Взаимодействие флюид – порода при метаморфизме. Под ред. Дж.Уолтера и Б.Вуда. М.: Мир, 1989. С. 182-224.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ БОРАТОВ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Димитрова О.В.¹, Моченова Н.Н.²

Московский государственный университет;
¹ovdimit@geol.msu.ru, ²cryst_mnn@mail.ru

Минералы боратов TR-элементов известны пока по единичным находкам и обнаружены в местах, генетически связанных с галогенидными формациями - брайчит $(Ca,Na_2)_7(Se,La)_2B_{22}O_{43} \cdot 7H_2O$, или с деятельностью вулканически активных зон - пепроссиит $(Ce,La)Al_2B_3O_9$ [1]. Брайчит соответствует среднетемпературному интервалу минералообразования боратов [2]. Синтез TR-братов в среднетемпературных гидротермальных условиях показал, что образование боратных радикалов, определяющих выбор TR-катионов и тип структуры образующего соединения зависит от значений pH среды, которые контролируются минерализаторами (карбонатами и галогенидами щелочных элементов), присутствующими в растворе.

В лабораторных условиях использование минерализаторов, ориентированных на природные (карбонаты, галогениды щелочных элементов), позволяют в значительной степени корректировать значения pH среды при исследовании фазообразования. В гидротермальных условиях при изучении кристаллизации в боратных TR-системах при $T = 280^\circ C$ и $P = 70$ атм концентрации минерализаторов в растворе не превышали 20%. В области избытка бора при соотношении $TR_2O_3/B_2O_3 = 0,5$ в 10%-ном карбонатном растворе получен диборат – $TRHB_2O_5$ (TR – Sm, Gd) [3]. В 10%-ных карбонатных и 20%-ных галогенидных гидротермальных растворах синтезировано соединение $TRB_6O_9(OH)_3$ (TR - Sm-Lu) с родственным борациту структурным типом, в котором TR-полиэдры находятся в дискретном состоянии [4]. В более кислых 10–15%-ных хлоридных растворах при pH – 5–6, в области образования пентаборатов, формируется $TR[B_4O_6(OH)_2]Cl$ с крупными, объединенными в слои TR катионами (La, Pr, Ce, Nd) [5]. При увеличении концентрации минерализаторов до 15% кристаллизуется соединение $La[B_5O_8](OH)_2 \cdot 1,5H_2O$ с каркасной структурой [6], а увеличение концентрации до 20 % ведет к образованию и $La[B_5O_8](OH)_2$ со слоистой структурой [7]. В области избытка TR-элемента, при соотношении $TR_2O_3/B_2O_3 = 2$ в 10–15%-ных хлоридных растворах синтезирован смешанный борат $NaNdB_6O_9(OH)_4$ с новым цепочечным радикалом, родственным стилвеллиту [8].

Таким образом, склонность бора формировать разнообразные полианионы в зависимости от значений рН среды обуславливает его ведущую роль в минералообразовании. Строение анионных мотивов определяет также границы полиморфных переходов в структурах соединений лантаноидов.

Кристаллизация ТR-боратов в среднетемпературных гидротермальных условиях свидетельствует о возможности моделирования минералообразования и вероятности существования других природных соединений этого класса.

1. *Della Ventura, Parogi G.C., Mottana A., Chaussidon M.* Perossiite - (Ce), a new mineral from Campagnano (Italy): the first anhydrous rare-earth-element borate. //European Journal of Mineralogy v. 5, N1, 1993, p 53-58.

2. *Raup O.B., Gude A.J., Dworm K.E.J., Cuttilta F., Rose H.J.* Braitschite, a new hydrous calcium rare-earth borate mineral from the Paradox Basin, Grand County, Italy. //Amer.Mineral., N53, N7-8, 1968, p. 1081 - 1095

3. *Иванова А.Г., Белоконева Е.Л., Димитрова О.В.* Синтез и кристаллическая структура нового конденсированного кислого дибората $GdH[B_2O_5]$ с цепочечным радикалом $[B_2^{\square}B_2^{\Delta}O_{10}]^{8-}$. Дибораты и их структурная систематика с точки зрения OD-теории //ЖНХ, т.49, №6, 2004, С. 897 – 904

4. *Белоконева Е.Л., Иванова А.Г., Стефанович С.Ю., Димитрова О.В., Куражковская В.С.* Новые бораты $Ln[B_6O_9(OH)_3]$ ($Ln = Sm - Lu$): их строение, свойства и структурная связь с катионными проводниками Li-борацитами $Li_4[B_7O_{12}]Cl$ //Кристаллография, т. 49, №4, 2004, С.681 – 691

5. *Белоконева Е.Л., Стефанович С.Ю., Димитрова О.В., Иванова А.Г.* Новые нелинейно-оптические кристаллы $Ln[B_4O_6(OH)_2]Cl$ ($Ln = Pr, Nd$) и их структурная связь с пентаборатами на основе OD- теории //ЖНХ, Т.46, №3, 2002, С . 370 – 377.

6. *Иванова А.Г., Белоконева Е.Л., Димитрова О.В. , Моченова Н.Н.* Новый борат $La[B_5O_8](OH)_2 \cdot 1,5H_2O$ со сложным каркасом и его место в структурной систематике на основе топологического анализа по OD – теории // ЖНХ, 2006 (в печати)

7. *Иванова А.Г., Белоконева Е.Л., Димитрова О.В. , Моченова Н.Н.* $La[B_5O_8](OH)_2$ с новым типом пентаборатного слоя на основе блока $5[3T + 2\Delta]$, его симметрично-топологический анализ и место в структурной систематике //ЖНХ, 2006 (в печати)

8. *Белоконева Е.Л., Иванова А.Г., Димитрова О.В.* Кристалл $NaNdB_6O_9(OH)_4$ с оригинальным цепочечным радикалом $[B_4^T B_2^{\Delta} O_9(OH)_4]^{4-}$ его место в новой подгруппе гексаборатов и структур, аналогичных в различных классах соединений на основе тополого-симметричного анализа //ЖНХ, 2006 (в печати)

СПЕЦИФИКА МИНЕРАЛЬНОГО КРИСТАЛЛОГЕНЕЗИСА

Евзикова Н.З.

Санкт-Петербург, iandrei@bk.ru

Минералы. Минералы – это кристаллические индивиды, обладающие собственным физическим полем и образовавшиеся в верхних оболочках Земли при обязательном участии внешних (геофизических и техногенных) аномальных полей разного ранга. Геофизические, порой мало изученные аномалии регионального значения, приурочены к сквозным тектоническим структурам (разломам, каналам, зонам смятия) на границах подвижных твердых геоблоков, как бы погруженных в сверхподвижную флюидную составляющую литосферы. Через эти сквозные структуры осуществляется энергетическая и информационная связь земных недр с Космосом. Следы глубинных разломов и каналов на поверхности Земли сейсмичны, а их размещение геометрически упорядоченно. Вблизи них наблюдается активизация глубинного и атмосферного электричества, и реализуются антиэнтропийные процессы самоорганизации рудного вещества (диссипативные узоры) и его неравномерного распределения в горных породах (богатые месторождения и «пустые» участки). В месторождениях минералы пронизываются потоками заряженных элементарных частиц, поступающих от эндогенных, экзогенных и космических источников. Заряженные частицы создают многочисленные дефекты атомной структуры и даже, возможно, изотопного состава минералов. На энергетическое состояние последних и, соответственно, их свойства и поведение влияют также акустические удары, вибрации, сильные магнитные поля и коротковолновые излучения. По обстоятельствам своего рождения в предельно многофакторной и экстремальной среде минералы – принципиально нестабильные соединения, подготовленные типоморфными дефектами своей конституции к цепи направленных превращений. Толчок к ним может быть дан слабой и не всегда уловимой перестройкой (в т.ч. техногенной) геофизического фона местности.

Минеральные системы. К минеральным системам, кроме минералов, относятся горные породы, руды, месторождения, рудные узлы, формации и т.п. В системе все структурные единицы самоподобны и связаны друг с другом в целое информационным полем. Информационное поле имеет электромагнитную природу и может восприниматься минералами, резонирующими на разных частотах, непосредственно или, что обычно, через входящую в состав минералов воду (растворы), а также другие (в том числе органические) жидкости и газы. Способность

минералов и горных пород воспринимать, испускать и передавать сигналы позволяет считать их управляемыми системами, то есть «живыми» в функциональном понимании сущности жизни [1]. Представленные телами разной формы и размера минеральные системы могут выполнять следующие функции, присущие, как иногда полагают, только объектам биологии: совершают обмен веществ; проходят возрастные стадии развития; имеют специализированные участки тела («органы»); завоевывают себе жизненное пространство; перемещаются (частями или целиком) с места на место; теснят другие тела даже против сил гравитации; поедают ослабевших предшественников; узнают «своих» и «чужих»; проявляют избирательность в соседстве; образуют сообщества равных; стремятся любым возможным путем к самосохранению (хотя бы частичному); размножаются; мимикрируют; болеют; заживают раны (свои и «родственников»); сопротивляются насилию; уходят от опасности; сигнализируют; наконец, имеют родовую (наследственную) и оперативную (событийную) память. Перечисление показывает, что «жизнь минералов», действительно, существует и ее смысл заключается в последовательной реализации в заданной геолого-геофизической ситуации функций, присущих конкретному минеральному организму.

Моделирование минерального кристаллогенезиса. Попытки воспроизвести ретроспективу жизни минеральных систем полезны в познавательном плане, но далеко не всегда могут служить верными ориентирами при поисках полезных ископаемых [2]. В лабораториях трудно, а порой и невозможно воссоздать условия кристаллизации, равноценные природным. Даже в выдающихся минералоидах обнаруживается какая-нибудь метка их неполного соответствия оригиналу. Минералоиды могут быть синтезированы разными путями, тогда как минералы образуются по типовым (оптимальным с энергетической точки зрения) рецептам. Кроме того, минеральный кристаллогенезис – процесс многоактный, растягивающийся на миллионы лет: то активированного роста, то покоя. Миллионы лет несопоставимы со сроками существования человека, отсчитывающего время, в основном, по своим биологическим часам, и поэтому не всегда замечающего медленные перемены в якобы неживой (косной) материи. Ответы на вопросы, как протекает минеральный кристаллогенезис, следует искать в данных всестороннего, т.е. междисциплинарного изучения самих минералов и их окружения, что является предметом уже не элементарной, а высшей минералогии [3]. Вписывающиеся в высшую минералогия некоторые результаты экспериментальных исследований кристаллов в связи с приложением к ним внешних физических полей можно найти в [4], а новые сведения о роли внешних полей в регулировании жизни Земли – в [5].

1. *Евзикова Н.З.* Общие принципы структурной организации и поведения минеральных тел// Новые идеи и концепции в минералогии (материалы Всероссийского семинара). Сыктывкар: геопринт Ин-та Коми филиала Ур. Отд. РАН, 2002, с. 11-12.
2. *Евзикова Н.З.* Проблема минералогической интерпретации формы кристаллов// Записки ВМО, 1983, вып. 1, с. 112-117.
3. *Евзикова Н.З.* Пространство минералогии// «Минералогия во всем пространстве сего слова». Материалы к X-ому Съезду Российского минералогического общества// СПб: изд. СПбГУ, 2004, с. 16-17.
4. *Арефьев К.П., Заверткин С.Д., Сальников В.Н.* Термостимулированные электромагнитные явления в кристаллах и гетерогенных материалах// Томск: STT, 2001, 400 с.
5. Система «Планета Земля». Ежегодники трудов семинаров по нетрадиционным вопросам геологии на геологическом фак-те МГУ. Редактор-составитель Федоров А.Е.// М.: РОО «Гармония строения Земли и планет», 1988-2005.

ТЕРМИЧЕСКИЕ ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ДЛИННОЦЕПОЧЕЧНЫХ НЕЧЕТНЫХ ПАРАФИНОВ

Каретников И.А., Котельникова Е.Н., Платонова Н.В., Филатов С.К.

Санкт-Петербургский государственный университет, daale@nightmail.ru

Нормальные парафины C_nH_{2n+2} являются молекулярными кристаллами и типичными представителями ротационных веществ. Молекула нормального парафина представляет собой плоскозигзагообразную цепочку атомов углерода; атомы водорода метиленовых групп CH_2 располагаются в плоскостях, проходящих через атомы углерода перпендикулярно оси цепочки; в концевых группах атомы водорода завершают цепочку, при этом соответствующие C–H-связи направлены параллельно ее оси [1].

Методами рентгенографии и терморентгенографии (шаг по температуре – десятые доли градуса) изучены н-парафины $C_{25}H_{52}$, $C_{27}H_{56}$ и $C_{29}H_{60}$ высокой степени гомологической чистоты (99.0 – 99.5 %), а также бинарные твердые растворы (мол. отн.): $C_{25}H_{52}:C_{27}H_{56} = 20:1$ и $1:20$. Н-парафины $C_{25}H_{52}$, $C_{27}H_{56}$ и $C_{29}H_{60}$ проиндицированы в ромбической ячейке, пространственная группа $Rbcm$. Параметры и объем ромбической ячейки этих парафинов, а также других нечетных парафинов $C_{17}H_{36}$, $C_{19}H_{40}$, $C_{21}H_{44}$ и $C_{23}H_{48}$, изученных ранее [2], приведены в таблице.

Параметры и объем ромбической ячейки нечетных н-парафинов ($n = 17-29$)

Н-парафин	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
н- $C_{17}H_{36}$	4.947(7)	7.411(6)	46.80(3)	1715.8(6)
н- $C_{19}H_{40}$	4.927(7)	7.391(6)	51.83(4)	1887.4(7)
н- $C_{21}H_{44}$	4.955(7)	7.430(6)	56.92(4)	2095.5(7)
н- $C_{23}H_{48}$	4.950(7)	7.425(6)	61.96(4)	2277.3(7)
н- $C_{25}H_{52}$	4.950(2)	7.437(2)	66.91(2)	2463.4(10)
н- $C_{27}H_{56}$	4.949(1)	7.449(2)	72.3(3)	2666.5(9)
н- $C_{29}H_{60}$	4.952(3)	7.425(4)	77.41(3)	2846.0(17)

Ротационная природа н-парафина $C_{25}H_{52}$ проявилась в том, что при нагревании он испытывает последовательные обратимые полиморфные превращения сначала из кристаллического фазового состояния (ромбическая фаза Or_{cryst}) в низкотемпературное ротационно-кристаллическое состояние (ромбическая фаза $Or_{rot.1}$) при температуре 45.1 °C и затем в высокотемпературное ротационно-кристаллическое состояние (гексагональная фаза $H_{rot.2}$) при температуре 49.2 °C [3]. Такая последовательность фазовых переходов наблюдалась ранее при аналогичном изучении нечетных парафиновых гомологов с $n = 17, 19, 21$ и

23 [2], с той разницей, что гомологи $C_{17}H_{36}$, $C_{19}H_{40}$ и $C_{21}H_{44}$ плавятся раньше, чем успевают перейти в высокотемпературную ротационно-кристаллическую гексагональную фазу $H_{rot.2}$.

Н-парафины $C_{27}H_{56}$ и $C_{29}H_{60}$ также осуществляют переход в низкотемпературное ротационно-кристаллическое состояние (52.8 и 57.7 °С соответственно). Некоторые авторы полагают, что эти длинноцепочечные нечетные н-парафины переходят из кристаллической фазы сначала в так называемую фазу R_{III} [4 и др.]. Проведенная нами серия экспериментов по изучению влияния текстуры на интенсивность рефлексов типа $hk0$ и hkl позволяет считать ошибочным выделение какой-либо дополнительной (промежуточной) ротационно-кристаллической модификации вблизи температуры фазового перехода из кристаллической ромбической фазы Or_{cryst} в низкотемпературную ромбическую ротационно-кристаллическую фазу $Or_{rot.1}$. В термических деформациях этой низкотемпературной ротационно-кристаллической фазы н-парафинов $C_{27}H_{56}$ и $C_{29}H_{60}$ проявились особенности, не наблюдавшиеся в случае более короткоцепочечных нечетных гомологов с $n \leq 25$ [2, 3].

Важнейшая из них заключается в том, что проявилась очень затянутая по температуре (5–6 градусов) область существования этих н-парафинов в низкотемпературном ротационно-кристаллическом состоянии. Такая стабилизация в ротационной ромбической фазе приводит к тому, что вещество плавится раньше, чем успевает осуществиться переход в высокотемпературную гексагональную ротационно-кристаллическую фазу $H_{rot.2}$.

Известно [2], что н-парафин $C_{21}H_{44}$, не испытывающий переход в гексагональную фазу $H_{rot.2}$, при добавлении к нему н-парафина $C_{23}H_{48}$ в соотношении $C_{21}:C_{23}=47:1$ совершает переход в фазу $H_{rot.2}$. По аналогии был проведен терморентгенографический эксперимент с твердым раствором н-парафинов $C_{25}H_{52}:C_{27}H_{56}=1:20$, в результате которого стало понятно, что добавка небольшой примеси н-парафина $C_{25}H_{52}$ в н-парафин $C_{27}H_{56}$ достаточна для того, чтобы осуществился переход в высокотемпературное ротационно-кристаллическое состояние (фаза $H_{rot.2}$). Как и следовало ожидать, такой же фазовый переход наблюдался и в случае твердого раствора $C_{25}H_{52}:C_{27}H_{56} = 20:1$ (с преобладанием более короткоцепочечного гомолога). В случае обоих твердых растворов проявилась их область существования в промежуточном ротационно-кристаллическом состоянии.

Итак, согласно новым и полученным ранее [2, 3 и др.] данным, в изученном гомологическом ряду нечетных нормальных ромбических парафинов ($n = 17-29$) полную цепочку твердых фазовых превращений $cryst \rightarrow rot.1 \rightarrow rot.2$ испытывают только средние члены этого ряда – н-парафины $C_{23}H_{48}$ и $C_{25}H_{52}$.

Длинноцепочечные парафины $C_{25}H_{52}$, $C_{27}H_{56}$ и $C_{29}H_{60}$ – важнейшие компоненты природных парафиновых композиций геологического и биологического происхождения. В состав парафиновой поликомпонентной смеси озокеритов входят все три гомолога ($n = 25, 27$ и 29). Эти же три гомолога (преимущественный гомолог $C_{27}H_{56}$) содержатся в составе шестикомпонентной смеси парафинов пчелиных восков. В составе десятикомпонентной смеси эвенкита содержатся два гомолога ($n = 25$ и 27), а в поликомпонентную композицию воскового покрытия яблока с существенным преобладанием входят гомологи с $n = 27$ и 29 .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 06-05-64733).

1. *Китайгородский А.И.* Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. 424 с.
2. *Котельникова Е.Н., Филатов С.К.* Кристаллохимия парафинов. СПб.: Изд-во «Журнал “Нева”», 2002. 352 с.
3. *Каретников И.А.* Рентгенографическое изучение нормальных парафинов $C_{25}H_{52}$ и $C_{27}H_{56}$ // Вестник СПбГУ. 2005. Серия 7. Вып. 2. С. 103-104.
4. *Sirota E. B., Singer D. M.* Phase transitions among the rotator phases of the normal alkanes // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. № 15. P. 1873-1882.

КАК ГЕНЕЗИС КРИСТАЛЛОВ СОЛЕЙ ЗАВИСИТ ОТ ИХ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ?

Кидяров Б.И.

Институт физики полупроводников СО РАН, kidyarov@isp.nsc.ru

Согласно принципу Неймана структура и свойства кристаллов взаимосвязаны однозначно [1]. Однако, каким именно образом закономерности и особенности кристаллогенезиса предопределяются этими характеристиками мы не знаем. Отдельные наблюдения указывают на то, что кристаллы более простой структуры (прежде всего кубической) зарождаются в первую очередь, даже если они являются метастабильными фазами при данных термодинамических условиях [2]. Тем не менее, каких либо точных количественных закономерностей структурно-физических проблем кристаллогенезиса различных неорганических и органических веществ до сих пор установлено не было.

Проведенные нами ранее статистические исследования кинетики образования кристаллов солей в растворах 1-1 и других электролитов позволяют в первом приближении ответить на выше поставленный вопрос [3]. Эксперименты проводились в 70 идентичных герметизированных бюксах (стеклянных или фторопластовых) с многократным повторением воспроизводимых временных циклов «растворение-кристаллизация» с последовательным повышением на 1 °С температуры T^+ перегрева растворов. Выявлено три группы растворов (I-III) с различным уровнем достигаемых переохлаждений ΔT , а также с различными зависимостями их от перегрева раствора $\Delta T = F(\Delta T^+)$. Для растворов III-группы солей $\Delta T = 6-25$ °С и не зависит от ΔT^+ , (рис. 1.). Соответственно, кинетика нуклеации кристаллов этой группы структурно - физически описывается одностадийным (одно-барьерным) случайным процессом Пуассона [4].

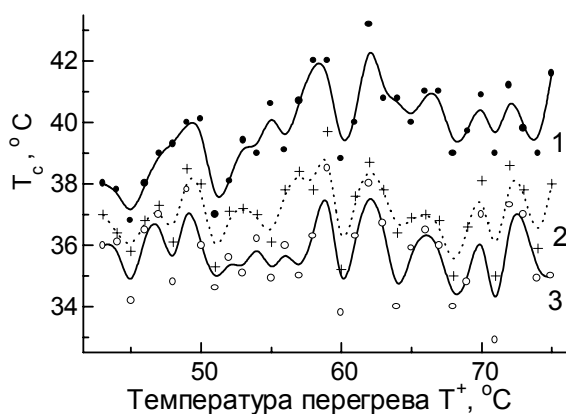


Рис.1. Зависимость температуры начала кристаллизации растворов NH_4I (T_c) от температуры перегрева T^+ : $T_c = F(T^+)$. Температура насыщения $T = 43$ °С. Кривые 1-3: средняя, предпоследняя и последняя кристаллизующиеся пробы.

Однако при более высоких предельных переохлаждениях растворов ($\Delta T_{пр}$) зависимость $\Delta T = F(\Delta T^+)$ является немонотонно возрастающей, или убывающей, а процесс нуклеации описывается более сложным «не-марковским» процессом с «памятью», и с «нетипичной нестационарностью» (II-I-группа солей, $\Delta T = 26-79, 80-100$ °C) [4-6]. Это явление обусловлено по - стадийностью образования нано - зародышей, когда вначале заряженные частицы и поверхностное давление способствуют образованию зародышей метастабильных НЦС и ЦС сегнето- фаз [7-8], в которых на последующих стадиях происходят фазовые переходы в возможные структуры стабильных НЦС и ЦС «пара- фаз» согласно различным разветвленным схемам [9].

Другой фактор по - стадийности – наличие ряда перитектик-кристаллогидратов для многих солей (например, $\text{NaClO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

Совокупность полученных значений «произведение растворимости ПР - предельное переохлаждение раствора $\Delta T_{пр}$ » может быть в первом приближении разделена по их уровню на $3 \times 3 = 9$ характерных таксонов, (рис. 2), [3].

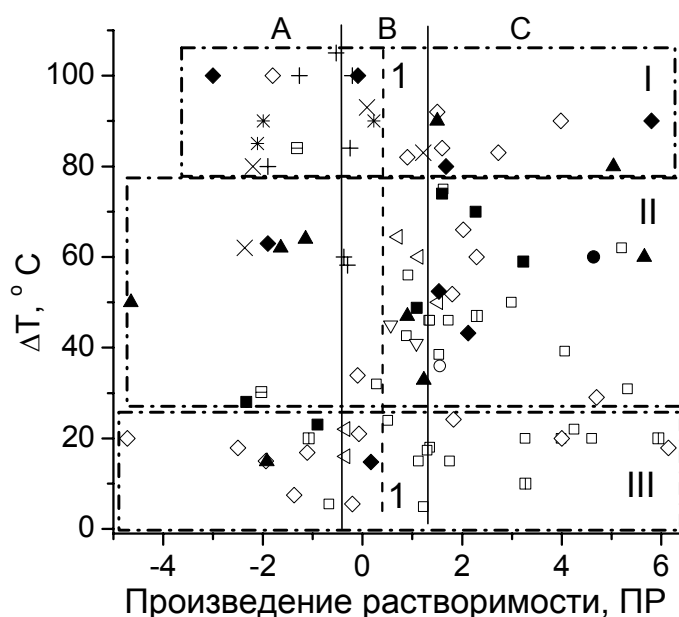


Рис. 2. Множество значений {ПР - $\Delta T_{пр}$ } 1-1 электролитов

Здесь линия 1-1 (B - полоса) соответствует идеальным по Дебаю-Хюккелю растворам, A -, и C- полосы -это растворы с отрицательными и положительными отклонениями от идеальности; сплошные символы обозначают полярные пиро-, и сегнето- электрики с измеримой величиной P_s (спонтанной поляризацией), пустые символы - ЦС фазы, а символы +, ×, * - неполярные пьезоэлектрики. Видно, что при малых $\Delta T_{пр} = 6 - 15$ °C (III) образуются ЦС кубические (\square - O_h, T_h), и ромбические (\diamond - D_{2h}) фазы иодидов и перхлоратов рубидия, цезия, калия, аммония, таллия, нитратов таллия, калия. Далее с возрастанием $\Delta T_{пр}$ до 16-25 °C кристаллизуются и

НЦС фазы слабых «ацентриков» (■ - C_4 , ◆ - C_{2v}) с $P_s \approx 0$, а в средней области $\Delta T_{пр} = 26 - 79$ °С (II) - эти же и другие НЦС и ЦС – фазы различной симметрии (▣ - C_{4h} , ▤ - D_{4h} , ◁ - C_{2h} , ▽ - D_{3d} ; ○ - C_{6v} ($P_s \approx 0$), ▲ - C_{3v} , ● - C_6 , C_2 , × - T , + - D_{2d} , * - D_4 , D_2). Однако, при $\Delta T_{пр} > 80-100$ °С (I) наблюдается в основном образование ЦС и НЦС – фаз «сильных» сегнетоэластиков, пиро-, сегнето-, и пьезо - электриков. Таким образом, «память» жидкой фазы формируется на стадии «плавления - растворения» той, или иной твердой НЦС, или ЦС «пьезо-, пиро-, или сегнето- фазы», обладающей некоторой величиной P_s , или спонтанной деформации ϵ_s .

Итак:

1) Зависимости $\Delta T = F(\Delta T^+)$ и достигаемые $\Delta T_{пр}$ возрастают по мере перехода от образования сначала ЦС, затем НЦС кристаллов солей кубической, ромбической, и далее кристаллов другой средней и низшей сингонии.

2) Эти зависимости и величины $\Delta T_{пр}$ возрастают при переходе от образования ЦС и НЦС кристаллов, для которых величины ϵ_s , или $P_s \approx 0$, к образованию ЦС и НЦС кристаллов, обладающих последовательно возрастающей величиной ϵ_s , или P_s .

3) Закономерности образования, роста, дефектообразования и свойств кристаллов различной сингонии, структурно - физических аффинных групп [1], и таксонов множества $\{(A-B-C) \times (I - II - III)\}$ позволяют в первом приближении априори предвидеть приемлемую технологию выращивания их из растворов в совершенном состоянии для целей прикладной физики и оптоэлектроники [3].

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 04-05-64438.

1. Атучин В.В., Кидяров Б.И., Первухина Н.В. // Нано - и микро - системная техника, 2006, № 4, С.21-26.

2. Куркинский В.А. // Доклады АН СССР, 1970, Т.192, № 5, С.1117-1120.

3. Kidyarov B.I. // J. Korean Crystal Growth and Crystal Technology, 2003, V.13, № 2, P.51-55.

4. Кидяров Б.И. // Журн. структ. химии, 2004, Т.45, Приложение, С.32-36.

5. Шелепин А.Л., Шелепин Л.А. // Прикладная физика, 2005, № 4, С.5-22.

6. Кидяров Б.И. // III Российское совещание «Метастабильные состояния и флуктуационные явления», Тезисы докладов, ИТ УрО РАН, Екатеринбург, 2005, С.52, С.57, С.59.

7. Стафеев В.И. // Прикл. Физика, 2005, № 4, С.31-39.

8. Магомедов М.Н. // Теплофизика высоких температур, 2005, Т.43, № 5, С.870-879.

9. Aizu K. // J. Phys. Soc. Japan, 1969, V.27, № 2, P.387-396.

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛОГЕНЕЗИСА ШУНГИТОВЫХ ПОРОД В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Ковалевский В.В.

Институт геологии КарНЦ РАН, Петрозаводск; kovalevs@krc.karelia.ru

Шунгитовые породы - древние докембрийские углеродсодержащие породы Карелии (Россия), являющиеся природными композиционными материалами, специфические свойства которых, обусловлены, с одной стороны, структурой и свойствами углерода (шунгита), с другой - сложным минеральным составом, изменяющимся от кремнистого, алюмосиликатного и карбонатного до смешанного [1, 2]. Шунгит характеризуется наличием глобул - фуллереноподобных образований, содержащих пакеты плавно изогнутых углеродных слоев, охватывающих нанопоры [3, 4]. Шунгитовые породы имеют ряд необычных физико-химических свойств, что определяет перспективы их практического использования в металлургии в качестве кокса, в химии – как катализатора, при очистке воды – как эффективного сорбента, а также как активного наполнителя композиционных материалов [1, 5].

Шунгитовые породы включают в свой состав помимо углерода большой спектр макро и микроэлементов. Ранее было выявлено, что макроэлементы (Si, Fe, Ti, Al, Ca, Mg, Mn, K, Na) входят, в основном, в породообразующие минералы такие как, кварц, слюда, хлорит, альбит, кальцит и доломит, а микроэлементы (Cu, Zn, Co, Ni, Cr, V, Mo, Pb, S, As, Se и пр.) связаны с акцессорными, в основном, сульфидными минералами. Среди них пирит, виоларит, халькопирит, сфалерит, миллерит и другие, а также слоистые силикаты - роскоэлит и парагонит [6].

Акцессорные микрокристаллы с определенным элементным составом имеют характерную для них форму и строение. Микрокристаллы с преобладающим содержанием Fe, Ti, Ni и V распределены довольно равномерно в углеродной матрице часто в ассоциации со сложными алюмосиликатами и, как правило, являются монокристаллическими, часто окатанными или со слабыми следами огранки. Напротив, As, Nb, Sb и Ba содержащие включения представлены в виде поликристаллических агрегатов различной формы. Между включениями и матрицей неупорядоченного углерода выявлено наличие двух типов переходных областей. Первые состоят из слоев более упорядоченного углерода с межплоскостным расстоянием 0,34 нм на поверхности микрокристаллов, а вторые - из слоев сложного строения с межплоскостным расстоянием, изменяющимся от 0,2 до 0,5 нм. В ряде случаев выявлена определенная корреляция во взаимной ориентации слоев в кристаллах и переходных

областях. Вместе с тем, в шунгитовом углероде обнаружены нанокристаллы не только без переходных областей, но даже без четких границ раздела, что свидетельствует о возможности их роста непосредственно из исходного шунгитового протовещества. Неуглеродные включения в виде атомарных монослоев, интеркалирующих углерод, имеют длину до 100 нм и повторяют глобулярную конфигурацию изогнутых графеновых слоев. При этом межслоевые расстояния (002) увеличиваются от 0,34 до 0,6 нм. Наноразмерные кластеры неуглеродных элементов выявляются по повышенному контрасту в плоскости углеродного слоя и имеют размеры порядка нанометра. В целом, различные формы неуглеродных компонент и их широкое многообразие в шунгитовом углероде могли существенно влиять на процессы кристаллогенезиса шунгитовых пород.

Кристаллогенезис шунгита и шунгитовых пород в технологических условиях представляет особый интерес, так как позволяет, с одной стороны, выявить некоторые фундаментальные аспекты многокомпонентного углерод-минерального структурообразования, а с другой – наметить пути более рационального использования углеродсодержащего сырья, в частности, получения на их основе принципиально новых материалов. Заметное изменение структуры шунгита начинается при 1500°C и имеет прогрессивный характер по мере увеличения температуры. Преобразование углерода заключается в слиянии глобул, которое вызывает объединение наноразмерных пор и графеновых слоев с образованием полых наночастиц большего размера, подобных технологически синтезированным гиперфуллереновым структурам. Повышение температуры до 2700°C и более не приводит к графитации шунгита, что свидетельствует о его принадлежности к "жестким" или неграфитируемым природным углеродам. Одновременное воздействие высокой температуры и давления (стандартная методика получения алмазов "карбонадо" – 1300°C, 8 ГПа) сопутствует образованию сфероидных структур, которые согласно микрофракционным данным не являются алмазами, хотя и имеют некоторые признаки алмазоподобия.

Мелкодисперсный характер распределения и большая площадь контакта углеродной и минеральных компонент определяет возможность их взаимного кристаллогенезиса, в том числе, образования при повышенных температурах карбидов и силицидов. Различия шунгитовых пород по типу породообразующих минералов и микроэлементному составу может вызывать синтез различных по морфологии и структурному состоянию автоморфоз. В частности, могут быть получены карбиды кремния, имеющие микрокристаллическое строение и хорошо выраженную огранку. Однако, наиболее интересными и многообещающими в технологическом аспекте являются микро- и нановолокнистые карбиды кремния. В шунгитовых породах с одинаковыми породообразующими минералами, но различным

микроэлементным составом возможен синтез моно- или поликристаллических, а также аморфных нановолокнистых карбидов кремния, имеющих различную морфоструктуру, длину и диаметр. Многообразие автоморфоз карбида кремния свидетельствует о различных механизмах их роста, которые могут определяться изменением кинетических процессов кристаллогенезиса под влиянием микропримесей [7].

Полученные данные не позволяют на данном этапе предложить детальные механизмы кристаллогенезиса шунгитовых пород в геологических и технологических условиях. Однако эти данные позволяют еще раз подтвердить предвидение Е.С. Федорова о важности влияния микроэлементов на кристаллогенезис горных пород [8].

Работа выполнена при поддержке РФФИ и Республики Карелия (грант 05-05-97520С).

1. Шунгиты Карелии и пути их комплексного использования //Под ред. В.А.Соколова и Ю.К. Калинина/ Петрозаводск. 1975. 240 с.

2. Buseck P.R., Galdobina L.P., Kovalevski V.V., Rozhkova N.N., Valley J.W. and Zaidenberg A.Z. Shungites: the C-rich rocks of Karelia, Russia. // Canadian Mineralogist. 1997. V.35. № 6. p.1363-1378.

3. Юшкин Н.П. Глобулярная надмолекулярная структура шунгита: данные растровой туннельной микроскопии // ДАН 1994. Т.337, № 6, с. 800-803.

4. Kovalevski V.V., Buseck P.R., Cowley J.M. Comparison of carbon in shungite rocks to other natural carbons: An X-ray and TEM study.//Carbon. 2001. V. 39, p. 243-256.

5. Kovalevski V.V. and Melezhik V.A. The Karelian shungite: unique geological occurrence, unusual structure and properties, new practical applications. In Rammlmair D., Mederer J., Oberther Th., Heimann R.B. & Pentinghaus H., Eds., Applied Mineralogy in Research, Economy, Technology, Ecology and Culture, 2000, Vol. 1, A.A.Balkema/Rotterdam/Brookfield, the Netherlands, p.363-366.

6. Зайденберг А.З., Рожкова Н.Н., Ковалевский В.В., Генералов М.Е. Использование метода РСМА в исследовании минерального вещества шунгитов. Тезисы междун. симпоз. "Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях", Москва, ИГЕМ РАН, 1997, с.219.

7. Гликин А.Э. Полиминерально-метасоматический кристаллогенез. С-Петербург "Журнал "Нева". 2004. 320 с.

8. Федоров Е.С. Об изучении химизма минералов и горных пород // Записки МО. 1899. ч.37, вып.2. с.271.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ ПО ИЗОМОРФНОМУ СОСТАВУ ПРИ СПОНТАННОМ ОСАЖДЕНИИ

Крючкова Л.Ю.¹, Синай М.Ю.¹, Ширяев А.А.², Толкачев М.Д.³, Гликин А.Э.¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет;

²Институт кристаллографии РАН, Москва;

³Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, Санкт-Петербург

Теоретический анализ процесса массового осаждения смешанных кристаллов из водных растворов и экспериментальные исследования роста монокристаллов в тройных системах с изоморфными компонентами [1,2] показывают, что распределение таких кристаллов по составу в спонтанно образованных ансамблях не тривиально. Наши опыты были поставлены в связи с прогнозом полимодального распределения кристаллов по составу из растворов смешанного состава.

Изучались составы кристаллов $(\text{Pb}, \text{Ba})(\text{NO}_3)_2$, $(\text{Co}, \text{Ni})(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}(\text{Al}, \text{Cr})(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, спонтанно осажденных из растворов с разным соотношением изоморфных компонентов при переохлаждениях 20 и 10 °С. После задания нужного переохлаждения раствор подвергался интенсивному перемешиванию в течение 10-15 с, затем раствор быстро сливался, а осадок высушивался фильтровальной бумагой. У индивидов осадка, имевших размеры порядка первых десятков микрон, определялось соотношение изоморфных компонентов рентген-флюоресцентным методом ($(\text{Pb}, \text{Ba})(\text{NO}_3)_2$, $(\text{Co}, \text{Ni})(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и микрозондовым методом ($(\text{Co}, \text{Ni})(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}(\text{Al}, \text{Cr})(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$). Анализировались распределения кристаллов по составу в связи с условиями эксперимента для выборок, содержащих обычно 100-120 кристаллов; представительность была обоснована для ряда условий контрольными измерениями выборок до 400-500 индивидов. Рентген-флюоресцентный анализ проводился на синхротронном излучении (synchrotron ANKA: Карлсруэ, Германия). Микрозондовое исследование проводилось на растровом электронном микроскопе РЭМ АВТ-55 с энергодисперсионной приставкой (ИГГД РАН, аналитик М.Д.Толкачев). Рентгенофазовый анализ проб $(\text{Co}, \text{Ni})(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с соотношением изоморфных компонентов 50/50 и 30/70 вес. % для переохлаждения 20 °С не выявил фаз изоморфного ряда $(\text{Co}, \text{Ni})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и других примесей.

Распределения асимметричны, проявлены дополнительные моды, которые осложняют распределения или находятся за пределами основных максимумов. При исследованиях микрозондовым методом основные максимумы расщеплены и, таким образом, проявлена бимодальность распределения (в некоторых случаях полимодальность). При этом расщепленный максимум бимодального распределения сохраняет свою

форму с изменением состава раствора и переохлаждения, закономерно смещаясь в сторону одного из крайних членов. Однако при рентген-флюоресцентном анализе такая картина не обнаруживается. Вместе с тем рентгенографическое исследование составов спонтанно осажденных смешанных кристаллов $(\text{Pb},\text{Ba})(\text{NO}_3)_2$ (также в ряду $\text{K}(\text{Br},\text{Cl})$) выявило сложную зависимость состава от размера кристалла при разном количественном соотношении фракций в разных условиях [3].

Таким образом, исследования, проводимые разными методами, показывают, что при спонтанном осаждении изоморфно-смешанных кристаллов их распределение по составу имеет сложный характер. Однако форма распределения пока не может быть конкретизирована. Данные разных методов не могут считаться полностью сопоставимыми. В частности, кристаллы в выборках для рентген-флюоресцентного и микрозондового анализов имели близкие размеры и лишь позднее обнаружилась связь между размером и составом. Остается открытым вопрос о природе бимодальности микрозондовых определений: она может быть связана с особенностями приготовления образцов.

Авторы благодарят Н.Н.Машьянову за участие в микрозондовых исследованиях. Работа поддержана грантами РФФИ № 04-05-64416, АНКА (2005 г.) и фондом им. Гумбольдта.

1. Гликин А.Э. Полиминерально-метасоматический кристаллогенез. СПб.: Журнал "Нева". 2004. 320 с.

2. Крючкова Л.Ю., Гликин А.Э., Волошин А.Э., Ковалев С.И. Кинетико-морфологические явления роста и изоморфного замещения смешанных кристаллов в растворах (на примере ряда $(\text{Co},\text{Ni})(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) // Записки ВМО. 2002. № 3. С. 62-77.

3. Гликин А.Э., Барц Р., Вунсдрегт К., Гилле П., Крючкова Л.Ю., Шнайдер Ю., Штарк Р. Явления саморегулирования изоморфного состава при кристаллизации из растворов. Наст. издание.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СИСТЕМЕ NiSO₄-H₂O

Кульков А.М.

Санкт-Петербургский государственный университет, kulk@nwlink.spb.ru

В интервале температур от -3,4 до 90 °С в системе NiSO₄-H₂O существует ряд кристаллогидратов с разной степенью водности. Согласно литературным данным [1], стабильными фазами являются NiSO₄ · 7H₂O (ромбический), α-NiSO₄ · 6H₂O (тетрагональный), β-NiSO₄ · 6H₂O (моноклинный), NiSO₄ · 2H₂O, NiSO₄ · H₂O, а метастабильными NiSO₄ · 5H₂O, NiSO₄ · 4H₂O, NiSO₄ · 3H₂O. Однако процессы полиморфных превращений исследованы недостаточно полно, что затрудняет определение оптимальных режимов выращивания крупных кристаллов веществ, испытывающих такие превращения, и возможностей их использования. Вместе с тем, система удобна для исследования явлений и механизмов полиморфных переходов. Система NiSO₄-H₂O характеризуется близкими условиями образования двух полиморфных модификаций шестиводного сульфата никеля – тетрагонального *ретгерсита* α-NiSO₄ · 6H₂O и моноклинного *никельгексагидрита* β-NiSO₄ · 6H₂O, – а также семиводного ромбического *моренозита* NiSO₄ · 7H₂O. В дополнении к известным данным по равновесным фазовым состояниям, мы изучали метастабильные равновесия и α-β переход.

Эксперименты включали в себя выращивание кристаллов из растворов, визуальное наблюдение за их преобразованием и прецизионное определение стабильных и метастабильных фазовых равновесий. Кристаллы никельгексагидрита (до 7 мм) выращивались в водном растворе в присутствии серной кислоты (до 10–15 мл на 100 г воды) методом снижения температуры от 30 до 22-25 °С, моренозита (до 10 мм) – в аналогичных условиях без добавления кислоты, а ретгерсита (до 10 мм) также снижением температуры от 40 до 35 °С. Определение фазовых равновесий проводилось методом определения температуры насыщения раствора в термостатированной микроювете по росту – растворению затравок разных кристаллических фаз. Растворимости ретгерсита, никельгексагидрита и моренозита характеризуются кривыми, слабо разориентированными друг относительно друга и пересекающимися в эвтонической точке 53 °С (ретгерсит–никельгексагидрит) и 30 °С (ретгерсит–моренозит). При наблюдениях фиксировались явления устойчивого метастабильного роста кристаллов в поле устойчивости другой фазы, нарастания стабильных фаз на метастабильные и фазовые переходы кристаллов в метастабильных областях.

Обсуждаемый процесс фазового преобразования мы рассматриваем как реакцию замещения в тонкой пленке раствора на поверхности кристалла. Для этого процесса характерен необычный текстурный ряд – от мелкозернистых поликристаллических псевдоморфоз через неоднородную мелко-крупнозернистую текстуру к монокристаллическим параморфозам. Механизмы образования монокристаллических псевдоморфоз обоснованы экспериментально для изоморфного замещения, но монокристаллическое замещение в неизоморфном ряду наблюдалось нами впервые. Это явление, обусловленное, по-видимому, метастабильной устойчивостью фаз, мы связываем с высокой степенью перекрытия их полей в пересыщенных растворах, и близостью стабильных и метастабильных участков изотерм. Диаграмма растворимости системы сульфат никеля–вода в интервале температур 5–80 °С имеет вид, близкий к прямой линии, со слабо выраженными изломами в эвтонических точках. Вместе с высокой растворимостью сульфатов никеля это приводит к широким, перекрывающим друг друга, метастабильным областям существования полиморфных модификаций и разных кристаллогидратов. Переход от поликристаллического замещения к монокристаллическому, возможно, соответствует приближению фигуративной точки к эвтоническому составу раствора и снижению пересыщения для метастабильной фазы.

Искренне благодарю А.Э.Гликина и В.Н.Войцеховского за моральную поддержку и консультации.

[1]Соболева Л.В., Руднева Е.Б., Смольский И.Л. Выращивание монокристаллов α -сульфата никеля гексагидрата, α -NiSO₄ · 6H₂O. Кристаллография, 1998, том 43, № 4, с.756-760.

ЖЕСТКИЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ БЛОКИ И ИХ РОЛЬ В ОБРАЗОВАНИИ ОКСО- И ХАЛЬКОГАЛОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РТУТИ И ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Магарилл С.А., Борисов С.В., Первухина Н.В.

Институт неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН, Новосибирск;
svetlana@che.nsk.su

В последние десятилетия особенно быстро развивается химия соединений со связями металл-металл и другими, необычными для классической кристаллохимии взаимодействиями. Современный кристаллоструктурный анализ и квантовохимические методы позволяют определять и трактовать сложные атомные конфигурации, особенно свойственные тяжелым металлам. В качестве примера можно указать на структуру с тетраэдрической группировкой атомов золота, центрированной кислородным атомом [1]. В другой работе была обнаружена атомная группировка $[Ag_4Rh_2O_2]$, представляющая собой два катионных тетраэдра с общим ребром, центрированных кислородными атомами [2]. Ранее, при интерпретации ряда структур фторидов подобная группировка была названа *r*-октаэдром [3] и было показано, что на такие группировки можно расчленить многие структуры, особенно с плотноупакованными катионными матрицами. С 1997 года начали выходить работы С.К.Филатова и С.В.Кривовичева по оксоцентрированным тетраэдрическим группировкам. В 2001 году опубликована их монография, объединившая информацию по комплексам анионоцентрированных тетраэдров [4].

При изучении кристаллических структур природных и синтетических оксосолей ртути нами были выделены тетраэдрические группировки $[Hg_4O]$ [5]. Прочность связей кислород-металл, создаваемых «свободным» атомом O, в определенных случаях превышает прочность остальных связей, образуемых атомами металла. Условно говоря, эти анионы O стягивают на себя катионы Hg, образуя оксоцентрированные тетраэдры со сравнительно высокой прочностью химической связи. Если добавить к этому оксоцентрированному тетраэдру ближайшие анионы, в нем хорошо сочетаются стремление ртути к линейной *sp*-гибридизации связей Hg-O и *sp*³-гибридизация центрального атома O. Оксокомплексы $[Hg_4O]$ образуют изолированные группы, цепочки, ленты, слои и трехмерные каркасы. При анализе этих структур нами также выделена часто встречающаяся атомная группировка $[Hg_6O_2]$ - два тетраэдра $[Hg_4O]$, связанных общим Hg-Hg - ребром с центром симметрии в середине этого ребра. Выпуклый многогранник, представляющий координационный полиэдр двух центральных атомов кислорода, назван *r*-октаэдром, т.е.

ромбически искаженным октаэдром [6]. Чтобы убедиться в целесообразности выделения этой атомной группировки, были проведены квантово-химические расчеты систем $[\text{Hg}_4\text{O}_5]^{2-}$ и $[\text{Hg}_6\text{O}_8]^{4-}$ (оксоцентрированные тетраэдр и *r*-октаэдр с добавлением ближайших анионов). Расчет показал, что группировка $[\text{Hg}_6\text{O}_8]^{4-}$ имеет существенные преимущества перед $[\text{Hg}_4\text{O}_5]^{2-}$ [7]. Следовательно, надо полагать, что при благоприятных условиях первым этапом перед кристаллизацией будет образование таких энергетически выгодных группировок. И, наоборот, при растворении или в других процессах деструкции кристаллов эти группировки должны сохраняться.

Поиск стабильных «строительных блоков» в структурах халькогенидов ртути привел к целесообразности выделения в структурах состава $M\text{Hg}YX$ ($M=\text{Cu}, \text{Ag}$; $Y = \text{S}, \text{Se}$; $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) катионных тетраэдров $(M, \text{Hg})_4Y$, связанных общими (M, Hg) -вершинами в двумерные или трехмерные образования [8]. Атомы серы в катионных тетраэдрах имеют в этих соединениях более короткие связи с двумя атомами ртути, чем связи с Cu - или Ag -вершинами, но, вероятно, тетраэдрическая катионная группировка связана еще и катион-катионными взаимодействиями

В связи с этим, интересно сопоставить структуры двух природных модификаций HgS : тригональной киновари (циннабарит) $\alpha\text{-HgS}$ и кубического метациннабарита $\beta\text{-HgS}$. Исходя из формальных данных структуры этих фаз считаются разными, хотя отмечается наличие фазовых переходов, преимущественно из кубической в более устойчивую тригональную. Наш метод кристаллохимического анализа по выявлению плотнозаполненных кристаллографических плоскостей (отдельно катионных и анионных [9]) позволил установить, что катионная матрица обеих фаз одна и та же – кубическая трехслойная плотнейшая упаковка (ABC-тип). В кубической фазе и катионы и анионы упакованы по этому закону, а структуру можно рассматривать и как трехмерную вязь $[\text{S}_4\text{Hg}]$ -тетраэдров, и как такую же вязь, но уже $[\text{Hg}_4\text{S}]$ -тетраэдров. В тригональной фазе упаковка анионов кардинально меняется. Из катионного тетраэдра, сохраняя связь с двумя атомами Hg , анионы S через общую грань переходят в соседний катионный октаэдр, в котором наиболее прочно связаны только с теми же двумя атомами ртути. Идеальное тождество F -кубической и R -ромбоэдрической ячеек имеет место при $c_R/a_R = 2,45$ [10]. В киновари это отношение 2,29 и, следовательно, ромбоэдр атомов Hg несколько отличается от куба. Стабильность катионного каркаса α - и $\beta\text{-HgS}$ подтверждается его сохранением при замене $\frac{1}{4}$ части катионов Hg на Al , как это обнаружено в кристаллической структуре $\text{Hg}_3\text{AlF}_6\text{O}_2\text{H}$ [11]). В отличие от каркаса $\alpha\text{-HgS}$, деформация кубической F -ячейки катионов здесь другого знака – куб вытянут вдоль тройной оси: $c_R/a_R = 2,88$, что существенно превышает идеальную величину 2,45. Факт более прочной связи S только с двумя Hg

может быть причиной «растворения» киновари в природных процессах с заменой в координационном окружении 4-х удаленных атомов Hg на 2Cu, или 2Ag, или 2Pb и т.п. Эти катионы, сопровождаемые анионами Cl, Br, I, приводят к образованию упомянутых выше структур состава $MHgXY$, в которых отношение $HgS : MX = 1:1$

В более богатых ртутью составах – а здесь следует остановиться на стехиометрии $Hg:Y:X = 3:2:2$, как наиболее представленной в изученных соединениях – основу кристаллических структур составляют два фактора: ковалентно-связанные атомы Hg и S, образующие изолированные, ленточные, слоевые и трехмерные сочетания, и укладка атомов галогенов, близкая к кубической примитивной. Идеализированный «строительный» блок-модуль для таких структур представляет собой куб из атомов галогенов, центрированный по объему атомом халькогена с катионами Hg, центрирующими три сходящихся в одной вершине грани куба [6]. Соразмерность геометрических параметров этих двух составляющих объясняет устойчивость кристаллических построек даже при заметных вариациях состава галогенов, а возможность разворотов блоков при стыковке – большое разнообразие топологий $[HgS]_n$ – составляющей, что объясняет богатый полиморфизм, присущий этим соединениям.

Поддержано РФФИ, грант №04-05-64058.

1. *Schmidbaur H., Hofreiter S., & Paul M.*, Nature, 377 (1995) 503.
2. *Shan H. & Sharp P.R.* Angewandte Chemie: International Edition. English., 35 (1996) 635.
3. *Борисов С.В., Подберезская Н.В.* Журн. структур. химии, 22 (1981) 18.
4. *Кривовичев С.В., Филатов С.К.* Кристаллохимия минералов и неорганических соединений с комплексами анионоцентрированных тетраэдров. СПб: Изд-во С.-Петербург. ун-та, (2001), 199 с.
5. *Magarill S.A., Romanenko G.V. et al.* Journal of Structural Chemistry, 41 (2000) 96.
6. *Borisov S.V., Magarill S.A., et al.* Crystallography Reviews, 11 (2005) 87.
7. *Борисов С.В., Козлова С.Г., Габуда С.П.* Журн. структур. химии, 45 (2004) 187.
8. *Borisov S.V., Magarill S.A., Pervukhina N.V. Z. Kristallogr.*, 220 (2005) 946.
9. *Bliznyuk N.A. & Borisov S.V.* Journal of Structural Chemistry, 33 (1992) 284.
10. *Громилов С.А., Борисов С.В.* Журн. структур. химии, 44 (2003) 724
11. *Weil M.* Acta Crystallogr., C58 (2002) i37.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ ПАРАФИНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Платонова Н.В.

Санкт-Петербургский государственный университет;
platonova@crystal.pu.ru

Природные парафиновые композиции представляют собой, как правило, поликомпонентные ромбические твердые растворы (изоморфные смеси) или смеси твердых растворов (механические смеси) из молекулярных гомологов нормальных (n) парафинов C_nH_{2n+2} разной длины (число n) и строения (четность числа n) в диапазоне значений $n = 17-41$. Твердые растворы природных парафиновых углеводородов различаются между собой как по набору гомологов, так и по характеру распределения гомологов по числу атомов углерода, содержащихся в их молекуле. В случае симметричного (или близкого к симметричному) распределения гомологов (нефтяные парафины, минерал эвенкит, парафины яблочного воска), твердым растворам присуща обычная *двухслойная* ромбическая ячейка. В случае асимметричного, бимодального или полимодального распределения гомологов (озокериты, нефтяные воски, церезины, парафины головного мозга млекопитающего, парафины пчелиных восков) многие твердые растворы характеризуются *сверхпериодической* (трехслойной, четырехслойной и т.д.) ромбической ячейкой [1].

Нами осуществлено экспериментальное моделирование поликомпонентных парафиновых композиций, имитирующих гомологический состав и распределение парафиновых гомологов в эвенките, озокерите, в парафинах пчелиного воска. Искусственные парафиновые смеси приготавливались из n -парафинов высокой степени гомологической чистоты (97–99 %), были тщательно перемешаны в фарфоровом тигле и в нем же помещены в камеру КРВ-1100, предназначенную для проведения терморентгеновских экспериментов. В камере смеси были расплавлены и затем медленно охлаждены в атмосфере воздуха до комнатной температуры. Гомологический состав приготовленных смесей контролировался методом хроматографии.

Искусственную смесь «*парафин пчелиного воска*» отличает симметричное распределение нечетных парафиновых гомологов ($n = 23, 25, 27, 29, 31$ и 33 ; преимущественный гомолог $C_{27}H_{56}$). Между молекулярными количествами относительно «коротких» ($n = 23$ и 25), «средних» ($n = 27$) и «длинных» ($n = 29, 31$ и 33) молекул выполняется примерное соотношение 1:3:2. Парафины пчелиных восков характеризуются сверхпериодической четырехслойной ромбической ячейкой [1]. Однако, плавление и последующее охлаждение искусственной

смеси привело к образованию твердого раствора с обычной двухслойной ромбической ячейкой. Известно, что в зоне строительства сот пчелы поддерживают температуру не ниже 35 °С. В связи с этим смесь в течение суток выдерживалась при температуре примерно 35–36 °С и затем охлаждалась в муфеле в течение 1.5 часов до комнатной температуры. Это позволило выявить при рентгенографическом изучении смеси на дифрактограмме дополнительные рефлексы типа 00 l , положение которых соответствует удвоенному параметру c ($n \approx 54 = 27 \times 2$), то есть сверхпериодической четырехслойной ромбической ячейке.

Искусственная смесь «эвенкит» состоит из десяти гомологов ($n = 19–28$) и характеризуется близким к симметричному распределением гомологов по числу атомов углерода в молекуле; преимущественный гомолог C₂₃H₄₈ (рис. 1). Рентгенографически установлено, что важнейшие кристаллохимические характерис-

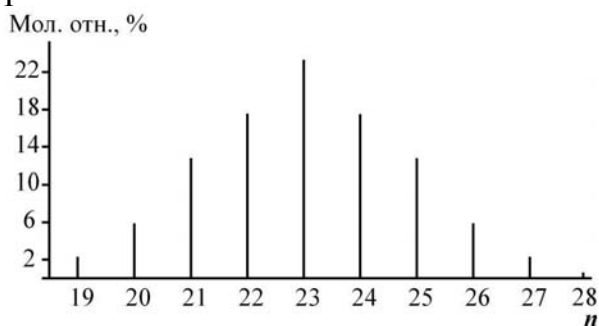


Рис. 1. Распределение парафиновых гомологов по числу n в искусственной смеси «эвенкит».

тики искусственного аналога эвенкита такие же, как и у природного эвенкита. Искусственный эвенкит так же представляет собой десятикомпонентный ромбический кристаллический твердый раствор (одна система кратных рефлексов типа 00 l , соответствующих гомологу с $n = 24$) и характеризуется тем же положением пиков 110, 200 и других рефлексов hkl , характерных для двухслойной ромбической ячейки парафинов.

Искусственная смесь, имитирующая состав и распределение гомологов одного из изученных *озокеритов* [2], характеризуется сложным распределением 16 парафиновых гомологов в диапазоне значений $n = 20–35$ (рис. 2). Рентгенографическое исследование показало, что совместное плавление и дальнейшее охлаждение смеси привело к образованию трех ромбических твердых растворов. Два твердых раствора характеризуются присутствием на дифрактограмме двух систем кратных рефлексов типа 00 l , соответствующих гомологам с $n = 23$ (вблизи минимума распределения) и с $n = 30–32$ (максимум распределе-

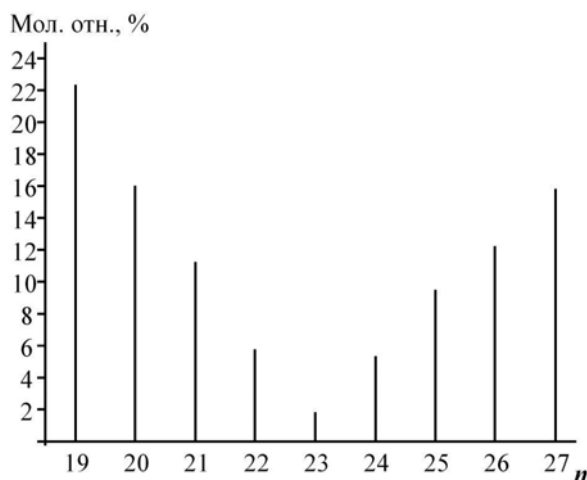


Рис. 2. Распределение парафиновых гомологов по числу n в искусственной смеси «озокерит».

ния). Рефлексы типа 001 третьего твердого раствора имеют слабую интенсивность и расположены в области очень малых углов 2θ ($d_{001} \approx 126 \text{ \AA}$); их положение соответствует удвоенному параметру c твердого раствора ($n \approx 23 \times 2 = 46$), что позволяет предположить для него сверхпериодическую ромбическую ячейку.

В связи с возможностью образования твердых растворов *n*-парафинов путем «сложения» гомологов вокруг минимума распределения, были приготовлены две смеси с симметричным и асимметричным распределением гомологов ($n = 19-27$), при этом минимуму распределения соответствует *n*-парафин $C_{23}H_{48}$. Рентгенографическое изучение смеси с асимметричным распределением гомологов (рис. 3) показало, что образовалось два ромбических твердых раствора. Один из них образован относительно короткими молекулами ($n = 19-25$), положение его дифракционных максимумов отвечает гомологу $C_{23}H_{48}$ (минимум распределения). Другой твердый раствор образован относительно длинными молекулами ($n = 26$ и 27); положение дифракционных максимумов соответствует гомологу $C_{26}H_{54}$.

В природе многие парафиновые композиции могут находиться как в кристаллическом, так и в различных ротационно-кристаллических состояниях, в зависимости от суточных и сезонных колебаний температуры земной поверхности. Это подтвердили результаты моделирования парафиновых композиций. При комнатной температуре ($20-22 \text{ }^\circ\text{C}$) часть вещества поликомпонентного твердого раствора искусственных смесей находится в ротационно-кристаллическом состоянии, при понижении температуры до $14 \text{ }^\circ\text{C}$ все смеси представляют собой кристаллические ромбические твердые растворы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 06-05-64733-а).

1. Котельникова Е.Н., Филатов С.К. Кристаллохимия парафинов. СПб.: «Журнал Нева». 2002. 352 с.

2. Чаженгина С.Ю., Котельникова Е.Н., Филатов С.К. Озокериты: состав, строение, поведение при нагревании // Записки ВМО. 2004. № 5. С. 26-49.

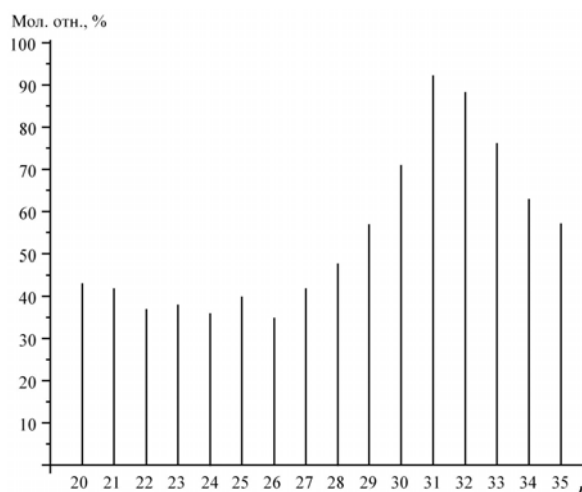


Рис. 3. Распределение парафиновых гомологов по числу n в искусственной смеси ($n = 19-27$).

ОСНОВНОЙ ЗАКОН СИММЕТРИИ Е.С.ФЕДОРОВА В РЕАЛИЯХ СОВРЕМЕННОСТИ

Подберезская Н.В.

Институт неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН, Новосибирск;
podberez@che.nsk.su

Значение и универсализм вывода пространственных групп Е.С.Федоровым не сразу были оценены и признаны современниками. После открытия М.Лауэ волновой природы рентгеновских лучей и решетчатости строения кристаллов теоретические законы симметрии начали работать в полную силу. За приближающийся к 100-летию период развития рентгеноструктурного анализа расшифрованы кристаллические структуры нескольких сотен тысяч кристаллов, созданы Базы данных (БД) различающихся химической природой соединений – неорганических – (НС), органических – (ОС) и координационных – (КС), имеющих в своем составе представителей природного и синтетического типа. Ежегодное пополнение составляют несколько тысяч новых структур, поэтому задача настоящей работы состоит в обобщении результатов симметрично–геометрического анализа кристаллических структур разных по химической природе соединений на основе Кембриджской (CCD) и Самарского госуниверситета (ТОПОС) БД. Обзор современных методов анализа структур кристаллов и программных средств для этого выполнен авторами [1]. Проанализировано статистическое распределение по Федоровским группам около 65 тысяч структур НС (Е.В. Пересыпкина, БД «ТОПОС»). Аналогичная выборка проведена для структур Кембриджской (CCD) БД (версия 1.6), но с разделением на ОС и КС. Для ОС анализ проводился неоднократно, результаты последнего опубликованы в [2]. Показано, что для кристаллов НС (строительные единицы атомы-сферы) – распределение по системам симметрии относительно равномерное: ромбическая – 23,1 %, моноклиная – 19,9 %, гексагональная (все виды) – 17,9 %, кубическая – 16,6 %, тетрагональная – 14,9 % и триклинная – 4,7 %. Усложнение состава и формы структурообразующих единиц в ОС и КС приводит к преобладанию в них моноклинных кристаллов (52,7 и 52,8 % соответственно). На втором месте ромбическая система (24,5 %) для ОС и триклинная (26,1 %) для КС. Третье место занимают триклинная (ОС – 18,7 %) и ромбическая (КС – 15,8 %). Количество кристаллов высших систем для этих типов химических соединений не превышает 2 %, при этом к кубической относится лишь 0,5 %. Распределение НС, ОС и КС по Федоровским пространственным группам показывает приоритет моноклиной $P2_1/c$ группы в каждом из этих классов, второе место

занимают $Pnma$ в НС, $P-1$ в ОС и КС и третья – $Fm\bar{3}m$ в НС, $P2_1$ в ОС и $P2_12_12_1$ в КС. Подтверждаются слова Н.В. Белова в [3] о преобладании в реальных структурах динамических элементов симметрии: «Микрокристаллография стала динамической, в основные ее элементы симметрии вошло движение: главными стали плоскости скольжения и винтовые оси, которые своими трансляционными компонентами связывают отдельные атомы структуры в единую систему». Обсуждаются проблемы частоты встречаемости систем симметрии и пространственных групп для каждой из них с точки зрения совместимости симметрии поля земного тяготения, факторов случайности и диссипативности процессов кристаллизации.

1. Блатов В.А., Шевченко А.П., Серезжин В.Н. // Координац. химия. 1987. Т. 25. №.7. С. 483.
2. Кулешова Л.Н., Антипин М.Ю. // Успехи химии. 1999.Т.68. N1. С.3.
3. Белов Н.В. // Кристаллография. 1966. Т. 11. №.4. С. 492.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ОСНОВНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ФАЗ ЗУБНЫХ КАМНЕЙ

Россева Е.В., Голованова О.А., Франк-Каменецкая О.В., Зорина М.Л.

Санкт-Петербургский государственный университет, rosseev@mail.ru

В настоящее время не существует единой теории объясняющей причины и механизмы возникновения зубных камней (дентолитов). Среди биологических жидкостей, которые могут влиять на их образование, рассматривают смешанную слюну [1] и жидкость, непосредственно локализованную в мягком зубном налете (plaque fluid) [2]. Задачей работы являлось изучить закономерности формирования основных минеральных фаз зубных камней методами экспериментального и термодинамического моделирования в условиях близких к физиологическим. В качестве прототипа биологической жидкости нами были использованы растворы, ионный состав (неорганические макрокомпоненты), температура, ионная сила и рН которых соответствуют этим ротовым жидкостям человека.

Результаты термодинамических расчетов показали, в условиях равновесия в исследуемых растворах возможно образование следующих малорастворимых соединений кальция: монетита $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; брушита $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; октакальция фосфата $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$; витлокита $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; гидроксилapatита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$; фторапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ и кальцита CaCO_3 . При этом для каждой системы диапазоны рН, при которых достигаются условия осаждения фаз, различны (табл.).

Таблица

рН начала образования твердых фаз из прототипов ротовых жидкостей при различных суммарных концентрациях компонентов ($C_{\text{мин.}}$, $C_{\text{средн.}}$, $C_{\text{макс.}}$)

Соединение	Смешанная слюна			Жидкость зубного налета (Plaque fluid)					
				В отсутствии кариеса			При наличии кариеса		
	$C_{\text{мин.}}$	$C_{\text{средн.}}$	$C_{\text{макс.}}$	$C_{\text{мин.}}$	$C_{\text{средн.}}$	$C_{\text{макс.}}$	$C_{\text{мин.}}$	$C_{\text{средн.}}$	$C_{\text{макс.}}$
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	5.6	5.4	5.3	5.2	5.1	5.0	5.1	5.0	5.0
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	4.8	4.4	4.3	4.3	4.2	4.1	4.3	4.1	4.0
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6.6	6.1	6.0	5.6	5.5	5.4	5.6	5.5	5.3
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\beta)$	6.8	6.1	6.0	5.8	5.8	5.7	5.8	5.7	5.6
$\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	6.5	6.3	6.2	6.0	5.9	5.9	6.0	5.9	5.8
CaCO_3 (кальцит)	7.3	7.0	6.9	-	7.6	7.3	-	7.6	7.2
$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-	-	-	6.7	6.7	6.6	6.8	6.8	6.7
$\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	8.4	8.2	8.0	6.9	6.8	6.7	7.0	6.9	6.8
Ротовая жидкость	5.00 -7.95			6.10 – 6.60			5.60 – 6.10		

Все анализируемые растворы являются ненасыщенными относительно малорастворимых фосфатов магния. Это хорошо согласуется с результатами определения минерального состава дентолитов, основными компонентами которых являются фосфаты кальция. Фосфаты магния (ньюберит $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ и струвит $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$) в зубных камнях встречается очень редко [3] и их образование, вероятно, обусловлено резкими локальными изменениями состава раствора. По данным термодинамического расчета область устойчивости этих соединений соответствует или близка к верхним границам диапазонов pH и концентраций компонентов в биологических жидкостях (табл.). Расчет индексов пересыщения (SI) [4] для фосфатов кальция, являющихся основными компонентами дентолитов, показал, что наибольшую степень пересыщения во всех анализируемых системах имеет фторапатит. Для смешанной слюны: при $pH < 6.5$ индекс пересыщения для $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 > \beta-Ca_3(PO_4)_2 > CaHPO_4 \cdot 2H_2O > Ca_4H(PO_4)_3 \cdot 2.5H_2O$; при $pH > 7$ SI для $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 > \beta-Ca_3(PO_4)_2 > Ca_4H(PO_4)_3 \cdot 2.5H_2O > CaHPO_4 \cdot 2H_2O$. В отличие от фосфатов кальцит имеет положительный индекс пересыщения при $pH > 7$. Его значение ниже, чем для фосфатов, поэтому образование карбоната кальция термодинамически маловероятно. Для жидкости зубного налета были выявлены аналогичные закономерности, однако значения pH, при которых возможно осаждение фаз зубных камней сдвинуто в более кислую область (табл.).

Одной из причин образования зубных камней является повышение концентраций ионов кальция и фосфата в биологической жидкости [3]. Поэтому при проведении экспериментов были использованы растворы с максимально возможными концентрациями соответствующих компонентов. В обеих сериях изучали системы при температуре $37.0(5)^\circ C$ и значениях pH, соответствующих средним и близким к максимально возможным величинам, характерным для биологических жидкостей. Кристаллизацию осуществляли в течение 24 часов. Для установления фазового состава синтезированного материала применяли рентгенофазовый анализ (РФА), для выявления рентгеноаморфных фаз - ИК-спектроскопию.

В результате экспериментов были получены аналоги следующих минералов зубных камней: брушита, струвита, апатита, а также рентгеноаморфный фосфат кальция. В серии экспериментов, проведенных с системами, моделирующими смешанную слюну человека, при начальной pH 6.55(5) в растворе через 24 часа образование твердой фазы не наблюдалось, значение pH оставалось постоянным. В опыте с начальным pH 7.15(5) в осадке РФА выявил большое количество брушита. При этом pH раствора после 24 часов увеличилась до 7.25(5). На ИК-спектре этого образца кроме полос $575, 610, 1070 \text{ см}^{-1}$, соответствующих валентным и деформационным колебаниям PO_4^{3-} -ионов, присутствовали полосы

поглощения 880 и 1460 см^{-1} , которые характерны для колебаний CO_3^{2-} -ионов и полоса 1640 см^{-1} отвечающая деформационным колебаниям молекулы воды. Осадок из раствора с рН 7.95(5) по данным РФА представлял собой плохо окристаллизованный апатит. ИК-спектр образца отличался от предыдущего присутствием широкой полосы 400-550 см^{-1} , которую можно объяснить колебаниями связи металл-фтор (M...F). Наличие карбонат-ионов в составе осадков может быть обусловлено как, его сорбцией на поверхности частиц фосфатов кальция, так и замещением PO_4 -групп в их структуре. В экспериментах, с растворами, ионный состав которых соответствовал жидкости зубного налета, опыты проводили при начальных рН 6.05(5), 6.20(5) и 6.55(5). Через 24 часа во всех системах происходило увеличение рН раствора на 0.1. По данным РФА во всех опытах в осадках преобладал брушит, а содержание плохо окристаллизованного апатита увеличивалось по мере увеличения рН раствора. В осадке, полученном при рН_{24 часа} 6.65(5) был зафиксирован струвит. Данные ИК-спектроскопии указывали на наличие в образцах также CO_3^{2-} -ионов и молекул воды.

Таким образом, при проведении модельных экспериментов были получены аналоги фосфатных минералов зубных камней, а также выявлены различия в условиях их образования. Анализ полученных данных показал, что величина рН раствора оказывает наиболее существенное влияние на состав образующейся твердой фазы. Сопоставление результатов модельного эксперимента и термодинамического расчета показывает, что на начальных стадиях формирования дентолитов неравновесные процессы, вероятно, играют решающую роль при образовании кристаллических фаз.

1. Денисов А. Б. Слюнные железы. Слюна. М.: Издательство РАМН, 2003. 136 с.
2. Margolis H. C. An assessment of recent advances in the study of the chemistry and biochemistry of dental plaque fluid // J. Dent. Res. 1990. V.69. № 6. P. 1337-1342.
3. Кораго А. А. Введение в биоминералогию. СПб: Недра, 1992. 280с.
4. Mullin J. W. In Crystallization. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1993. P. 118-122

ЗОНАЛЬНОСТЬ СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ $K(Cl,Br)$ ИЗ РАСТВОРОВ С РАЗНЫМ СООТНОШЕНИЕМ ИЗОМОРФНЫХ КОМПОНЕНТОВ

Таратин Н.В., Крючкова Л.Ю., Плоткина Ю.В., Гликин А.Э.

Санкт-Петербургский государственный университет

Изучены морфология и составы кристаллов $K(Cl,Br)$ в окрестностях алиотропной точки фазового равновесия. Показано, что морфология, дефектность, зональность растущих кристаллов, а также валовые составы зон кристаллов различаются для растворов с разным соотношением изоморфных компонентов. Показано, что растущие из смешанных растворов кристаллы $K(Cl,Br)$ неоднородны по составу в объеме кристалла.

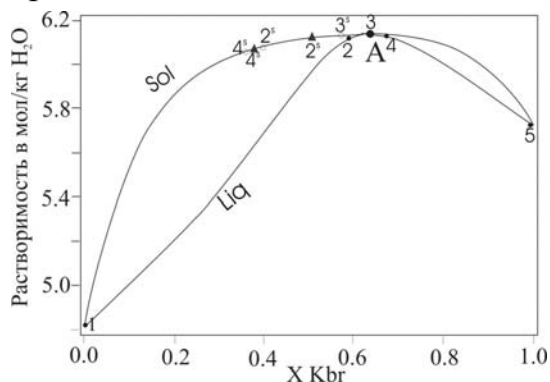


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $KCl-KBr-H_2O$

Особенности внешней и внутренней морфологии смешанных кристаллов в окрестности алиотропной (alyotropic) точки (т. А, рис. 1, [1]) фазового равновесия системы $K(Br,Cl)-H_2O$ отличаются от таковых у кристаллов KBr и KCl . В этой точке составы кристаллической фазы и растворенной солевой массы одинаковы. Между алиотропной точкой и точками крайних составов KBr и KCl лежат области непрерывного

изоморфизма кристаллов $K(Br,Cl)$.

Были выращены кристаллы при $20\text{ }^\circ\text{C}$ из пяти разных растворов. Один был близок к алиотропному, два других отличались от него меньшим и большим (на 3 мас. %) содержанием KBr , а остальные два содержали чистые соединения KBr и KCl . Зарождение осуществлялось спонтанно при переохлаждении $\sim 10\text{ }^\circ\text{C}$, и затем кристаллы росли в течение суток. Кристаллы изучались под микроскопом, а некоторые из них были сняты на рентгеновском микрофотографе, состав внутренних и внешних зон полученных кристаллов определялся рентгенофазовым анализом.

Все кристаллы огранены кубом. Кристаллы KCl – сильно расщепленные (практически это агрегаты) и насыщенные включениями, придающими им белый цвет. Размеры колеблются в пределах 5 мм. Кристаллы KBr – блочные, белые из-за включений (иногда полупрозрачные), размером от первых миллиметров до сантиметра.

Большинство кристаллов смешанного состава несколько уплощено перпендикулярно направлению гравитации и имеет зонально–секториальное строение с четким белым ядром и прозрачной внешней зоной.

Кристаллы, образовавшиеся в растворе, близком к алиотропной точке, имеют размеры от 4 до 8 мм. В этих кристаллах, в отличие от кристаллов, образовавшихся в растворах, далеких от алиотропной точки, не наблюдается деления на сектора и зоны. Кристаллы прозрачные и однородные.

Смешанные кристаллы, образовавшиеся в растворе, обогащенном KCl, имеют размеры 2-5 мм. Белое ядро имеет округлые неправильные контуры и рассечено на 4 сектора (рис. 2). Характерно блочное строение – кристалл разделен на 4 или 8 примерно равных частей с границами, параллельными граням кристалла.

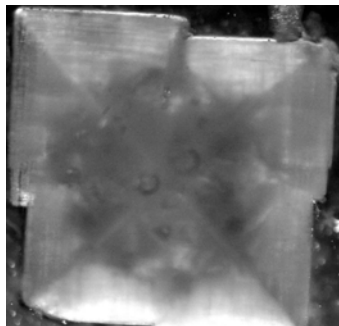


Рис. 2. Смешанный кристалл, из раствора обогащенного KCl (точка 2 на рис. 1)

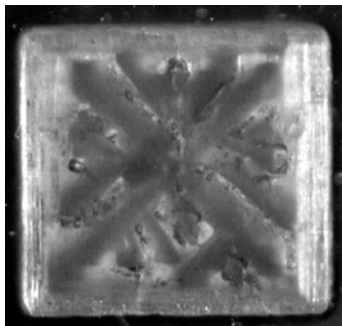


Рис. 3. Скелетная форма ядра, из раствора обогащенного KBr (точка 4 на рис. 1).

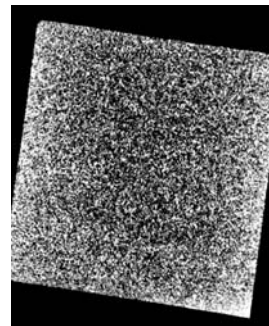


Рис. 4. Томографическая реконструкция смешанного кристалла, обогащенного KBr.

Смешанные кристаллы, образовавшиеся в растворе, обогащенном KBr, отличаются малыми размерами (1-4 мм) и изометричной формой. Ядро в целом повторяет контуры кристалла, но имеет сложное, порой дендритовидное строение (рис. 3). Внешняя область в большинстве случаев однородна и полупрозрачна.

Микротомография смешанных кристаллов (рис. 4) показывает их неоднородное строение, отсутствие резких границ между ядром и внешней областью. Кроме того выявляется обогащение внешних полупрозрачных областей KBr-составляющей независимо от типа раствора, что, возможно, обусловлено нестационарностью режима кристаллизации. Представляет интерес образование относительно совершенных областей вокруг скелетного ядра при том, что кристаллы крайних составов растут крайне дефектными. Привлекает внимание разбиение кристаллов на макроблоки, по характеру сходное с двойникованием квазикубических кристаллов (например, $KJ\text{O}_3$).

Объяснение этих явлений возможно на основе данных об изоморфном составе кристаллов и его соотношении с алиотропным составом.

Рентгенофазовый анализ различных зон смешанных кристаллов показал разницу составов внешних (обозначены черными треугольниками на рис. 1) и внутренних (пустые круги на рис. 1) зон. Для кристаллов, выращенных из растворов с разным соотношением изоморфных компонентов, показано обогащение внешних зон компонентом KBr по сравнению с внешними зонами для всех составов растворов и для растворов обогащенных бромовым компонентом, и для растворов, обогащенных KCl (рис. 5).

Работа поддержана грантом РФФИ № 04-05-64416.

1. *Durham G.S., Rock E.Y., Frayn S.F.* Solid solution of the alkali halides. I. The systems KBr-KCl-H₂O, RbBr-RbCl-H₂O, RbBr-KCl-H₂O at 25 °C // *J. Amer. Chem. Soc.* 1953. № 75. P. 5793-5794.

2. *Dejewska B.* The characteristics of the mixed crystals of the KCl-KBr-H₂O system at 298 K // *Cryst. Res. Technol.* 1999. № 34(8). P. 975-979.

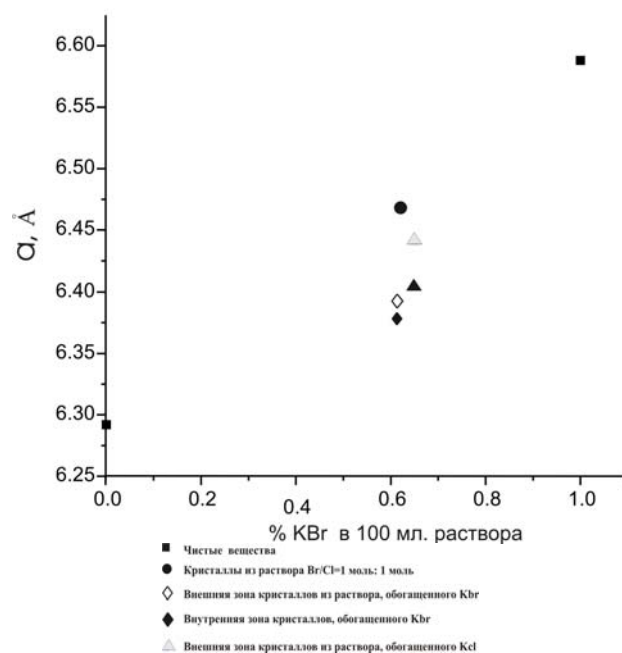


Рис. 5. Зависимость параметров эл. ячеек смешанных кристаллов от составов растворов

ПОЛИМОРФИЗМ И ИЗОМОРФНЫЕ ЗАМЕЩЕНИЯ В БЕРИЛЛАТЕ АЛЮМИНИЯ В СВЕТЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ ОБ АССОЦИАТИВНОМ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ В РАСПЛАВЕ

Цветков Е.Г.¹, Давыдов А.В.^{1,2}, Гуров В.В.¹

¹Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск, tsvetkov@uiggm.nsc.ru;

²Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, sgk@che.nsk.su

Структура низкотемпературной α -фазы бериллата алюминия – хризоберилла (Al_2BeO_4) сформирована искажённой ПГУ атомов кислорода с катионами Al и Be в октаэдрических и тетраэдрических позициях, соответственно. ДТА показал, что перед плавлением при $T \sim 1853^\circ\text{C}$ всегда имеет место твердофазный переход в некую высокотемпературную β -фазу этого соединения [1], тогда как кристаллизоваться из расплава в зависимости от тепловых условий может либо α -, либо β -фаза. Установлено, что в отличие от хризоберилла изоморфного замещения Al примесью Cr и др. переходных элементов в структуре β -фазы не происходит [1]. В настоящей работе предпринята попытка ответа на вопрос о причинах высокотемпературного полиморфизма и такого поведения примесей при кристаллизации расплава бериллата алюминия в рамках развиваемой нами концепции о ведущей роли ассоциативного комплексобразования в процессах кристаллогенезиса и роста кристаллов [2-6].

Произведённые с использованием Программы ADF расчёты [4, 6] изомерных ассоциативных комплексов (АК) состава $[\text{Al}(\text{BeO}_4)_2]^{3-}$ и $[\text{Cr}(\text{BeO}_4)_2]^{3-}$ (¹) свидетельствуют о доминировании в расплаве бериллата алюминия АК с тетраэдрическим окружением комплексообразующих катионов Al^{3+} ($E_{\text{обр.}} = -60,3 \text{ eV}$) и Cr^{3+} ($E_{\text{обр.}} = -65,0 \text{ eV}$) кислородом (рис. 1а) в отличие от октаэдрического их окружения в структуре хризоберилла. Следовательно, формирование кватеронных структур [8] в процессе кристаллогенезиса и

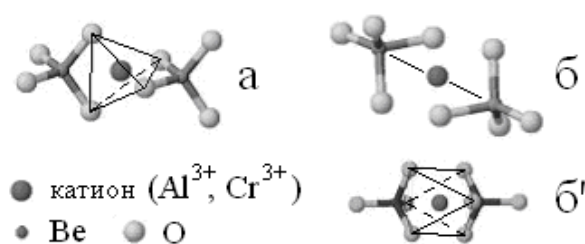


Рис. 1. Тетраэдрическое (а) и октаэдрическое (б, б' – то же, в иной проекции) окружение комплексообразующего катиона кислородом BeO_4 -тетраэдров.

¹ Указан заряд АК, учитывающий существенно ковалентный характер межатомных взаимодействий в расплаве такого состава. Расчёт этих же АК с зарядом «-9» не даёт конвергенции по энергии их образования и геометрии.

роста кристаллов рассматриваемых фаз должно происходить ансамблем АК типа $[^4\text{Al}(\text{BeO}_4)_2]^{3-}$ и «свободных» катионов (СК) Al^{3+} [2, 3].

Некое катион-анионное упорядочение структуры кватаронов в квазиравновесных условиях приводит к генезису высокотемпературной β -фазы, характеризующейся, по-видимому, отсутствием ПУ атомов кислорода ($\rho_\beta \approx 0,77\rho_\alpha$ [1]) при сохранении тетраэдрической координации Al^{3+} . Последняя при дальнейшем снижении температуры увеличивается до октаэдрической в процессе ПГУ кислорода и неизбежного твердофазного перехода в низкотемпературную α -фазу [1]. Более глубокое упорядочение топологии атомного взаимопозиционирования в кватаронах, происходящее при переохлаждении расплава, приводит к возрастанию в их АК координации Al^{3+} ($[^4\text{Al}(\text{BeO}_4)_2] \rightarrow [^6\text{Al}(\text{BeO}_4)_2]$, Рис. 1б), формированию ПГУ атомов кислорода и, соответственно – кристаллогенезису низкотемпературной α -фазы [1].

При появлении в расплаве примеси хрома более устойчивые (см. выше) АК $[^4\text{Cr}(\text{BeO}_4)_2]$ фактически не участвуют в кристаллогенезисе β -фазы с тетраэдрическими позициями структуроформирующих катионов и, в процессе её кристаллизации – оттесняются диффузионным слоем. О невыгодности тетраэдрического кислородного окружения в кристаллической структуре $3d^3$ катионов Cr^{3+} (в отличие от $2p^6$ катионов Al^{3+}) и предпочтительности октаэдрической их координации свидетельствуют известные кристаллохимические данные. Концентрируясь в жидкой фазе, такие АК участвуют в кристаллогенезисе обогащённой хромом низкотемпературной α -фазы – продукте кристаллизации остаточных порций такого расплава [1].

Кристаллогенезис низкотемпературной α -фазы, инициируемый соответствующим переохлаждением расплава и сопровождающийся вышеупомянутым возрастанием координации катионов в АК, напротив – стимулирует участие в этом процессе комплексов $[^4\text{Cr}(\text{BeO}_4)_2]$. Формирующиеся при этом катионные центры CrO_6 выгодной октаэдрической конфигурации стабилизируются размещением на каждом t_{2g} -уровне по одному электрону. Это обуславливает направленную диффузию хромсодержащих АК к центрам такой трансформации, их преимущественное участие в кристаллогенезисе и росте кристаллов β -фазы [1], возрастание до 3-х и более эффективного коэффициента распределения примеси между твёрдой и жидкой фазами при выращивании кристаллов $\text{Al}_2\text{BeO}_4:\text{Cr}^{3+}$ [9].

Анализ результатов квантово-химических расчётов и известной феноменологии даёт основание трактовать высокотемпературный полиморфный переход в бериллате алюминия (и, по-видимому – во многих других соединениях) как ступенчатый переход к жидкофазному структурному состоянию, характеризующемуся, как правило – понижением преимущественной координации катионов и усилением

ковалентности взаимодействия части этих катионов с анионным окружением. Характер распределения примесных атомов при кристаллизации расплава зависит от относительной устойчивости ассоциативных комплексов, образуемых ими и основными структуроформирующими катионами среды, а также энергетической выгоды их трансформации в координационные полиэдры определённой конфигурации возникающей кристаллической структуры.

Авторы признательны д.ф.-м.н. С.Г.Козловой за консультации и помощь при выполнении квантово-химических расчётов, обсуждение их результатов. Представляемая работа поддержана грантом РФФИ № 04-05-64438.

1. *Гуров В.В., Цветков Е.Г.* Исследование высокотемпературного полиморфного перехода в хризоберилле // Неорганические материалы. 1998. Т.34. №7. С.864-866.

2. *Tsvetkov E.G.* Model concept on the role of structure-forming cations in self-assembling of molten crystallization media with ionic-covalent interactions // J. Crystal Growth. 2005. V. 275, iss. 1-2. P.e53-59.

3. *Цветков Е.Г., Давыдов А.В.* Кооперативные взаимодействия компонентов в процессах плавления и кристаллизации // Материалы XV Российского совещания по экспериментальной минералогии, Сыктывкар, Институт геологии Коми НЦ УрО РАН. 2005. С.437-439.

4. *Давыдов А.В., Цветков Е.Г.* Ассоциативное комплексообразование в расплавных средах (по результатам расчётов с использованием Программы ADF) / Сборник трудов 6-й международной конференции «Рост монокристаллов и теплоперенос», Обнинск, Изд-во КНЦ РФ «ФЭИ». 2005. Т.3. С.736-745.

5. *Цветков Е.Г., Давыдов А.В., Козлова С.Г.* К вопросу о строительных единицах генезиса и роста кристаллов в поликомпонентных расплавных средах // Фёдоровская сессия-2006, Тезисы докладов. Код RMS DPI 2006-1-38-0

6. *Tsvetkov E.G., Davydov A.V., Ancharov A.I., Yudaev I.V.* From molten glass to crystallizable melt: the essence of structural evolution // J. Crystal Growth. 2006. In press.

7. *Асхабов А.М., Разанов М.А.* Кластеры «скрытой» фазы – кватароны и зародышеобразование // Доклады Академии Наук. 1998. Т.362. № 5. С.630-633.

8. *Gurov V.V., Tsvetkov E.G., Kirdyashkin A.G.* Features of beryllium aluminate crystal growth by the method of horizontally oriented crystallization // J. Crystal Growth. 2003. V.256, P.361-368.

К ВОПРОСУ О СТРОИТЕЛЬНЫХ ЕДИНИЦАХ ГЕНЕЗИСА И РОСТА КРИСТАЛЛОВ В ПОЛИКОМПОНЕНТНЫХ РАСПЛАВНЫХ СРЕДАХ

Цветков Е.Г.¹, Давыдов А.В.^{1,2}, Козлова С.Г.²

¹Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск, tsvetkov@uiggm.nsc.ru;

²Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, sgk@che.nsk.su

В процессе кристаллогенезиса поликомпонентных фаз выдерживается вполне определённое соотношение взаимодействующих структуроформирующих катионов и анионов. Это соотношение может существенно отличаться от валового их соотношения в кристаллизационной среде. Следовательно, требуемое катион-анионное соотношение должно быть реализовано уже в элементарных строительных единицах (СЕ), обеспечивающих зарождение и рост кристаллов сложного состава. В рамках наших исследований и развиваемой модельной концепции [1] предпринимается попытка установления механизма реализации указанных соотношений в процессах расплавного кристаллогенезиса, формализации понятий о таких СЕ.

Согласно нашим представлениям кристаллогенезис обусловлен кооперативным взаимодействием компонентов кристаллообразующей составляющей расплавов. Она сформирована ансамблем катион-анионных ассоциативных комплексов (АК), а также «свободных» (не входящих в АК) структуроформирующих катионов (СК) [1, 2], насыщающих и стабилизирующих свою координационную сферу из анионов в предкристаллизационных кластерах типа кватаронов [3]. Важно то, что указанные АК, обеспечивающие кристаллогенезис конкретной фазы, имеют вполне определённый состав и конфигурацию, которые задаются валовым катион-анионным соотношением расплавной среды.

В основе реального и моделируемого нами с использованием Программы ADF ассоциативного комплексообразования, также как и кристаллизации вообще – фундаментальная потребность катионов в формировании противоионной сферы, реализация потребностей в установлении межатомных связей того или иного типа. Для формализации исходных моделей АК мы используем результаты *in situ* спектроскопии КРС, позволяющей судить о составе и конфигурации доминирующих в расплавной среде анионных группировках [4]. На Рис. 1 представлены некоторые такие модели, а также их конфигурации, оптимизированные Программой ADF в рамках энергии образования, геометрии и правильности заполнения электронных орбиталей атомов в АК. Хорошее соответствие полученных при этом межатомных расстояний в АК положениям коррелирующих дифракционных максимумов функций

радиального распределения (ФРР) – результатам *in situ* дифракционного исследования соответствующих расплавов [4], свидетельствует о разумности полученных в итоге моделей АК.

Те же дифракционные исследования позволяют полагать, что в расплавах с высоким содержанием поликонденсирующейся анионной составляющей будут доминировать «интегрированные» АК в отличие от «элементарных» (Рис. 1, 2). Такие АК представлены поликонденсированными анионами в виде фрагментов цепочек, лент или слоёв, связанных катионами в более или менее упорядоченную многоатомную сборку. Относительная прочность этой связи обусловлена стремлением катионов к оптимальной локализованной координации между отдельными анионами в такой сборке (Рис. 2), как правило – такой же, как в элементарных АК.

Сопоставление ФРР перегретых и переохлаждённых расплавов позволяет говорить о температурной зависимости константы ассоциации-диссоциации АК, отметить рост их концентрации в предкристаллизационном состоянии расплавной среды. Также прослеживаются закономерные различия в формировании АК между расплавами с поликонденсирующейся и не поликонденсирующейся анионной составляющей и, соответственно – их склонности к стеклованию или готовности к кристаллизации.

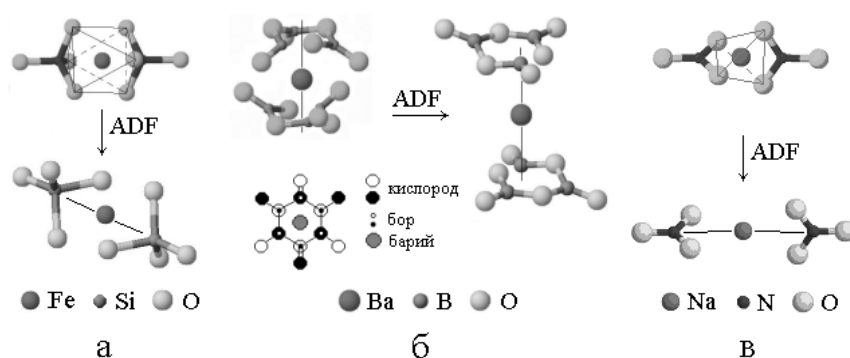


Рис. 1. Исходные и оптимизированные Программой ADF модели элементарных катион-анионных ассоциативных комплексов (АК):
а – $[\text{Fe}(\text{SiO}_4)_2]^{6-}$, б – $[\text{Ba}(\text{B}_3\text{O}_6)_2]^{4-}$, в – $[\text{Na}(\text{NO}_3)_2]^-$.

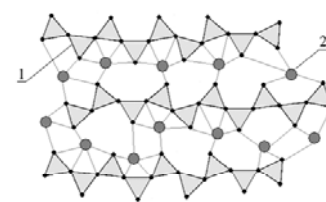


Рис. 2. Схематический вид интегрированного АК состава $[\text{Me}_x(\text{AO}_2)_y]^{z-}$:
1 – фрагмент цепочечного полианиона из $(\text{AO}_3)^{n-}$ анионных групп; 2 – структуроформирующий катион.

Анализ полученных ФРР и параметров оптимизированных Программой ADF конфигураций АК свидетельствует о возможном доминировании в расплаве более низкой (реже – более высокой) координации катионов по сравнению с их координацией в кристаллизующейся из него структуре. Это позволяет говорить о возрастании ковалентности в катион-анионных взаимодействиях,

трактовать АК как специфичные жидкофазные ассоциаты, соответствие конфигурации которых координационным полиэдрам катионов кристаллической решётки – некая совокупность частных случаев.

Исходя из вышесказанного, под необходимыми для зарождения и роста кристаллов СЕ следует понимать АК, несущие по-сути – некую генетическую информацию о потенциальной кристаллической структуре. Принципиально важно то, что для самосборки АК в предкристаллизационные кластеры, а также их внутреннего топологического упорядочения, включая возможную трансформацию анионного окружения катионов, в расплавной среде должна быть некоторая концентрация СК [1, 2]. Отсутствие необходимой концентрации последних неизбежно приведёт к стеклованию расплава [4]. О различных состояниях и роли структуроформирующих катионов в поликомпонентных расплавах свидетельствуют, на наш взгляд – результаты ЯМР-спектроскопии стёкол [4], часто выявляемые рентгеноструктурным анализом два типа структурных позиций катионов в кристаллических структурах, различающихся длинами связей и характером анионной координации, проч.

Авторы признательны А.А.Соболю и А.И.Анчарову за активное содействие выполняемому исследованию. Работа поддержана грантом РФФИ № 04-05-64438.

1. *Tsvetkov E.G.* Model concept on the role of structure-forming cations in self-assembling of molten crystallization media with ionic-covalent interactions // *J. Crystal Growth*. 2005. V. 275, iss. 1-2. P.e53-59.

2. *Цветков Е.Г., Давыдов А.В.* Кооперативные взаимодействия компонентов в процессах плавления и кристаллизации // *Материалы XV Российского совещания по экспериментальной минералогии, Сыктывкар, Институт геологии Коми НЦ УрО РАН*. 2005. С.437-439.

3. *Асхабов А.М., Разанов М.А.* Кластеры «скрытой» фазы - кватароны и зародышеобразование // *Доклады Академии Наук*. 1998. Т.362. № 5. С.630-633.

4. *Tsvetkov E.G., Davydov A.V., Ancharov A.I., Yudaev I.V.* From molten glass to crystallizable melt: the essence of structural evolution // *J. Crystal Growth*. 2006. In press.

**СТРУКТУРНЫЙ
ТИПОМОРФИЗМ
И СПЕКТРОСКОПИЯ
МИНЕРАЛОВ**

ЭВОЛЮЦИЯ УПОРЯДОЧЕННОСТИ ЩЕЛОЧНЫХ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ КАК КРИТЕРИЙ РАСЧЛЕНЕНИЯ ФАНЕРОЗОЙСКИХ ПЛУТОНОВ С РЕДКОМЕТАЛЬНЫМИ ГРАНИТАМИ

Алексеев В.И.

Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет),
via@spmi.ru

Несмотря на почти столетнюю историю исследования полевых шпатов из гранитов и многочисленные упоминания о петрогенетической информативности их упорядоченности, накопленный опыт остается малодоступным для широкого круга геологов, занимающихся петрологическими корреляциями и выделением редкометальных гранитов. Объективной причиной этого является сложная зависимость минералогии полевых шпатов от температуры, давления, состава и флюидонасыщенности исходных расплавов, а также от режима остывания, динамотермального и гидротермального преобразования гранитов. В связи с этим приходится учитывать возраст, механизм и глубину образования гранитного плутона, его формационный, фазовый и фациальный состав, глубину эрозионного среза.

Кроме того, попытки геолого-петрологического использования структуры полевых шпатов наталкиваются на ряд субъективных сложностей. Зачастую в публикациях по данной проблеме: а) отсутствует принципиально важная информация о петрографической природе полевого шпата (вкрапленник, основная масса, метакристалл); б) не указана фациальная (ядро, эндоконтакт, апикаль), фазовая и даже формационная принадлежность опробованного гранита; в) использованы результаты изучения единичных проб, которые могут представлять второстепенные или аномальные структурные разности; г) приведены разнородные данные или использованы несопоставимые формы их представления (Δ_p , $2t_1$, t_10 , $t_10 - t_1m$, $t_1 - t_2$, X_i , N_y , $\perp(010) < N_g$, $2V$).

Минералогическое расчленение гранитных плутонов должно быть основано на единых представлениях об эволюции структуры полевых шпатов. Практически общепризнанной является точка зрения о направленном увеличении упорядоченности полевых шпатов фанерозойских гранитоидных серий и максимальной упорядоченности микроклинов редкометальных гранитов, венчающих эти серии (Марин Ю.Б., 1970; Антипин В.С., 1975; Богатиков О.А., 1985, Сырицо Л.Ф., 2002). Сложнее обстоит дело с эволюцией щелочных полевых шпатов в рамках интрузивных комплексов. Одни исследователи вслед за А.С.Марфуниным (1962) исходят из устойчивости структурного типа полевого шпата в

каждый этап магматизма (Зырянов В.Н., 1969; Негрей Е.В., 1972; Руб М.Г., 1982), другие отмечают нарастание Al–Si упорядоченности от фазы к фазе (Серебряков В.А., 1972; Антипин В.С., 1975; Сырицо Л.Ф., 2002). Сложная структурная эволюция калишпатов с понижением триклинности в поздних фазах зафиксирована в гипабиссальных мезокайнозойских массивах (Марин Ю.Б., 1976; Валуй Г.А., 1979; Волков В.В., Кумеев С.С., 1980) и в редкометальных комплексах с онгонитами (Антипин В.С., 1975; Сырицо Л.Ф. и др., 1995). Установлена резко пониженная упорядоченность полевых шпатов во вкрапленниках, по сравнению с основной массой гранитов (Манвелидзе Р.М., 1962; Антипин В.С., 1975; Волков В.В., Кумеев С.С., 1980).

Существующие представления были проверены на примере позднемелового гипабиссального Северного плутона (Чаунский район, Чукотка). Здесь среди измененных биотитовых гранитов нами выявлены поздние интрузии редкометальных циннвальдитовых гранитов литий-фтористого типа, сопровождаемые дайками онгонитоподобных гранит-порфиров [1]. Результаты изучения упорядоченности полевых шпатов следующие.

1. Редкометальные циннвальдитовые граниты отличаются от биотитовых повышенной моноклинной и триклинной упорядоченностью полевых шпатов (рис. 1).

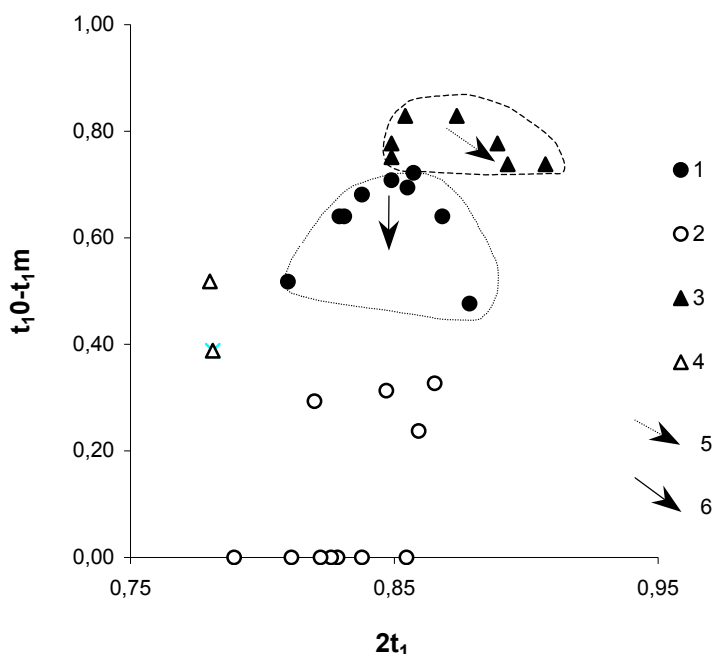


Рис. 1. Эволюция упорядоченности калиевых полевых шпатов из гранитов Северного массива.

- 1 – биотитовые граниты, 2 – вкрапленники биотитовых гранитов,
 3 – циннвальдитовые граниты, 4 – вкрапленники циннвальдитовых гранитов,
 5,6 – изменение полевых шпатов от ранних фаз к поздним в циннвальдитовых (5) и биотитовых (6) гранитах

2. В полевых шпатах последовательных интрузивных фаз обоих комплексов наблюдается снижение триклинной упорядоченности; при переходе от раннего комплекса к позднему фиксируется скачок триклинности.

3. Вкрапленники во всех типах гранитов относительно разупорядочены.

Полученные результаты отражают борьбу двух антагонистических тенденций – повышения упорядоченности полевых шпатов от ранних гранитоидов к поздним в связи со снижением температуры солидуса и их разупорядочения в связи с увеличением в этом же ряду скорости охлаждения. Для последовательных интрузивных комплексов существенным является различие в температурах кристаллизации, зафиксированное в нарастании моноклинной и триклинной упорядоченности полевых шпатов, а для сближенных во времени и термостатированных фаз ведущим фактором дифференциации становится кинетика субсолидусного перераспределения алюминия, что отражается в снижении триклинности поздних полевых шпатов при сохранении высоких значений $2t_1$.

Таким образом, находят свое подтверждение представления Ю.Б.Марина, В.С.Антипина, О.А.Богатикова и Л.Ф.Сырицо. Упорядоченность полевых шпатов, слагающих основную массу пород, является одним из информативных критериев расчленения плутонов с редкометальными гранитами. Вкрапленники гранитов для этих целей менее пригодны.

Алексеев В.И. О происхождении литий-фтористых гранитов Северного массива (Чукотка)// Записки ВМО. 2005. №6. С.19-30

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АЗОТНЫХ ДЕФЕКТОВ В СИНТЕТИЧЕСКИХ МОНОКРИСТАЛЛАХ АЛМАЗА, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ РОСТА (ПО ДАННЫМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ)

Бабич Ю.В.¹, Фейгельсон Б.Н.²

¹Институт минералогии и петрографии СО РАН, Новосибирск, Babich@uiggm.nsc.ru;

²Geo Centers Inc., Naval Research Laboratory, Washington DC, USA

Разнообразие внутреннего строения природных алмазов и неоднородности их дефектно-примесного состава [1] однозначно свидетельствуют о вариации условий в процессе их формирования. В направлении исследований взаимосвязи особенностей реальной структуры алмаза с условиями роста, в данной работе проведено экспериментальное изучение закономерностей формирования азотных дефектов в синтетических монокристаллах алмаза, полученных при неизотермических условиях роста. Рост кристаллов проведен на аппарате высокого давления типа "разрезная сфера" методом температурного градиента в системе Fe-Ni-C при $P=6.0$ ГПа, $T=1370-1550^{\circ}\text{C}$. При этом эксперименты производили при режимах «ступенчатого» изменения температуры, включавших несколько низко- и высокотемпературных чередующихся изотермических стадий продолжительностью 6-22 часов с разницей в температуре до 110 градусов. Спектроскопическое исследование пластин, вырезанных из образцов по плоскости (-110), проводилось с использованием ИК-Фурье спектрометра Bruker Vertex-70 с микроскопом Nuregion 2000 (апертура 50 мкм). Спектры снимались поточечно по ряду сечений в октаэдрических секторах роста. Положение всех точек в кристалле пересчитывалось на вектор роста грани (111) [2]. Содержание азота в форме С-дефектов (одиночный замещающий углерод атом азота), N^+ дефектов (то же, но в зарядовом состоянии +1) и А-дефектов (замещающие углерод два атома азота в соседних позициях) определяли путем разложения ИК-спектра в однофононной области на соответствующие компоненты с расчетом концентраций на основе данных [3-5].

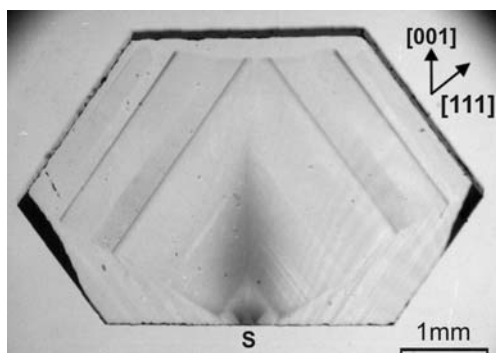


Рис.1. Пластина алмаза, вырезанная по направлению (-110), с видимой температурной зональностью роста. S – центр роста (положение затравки).

На рисунке 1 представлена пластина, изготовленная из одного из полученных и исследованных монокристаллов алмаза. Данные по распределению преобладающих С,

А дефектов и общего азота (определявшегося как сумма концентраций С, А и N⁺ дефектов) для наиболее развитых октаэдрических секторов роста данного образца представлены на рисунках 2 и 3, при этом температурный режим отражен схематично в виде пунктирной ломанной линии. Определено, что общее содержание азота в данном образце находится в пределах от 100 до 250 ppm, при этом, азот находится в виде С-дефектов (до 150 ppm), А-дефектов (до 245 ppm), и компонента N⁺ (до 25 ppm). Из основных особенностей распределения азотных дефектов можно отметить следующее:

- общее преобладание С-центров имеет место во внешних областях кристаллов, а А-дефектов - в околостраточной области;
- во внутренних областях кристалла степень агрегирования азота, выражающаяся в соотношении С и А дефектов, широко варьирует и достигает максимальных значений в областях динамического снижения Т, несколько обогащенных N⁺;
- общее содержание азота коррелирует с изменением температуры, повышаясь при ее снижении и наоборот.

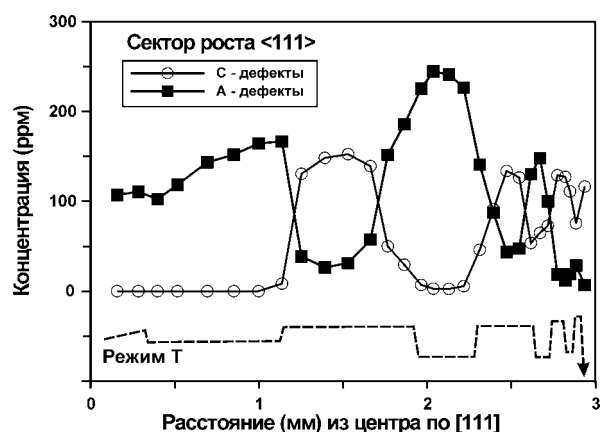


Рис.2. Распределение С и А-дефектов в секторе роста <111> .

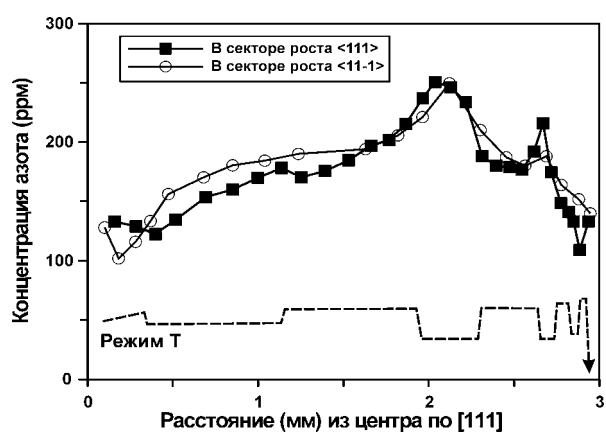


Рис.3. Распределение концентрации общего азота в октаэдрических секторах роста <111> и <11-1>.

Отмеченные особенности распределения азотных дефектов согласуются с моделью захвата азота в дисперсном состоянии в виде С-центров и последующей термически активируемой диффузионной генерацией А-дефектов в процессе роста кристалла алмаза [6]. Обратная корреляция между температурой и интенсивностью вхождения азота в структуру алмаза [7] проиллюстрирована произведенными количественными оценками, которые показывают, что повышение температуры на 100°С приводит к снижению концентрации примесного азота в структуре алмаза на 50-60ppm. Дополнительное влияние изменения температуры проявляется также в некотором возрастании концентрации азота в форме N⁺ при динамическом изменении температуры, что

соотносится с повышением концентрации А-дефектов. Это согласуется с данными [5] по прямой корреляции N⁺ и никеля, ускоряющего агрегирование, и подтверждает факт о более интенсивном вхождении никеля в структуру алмаза с повышением пересыщения [7-8].

В целом же представленные данные позволяют сделать общее заключение, что при постоянном составе системы температура (включая характер ее изменения) является основным фактором, влияющим на интенсивность вхождения и особенности трансформации примесного азота в структуре алмаза. Соответственно, применительно к изучению генезиса природных алмазов, полученные результаты позволяют предполагать весьма значимое влияние температуры на формирование их дефектно-примесного состава, характеризующегося, в частности, широким варьированием как форм, так и концентрации примеси азота.

Работа проведена при поддержке РФФИ (проект №04-05-64847).

1. Орлов Ю.Л. Минералогия алмаза // Москва. Наука. 1984. 264с.
2. Babich Y.V., Feigelson B.N., Fisher D. et al. The growth rate effect on the nitrogen aggregation in HTHP grown synthetic diamonds // *Diam. and Relat. Mater.* 2000. V.9. P.893-896.
3. Kiflawi I., Mayer A.E., Spear P.M. et al. Infrared absorption by the single nitrogen and A defect centers in diamond // *Philosophical Magazine B.* 1994. V.69. P.1141-1147.
4. Boyd S.R., Kiflawi I., Woods G.S. The relationship between infrared absorption and the A-defect concentration in diamond // *Philosophical Magazine B.* 1994. V.69. N.6. P.1149-1153.
5. Lawson S.C., Fisher D., Hunt D.C., Newton M.E. On the existence of positively charged single-substitutional nitrogen in diamond // *J.Phys.Condens.Matter.*1998.V.10. N.27. P.6171-6180.
6. Бабич Ю.В., Сурков Н.В. Моделирование распределения А-дефектов в кристаллах алмаза, полученных методом температурного градиента // *Неорганические материалы.* 2000. т.36. №6. С.710-714.
7. Kanda H., Lawson S.C. Growth temperature effects on impurities in HP/HT diamonds // *Industrial Diamond Review.* 1995. V.55. N.565. P.56-61.
8. Babich Y.V., Feigelson B.N., Yeliseyev A.P. Nitrogen aggregation and linear growth rate in HPHT synthetic diamonds // *Diam. and Relat. Mater.* 2004. V.13. P.1802-1806.

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОТЖИГА НА ВНУТРЕННИЕ НАПРЯЖЕНИЯ И БЛОЧНОСТЬ ИСКУССТВЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ ГРУППЫ ШЕЕЛИТА

Бадмаев Ц.В.^{1,2}, Денисов А.В.^{1,2}, Пунин Ю.О.¹, Грунский О.С.^{1,2}

¹Санкт-Петербургский государственный университет;

²НИИ Лазерных Исследований СПбГУ, tsbadmaev@mail.ru

Монокристаллы молибдата и вольфрамата свинца, относящиеся к группе шеелита, имеют большое практическое применение. Оба эти кристалла обладают высокими акустооптическими свойствами, хотя из-за лучшей технологичности широкое использование получил только молибдат свинца. Тем не менее, монокристаллы вольфрамата свинца, благодаря высокой плотности и высокой радиационной стойкости, используются как сцинтилляционные материалы.

В природе крупные и совершенные кристаллы молибдата и вольфрамата свинца (вульфенита и штольцита) не встречаются, их можно найти только в виде небольших кристаллов. Поэтому со второй половины 20-го века их начали выращивать методом Чохральского.

Кристаллы молибдата свинца ($PbMoO_4$), выращиваемые по методу Чохральского, имеют тенденцию к выпуклой (в сторону расплава) межфазной границе. Такая форма границы раздела кристалл-расплав создает условия как для возникновения термопластических напряжений, так и для развития блочности, ухудшающих оптическое качество кристаллов. Для снятия напряжений обычно используется метод отжига, и данная работа посвящена исследованию взаимосвязи напряжений и блочности в кристалле до и после отжига.

В работе приводятся результаты поляризационно-оптического исследования остаточных напряжений и рентгеновского исследования микро - и мезоблочности монокристаллов молибдата свинца, подвергнутых высокотемпературной термической обработке. В качестве объектов для исследования дефектности использовались вырезанные по базису (001) и механически отполированные образцы ($O_{мех}$) и базисные спайные выколки ($O_{сп}$) кристаллов $PbMoO_4$.

Поляризационно-оптическим методом установлено, что в кристаллах $PbMoO_4$ при выращивании возникают высокие и неоднородные термопластические напряжения. Максимальная величина остаточных скалывающих напряжений ($\sigma_{(1)} - \sigma_{(2)}$) достигает 35 МПа. В процессе отжига, который осуществлялся в муфельной печи при 1030°C в течении 36 ч, происходит практически полное снятие напряжений до значений <1 МПа (табл.1).

Связь блочности с напряжениями в кристалле

	Образцы	$(\sigma_{(1)} - \sigma_{(2)}),$ МПа.	Полуширина пика 0012 в ММС, (2θ , град.)	Полуширина пика 0012 в МК, (θ , град.)
До отжига	$O_{\text{мех}}$	35	0,12	0,66
	$O_{\text{сп}}$		0,13	0,31
После отжига	$O_{\text{мех}}$	<1	0,75	1,11
	$O_{\text{сп}}$		0,16	0,73

Дефектность кристаллов исследовалась по уширению базальных пиков (0 0 12) в дальнеугловой области методами монокристалльной съемки (ММС) и качания (МК), а также методом избирательного травления. Полуширины пиков в монокристалльной съемке очень малы и совпадают с полуширинами пиков эталона (бифталат калия). Это означает, что микроблочность и микронапряжения в кристаллах незначительны, т.е. мала плотность хаотических дислокаций. При этом выявилась значительная разница влияния отжига на микродефектность образцов $O_{\text{мех}}$ и $O_{\text{сп}}$ (табл.1). Существенное увеличение полуширины пика на образцах $O_{\text{мех}}$ можно объяснить пластической релаксацией поверхностного нарушенного слоя, создаваемого в ходе полировки кристалла (наклеп). Метод качания показывает сильное (вдвое) увеличение суммарной разориентировки мезо- и макроблоков в процессе термической обработки в обоих типах образцов (табл.1).

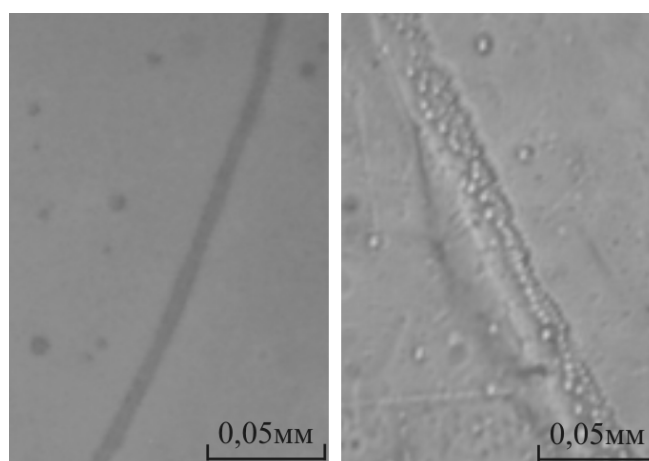


Рис. 1. Встраивание единичных дислокаций в границы блоков с образованием двух - и трехрядных дислокационных стенок:
слева поверхность до отжига, справа – после отжига (зеркальные сколы).

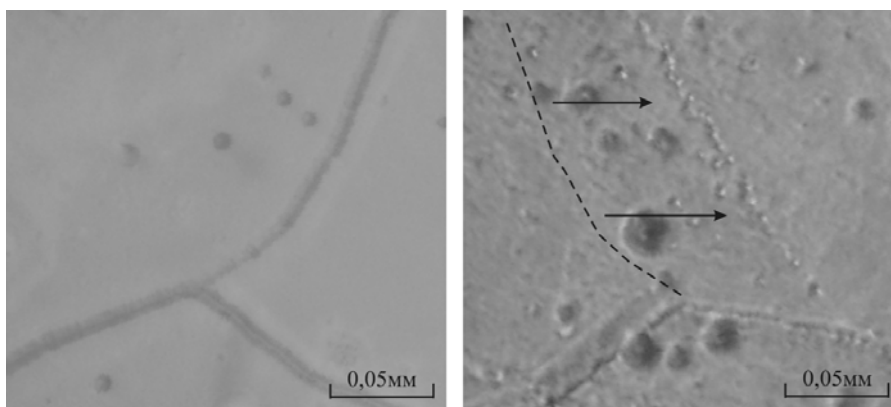


Рис. 2. Перемещение границы блоков и аннигиляция единичных дислокаций: слева поверхность до отжига, справа – после отжига (зеркальные сколы).

Сопоставление поведения в процессе отжига кристаллов молибдата свинца остаточных напряжений и связанных с ними деформационных дефектов показало, что снятие напряжений происходит в основном в результате перемещения и встраивания единичных дислокаций в границы блоков с образованием двух- и трехрядных дислокационных стенок, что приводит к значительному увеличению угловой разориентировки макроблоков (рис. 1, 2). Также возможно исчезновение единичных дислокаций при аннигиляции двух разных по знаку дислокаций. Движение дислокаций в процессе отжига и уплотнение дислокационных границ блоков подтверждено химическим травлением.

Работа выполнена при частичной поддержке грантом РФФИ (№ 05-05-64289)

МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ НИЗКОКРЕМНИЕВЫХ АМФИБОЛОВ ИЛЬМЕНОГОРСКОГО МИАСКИТОВОГО МАССИВА

Баженов А.Г., Миронов А.Б., Муфтахов В. А.

Институт минералогии УрО РАН, Миасс, bag@ilmeny.ac.ru

Ильменогорский миаскитовый массив – один из наиболее крупных миаскитовых массивов мира. Амфиболсодержащие разновидности миаскитов и сиенитов – биотито-амфиболовые и амфиболовые – широко распространены в массиве. Малую долю в его объеме составляют фирситы (плаггиосиениты) и сандыиты (меланократовые породы, относимые к малиньитам). В биотито-амфиболовых миаскитах и сиенитах, а также в сандыитах, амфиболы имеют состав гастингсита, преимущественно магнезиогастингсита $\text{NaCa}_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_4\text{Fe}^{3+}(\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22})(\text{OH}, \text{F})_2$, в амфиболовых миаскитах более обычны тарамиты и калийтарамиты $(\text{Na}, \text{K})\text{CaNa}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_3\text{Fe}^{3+}_2(\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22})(\text{OH}, \text{F})_2$, в фирситах – калийферрисаданагаиты $(\text{K}, \text{Na})\text{Ca}_2(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_3\text{Fe}^{3+}_2(\text{Si}_5\text{Al}_3\text{O}_{22})(\text{OH}, \text{F})_2$. Между тарамитами и гастингситами, между гастингситами и саданагаитами прослеживаются постепенные переходы [1]. Калийферрисаданагаит – недавно открытый минерал, пока известный только в Ильменах [2]. Образец-голотип минерала и его химический анализ были использованы для расшифровки структуры этого амфибола с экзотически низким Si/Al_T – отношением. Найдено, что позиция Т(1) в нем наполовину занята Al (2,15 а.е.), а в Т(2) входит еще $\text{Al}_{0,66}$ [3]. Новые сведения о свойствах, о кристаллохимических особенностях этих необычных амфиболов, с крайне низким отношением Si/Al в тетраэдрической цепи, нетривиальны.

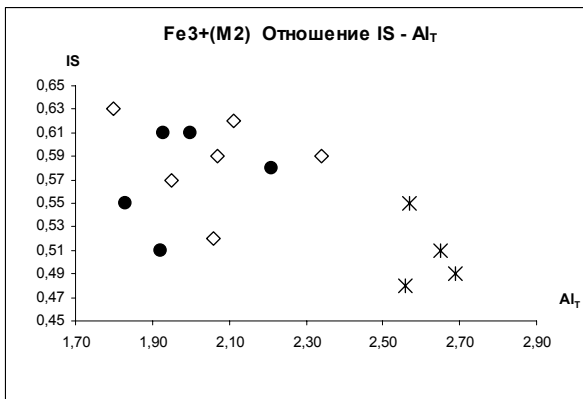
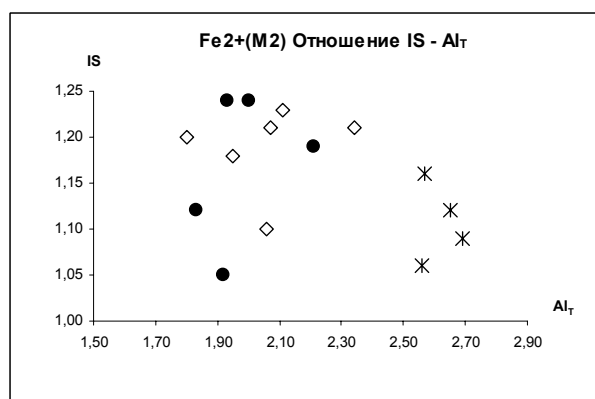
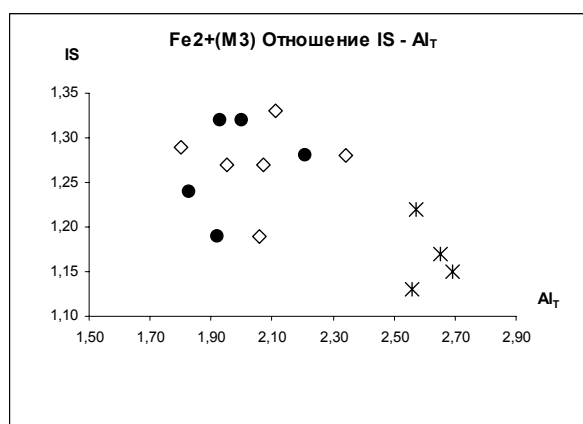
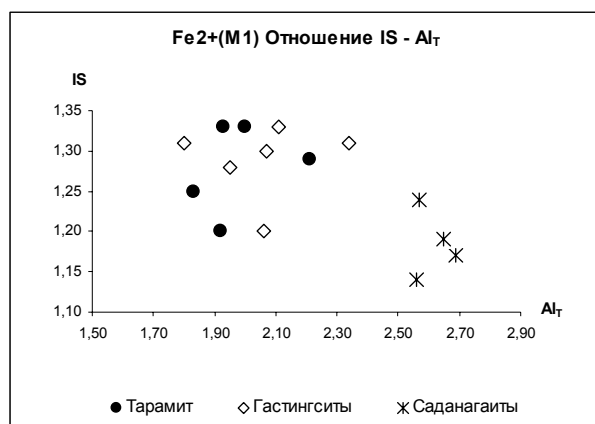
Пользуясь тем, что амфиболы массива формировались в близких РТ-условиях, и эти факторы практически не должны сказаться на различиях в составе и свойствах рассматриваемых амфиболов, мы попытались найти связь изменения параметров мессбауэровских спектров в зависимости от отношения Si/Al_T . Исследование тарамитов, гастингситов и саданагаитов методом проводилось мессбауэровской спектроскопии на спектрометре СМ2201 (источник излучения Со-57 в матрице из хрома) в режиме постоянных ускорений при температуре 300 К. Спектрометр был откалиброван по стандартному образцу нитропрусида натрия. Результаты измерений обрабатывали методом наименьших квадратов по программе SPECTR. Полученные ЯГР-спектры типичны для амфиболов. Выделены 3 дублета, отнесенные к Fe^{2+} , и один – к Fe^{3+} . Полуширина дублетов HW составляла 0.34 – 0.38 мм/с, для некоторых дублетов Fe^{3+} тарамитов и

гастингситов 0.40 - 0.42 мм/с, для всех саданагаитов – 0.42 – 0.48 мм/с (возможно, из-за наложения неразрешенных дублетов).

Вариации параметров мессбауэровских спектров и процентного распределения железа по позициям M1, M2 и M3 приведены в таблице (IS – изомерный сдвиг, мм/с; QS – квадрупольное расщепление, мм/с; % - процентное содержание компонента, n – число образцов)

Вариации параметров мессбауэровских спектров и процентного распределения железа по позициям M1, M2 и M3

		IS	QS	%
Тарамиты (n=5)	Fe ²⁺ (M1)	1.25-1.33	2.66-2.79	23.2-33.8
	Fe ²⁺ (M3)	1.24-1.33	2.33-2.45	21.0-25.6
	Fe ²⁺ (M2)	1.12-1.32	2.00-2.13	5.9-10.3
	Fe ³⁺ (M2)	0.55-0.62	0.62-0.69	36.9-42.6
Гастингситы (n=6)	Fe ²⁺ (M1)	1.20-1.33	2.67-2.75	25.3-29.8
	Fe ²⁺ (M3)	1.19-1.33	2.32-2.44	22.7-24.5
	Fe ²⁺ (M2)	1.10-1.23	2.00-2.09	7.2-10.8
	Fe ³⁺ (M2)	0.52-0.63	0.61-0.66	39.1-40.2
Саданагаиты (n=4)	Fe ²⁺ (M1)	1.14-1.24	2.71-2.74	28.9-31.9
	Fe ²⁺ (M3)	1.13-1.22	2.39-2.40	23.5-27.5
	Fe ²⁺ (M2)	1.06-1.16	2.00-2.06	9.6-10.6
	Fe ³⁺ (M2)	0.48-0.55	0.63-0.66	30.6-34.9



Диаграммы изомерный сдвиг (IS) – тетраэдрический алюминий.

На диаграммах IS – Al_T точки гастингситов и тарамитов образуют совместное изотропное поле, а точки саданагаитов отделены от них таким образом, что показывают хорошо выраженную отрицательную связь между IS (химическим сдвигом) и величиной Al_T (рис.)

1. *Баженов А.Г.* Разнообразие амфиболов Ильменогорского миаскитового массива и его обрамления: структура разнообразия, изоморфные ряды//Минералогия Урала – 2003. Материалы IV Всероссийского совещания.т.1 Миасс: ИМин УрО РАН. 2003.С 65-73.

2. *Баженов А.Г., Баженова Л.Ф., Кримова Т.В., Хворов П.В.* Калийферрисаданагаит (K,Na)Ca₂(Fe²⁺,Mg)₃Fe₂(Si₅Al₃O₂₂)(OH)₂ – новый минеральный вид в группе амфиболов (Ильменские горы, Южный Урал)//Зап. ВМО, 1999. №4. С. 50-55.

3. *Sokolova E.V., Hawthorne F.C., Kabalov Y.K., Schneider J., McCammon C.* The crystal chemistry of potassic-ferrisadanagaite // Can. Mineral. 2000. V.38. pp. 669-674.

ИЗОМОРФИЗМ ТУРМАЛИНОВ ИЗ РЕДКОМЕТАЛЬНЫХ ПЕГМАТИТОВ САНГИЛЕНСКОГО НАГОРЬЯ

*Бронзова Ю.М.¹, Рождественская И.В.¹, Франк-Каменецкая О.В.¹,
Кузнецова Л.Г.², Золотарёв А.А.¹*

¹Санкт-Петербургский государственный университет, paloma22@rambler.ru;
²ГЕОХИ СО РАН, Иркутск, lkuzn@igc.irk.ru

Исследованы зональные турмалины из редкометальных пегматитов Сангиленского нагорья Тувы. Образцы найдены в пегматитовой жиле, сложенной первично-магматической сподумен-каливошпат-кварц-скаполитовой минеральной ассоциацией, локализованной среди жил обычных сподуменовых пегматитов в бассейне реки Сольбельдер [1].

Исследованные турмалины различаются по цвету. Судя по химическим анализам (табл. 1), слагающие центральную часть медово-жёлтые турмалины (№ 1-3 табл. 1), относятся к системе $\text{Ca}(\text{Mg}_2\text{Li})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{F}$ - $\text{Ca}(\text{Mg})_3\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{O}$ - $\text{Na}(\text{Mg})_3\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{OH})$ (Li-увит - окси-увит - дравит). По направлению к периферии содержание Mg в них уменьшается от 2.9 до 2.5, а Ca и Li - увеличивается от 0.5 до 0.75 и от 0.2 до 0.5 ф.е., соответственно. Эти изменения состава описываются следующими схемами изоморфных замещений: $\text{Na}^+ + \text{Mg}^{2+} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{Li}^+$; $\text{Mg}^{2+} + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Li}^+ + \text{OH}^-$; $\text{Na}^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}$. Зелёные турмалины каймы (№ 4 - 7) относятся к системе $\text{Ca}(\text{Mg}_2\text{Li})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{F}$ - $\text{Na}(\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{1.5})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{OH}$ - $\text{Ca}(\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{1.5})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{O}$ (Li-увит - эльбаит - окси-лиддикотит). Их окраска связана с присутствием катионов Fe, содержание которых составляет 0.3-0.4 ф.е. На границе с жёлтыми турмалинами (№ 4), увитовый минал преобладает над эльбаитовым. Далее (№ 5 - 7) это соотношение меняется. Содержание Mg и Ca уменьшается от 1.48 до 0.24 и от 0.65 до 0.40 ф.е., а Al и Li – увеличивается от 6.60 до 7.50 и от 0.50 до 1.00 ф.е., соответственно. Изменения состава зелёных турмалинов описываются схемами: $\text{Ca}^{2+} + 2\text{Mg}^{2+} \leftrightarrow \text{Na}^+ + 1.5\text{Al}^{3+} + 0.5\text{Li}^+$; $2\text{Mg}^{2+} + \text{OH}^- \leftrightarrow 1.5\text{Al}^{3+} + 0.5\text{Li}^+ + \text{O}^{2-}$; $\text{Na}^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}$. Согласно правилу 50%, образцы 1 - 4 являются разновидностями увитов, а 5 - 7 – эльбаитов. В увитах и эльбаитах от центра к периферии наблюдается увеличение содержания O^{2-} аниона, что говорит об увеличении доли окси-турмалинового минала.

Для проверки, предполагаемого по данным химического анализа распределения ионов по кристаллографическим позициям, проведено уточнение кристаллических структур двух Li-содержащих увитов: жёлтого и зелёного (№ 3, 4 табл. 1): четырех кружный дифрактометр Nicollet R3; 1132 и 1162 независимых отражений; $R = 0.020$ и 0.022 , соответственно.

Результаты структурного исследования (№ 1, 2 табл. 2) подтвердили вхождение катиона лития в Y – октаэдры и предложенные выше схемы изоморфных замещений.

Сравнение полученных и опубликованных данных по структурам Li-содержащих увитов (табл. 2) показало, что исследованные турмалины (№ 1, 2 табл. 2) уникальны по содержанию Li (0.51 ф.е.). Средние размеры Z-октаэдров в исследованных структурах, существенно меньше, чем в структурах других увитов, что объясняется практически полным их заполнением маленькими катионами алюминия. Соответственно, параметры и объем элементарной ячейки исследованных турмалинов ($a = 15.925(2), 15.894(4), c = 7.1539(8), 7.115(2) \text{ \AA}$, $V = 1571.0(3), 1557(1) \text{ \AA}^3$, соответственно), также меньше, чем у других увитов (№3 - 6 в табл. 2): $a = 15.940 - 15.950, c = 7.163 - 7.188 \text{ \AA}$, $V = 1576 - 1584 \text{ \AA}^3$. Упорядоченное распределение анионов фтора и кислорода по позициям O1 и O11 указывает на присутствие в исследованной структуре двух типов статистически распределенных октаэдров: $[YO_4(OH)F]$ и $[YO_4(OH)O]$, которые объединены в триады через общую вершину (позицию F^- или O^{2-} , соответственно), находящуюся на оси симметрии третьего порядка. Средние размеры октаэдров $[YO_4(OH)F]$, существенно больше, чем в структурах других увитов, что хорошо объясняется присутствием значительного количества катионов лития в Y-позиции. Средние размеры октаэдров $[YO_4(OH)O]$ существенно меньше. Средние значения длины связи X-O близки к найденным в структурах других увитов.

Таблица 1.

Кристаллохимические формулы зональных турмалинов Сангиленского нагорья

№ обр	Цвет	Формула
1	жёл	$(Ca_{0.48}Na_{0.26}K_{0.01}\square_{0.25})(Mg_{2.77}Li_{0.23})(Al_{5.87}Mg_{0.10}Fe^{3+}_{0.03})[Si_{5.99}Ti_{0.01}O_{18}] \times (BO_3)_3(OH)_3(OH,F)_{0.90}$
2	жёл	$(Ca_{0.50}Na_{0.24}\square_{0.26})(Mg_{2.66}Li_{0.34})(Al_{5.89}Mg_{0.08}Fe^{3+}_{0.03})[Si_{5.99}Ti_{0.01}O_{18}] \times (BO_3)_3(OH)_3(OH,F)_{0.82}$
3*	жёл	$(Ca_{0.75}Na_{0.23}K_{0.02})(Mg_{2.49}Li_{0.51})(Al_{5.93}Fe^{3+}_{0.04}Fe^{2+}_{0.03})[Si_{5.94}Ti_{0.06}O_{18}] \times (BO_3)_3(OH)_3(F_{0.79}O_{0.21})$
4*	тём-зел	$(Ca_{0.65}Na_{0.27}\square_{0.08})(Mg_{1.48}Al_{0.63}Li_{0.50}Fe^{2+}_{0.39})(Al)_6[Si_{5.97}Ti_{0.03}O_{18}](BO_3)_3 \times (OH)_3(O_{0.70}(OH,F)_{0.30})$
5	тём-зел	$(Ca_{0.41}Na_{0.32}\square_{0.27})(Li_{1.11}Al_{0.90}Mg_{0.66}Fe^{3+}_{0.32}Mn_{0.01})(Al)_6[Si_{5.94}Ti_{0.06}O_{18}] \times (BO_3)_3(OH)_3((OH,F)_{0.75}O_{0.25})$
6	тём-зел	$(Na_{0.47}Ca_{0.39}\square_{0.14})(Al_{1.30}Li_{1.03}Fe^{2+}_{0.38}Mg_{0.28}Mn_{0.01})(Al)_6[Si_{5.94}Ti_{0.06}O_{18}] \times (BO_3)_3(OH)_3(O_{0.52}(OH,F)_{0.48})$
7	тём-зел	$(Ca_{0.43}Na_{0.41}\square_{0.16})(Al_{1.48}Li_{0.91}Fe^{2+}_{0.36}Mg_{0.24}Mn_{0.01})(Al)_6[Si_{5.96}Ti_{0.04}O_{18}] \times (BO_3)_3(OH)_3(O_{0.84}(OH,F)_{0.16})$

Примечания: 1) Расчёт проведён на 6 тетраэдрических катионов; 2) Звёздочкой отмечены формулы, уточненные по данным структурных определений.

Характеристики кристаллических структур Li - содержащих увитов

№ пп	Состав позиции	(X-O) _{ср}	Состав позиции	(Y-O) _{ср}	Состав позиции	(Z-O) _{ср}
1	Ca _{0.77} Na _{0.23}	2.629	Mg _{0.83} Li _{0.17}	2.061 2.049	Al _{0.99} Fe _{0.01}	1.914
2	Ca _{0.65} Na _{0.27}	2.627	Mg _{0.49} Al _{0.21} Li _{0.17} Fe _{0.13}	2.040 1.989	Al _{1.00}	1.906
3	Ca _{0.81} Na _{0.18}	2.631	Mg _{0.97} Ti _{0.01} V _{0.01} Li _{0.01}	2.048	Al _{0.89} Mg _{0.11}	1.924
4	Ca _{0.76} Na _{0.23}	2.634	Mg _{0.96} Ti _{0.01} V _{0.01} Li _{0.02}	2.045	Al _{0.92} Mg _{0.08}	1.921
5	Ca _{0.70} Na _{0.29}	2.636	Mg _{0.95} Ti _{0.01} V _{0.02} Li _{0.03}	2.047	Al _{0.925} Mg _{0.075}	1.921
6	Ca _{0.70} Na _{0.20}	2.631	Mg _{0.93} Ti _{0.01} V _{0.023} Li _{0.04}	2.043	Al _{0.95} Mg _{0.05}	1.919

Примечание: № 3 - 6 – данные взяты из источника [2].

Таким образом, зональные турмалины из пегматитовой редкометальной жилы Сангилена, сформированные в условиях специфического флюидного режима, в котором проявлено взаимодействие карбонатных толщ и редкометальной гранитной магмы, сочетают в себе высокое содержание лития и обычно антагонистичного ему кальция.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект № 04-05-64298

1. Кузнецова Л.Г., Сизых Ю.И. К вопросу о природе скаполита в редкометальных пегматитах Сангилена // Докл. Академии Наук. 2004. т. 395. № 5. С.655-660.

2. Hawthorne F.C., Henry D.J. Classification of the minerals of the tourmaline group // Eur. J. Mineral. 1999. V. 11. 201-215 pp.

КАТИОННЫЕ МАТРИЦЫ СЛЮД РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА И СТРОЕНИЯ

Гойло Э.А.

Санкт Петербургский государственный университет;
goilo@eg5812.spb.edu

В настоящем сообщении рассматриваются некоторые особенности катионных матриц слюд различного изоморфного состава, политипии и их разупорядоченных форм. Минералы группы слюд относятся к слоистым алюмосиликатам, они составляют около 4 вес. % Земной коры и являются пороодообразующими минералами магматических, метаморфических и осадочных пород. Благодаря широким вариациям состава и дефектности строения, они являются чуткими типоморфными индикаторами минералообразующих процессов. Структуру слюд можно представить сочетанием бесконечно протяженных слоев тетраэдров, октаэдров и дитригональных (гексагональных) призм с общей химической формулой: $M^{XII}O_{2.3}^{VI} [T_4^{IV}O_{10}](A)_2$, где, М (межслоевые катионы) – К, Na, Cs, Rb, Ca, Ba и др.; О (октаэдрические катионы) – Al, Mg, Fe, Li, Mn, Co, Ni, Cr, Ti и др.; Т (тетраэдрические катионы) – Si, Al, Fe, В и др.; А (ОН анионы) – F, Cl, О. Многообразие состава слюд реализуется в различных политипных модификациях: 1М, 2М₁, 2М₂, 3Т, 6Н, 2О, в их более сложных комбинациях, а также в разупорядоченных М_d формах. Наиболее часто у слюд отмечаются политипы 1М и 2М₁, политипы 6Н и 2О имеют редкие составы, а 3Т в порошковых образцах практически не диагностируется и обычно принимается за 1М.

Катионные матрицы политипов 1М, 2М₁ и 2М₂ ди- и триоктаэдрических составов слюд были спроектированы на плоскость (001). Все катионы сгруппировались в колонки, расположенные перпендикулярно к плоскости слоя с идеальной гексагональной симметрией. В матрицах хорошо просматриваются кластеры, состоящие из трех колонок; две колонки имеют идентичные составы и отличаются от третьей по суммарной атомной массе на 3 – 30 %. Сравнение катионных матриц политипов слюд (1М, 3Т, 2М₁, 2М₂) для различных составов позволило сделать предположение о тенденции к равномерному распределению атомных масс в колонках и о важной роли октаэдрических катионов в регулировании их изоморфной смесимости. Катионный состав октаэдрического слоя может оказывать значительное влияние на общий состав колонок. Это оказывается возможным благодаря изменению упорядоченности размещения катионов в цис и транс позициях октаэдрического слоя в широком спектре составов, различающихся зарядом и массой.

Объектами экспериментального исследования были слюды сидерофиллит-полилитионитового состава из пегматитов Ильменского заповедника. Распределение катионов по октаэдрическим позициям в природных образцах слюд определялось по методике рентгеновского порошкового анализа интенсивностей рефлексов 02l и 11l [1]. Методика основана на анализе интенсивностей рефлексов, которые чувствительны к распределению катионов по цис и транс позициям октаэдров. Расчеты интенсивностей этих рефлексов показали, что анионная матрица вносит в них значительно меньший вклад, чем катионная. А поскольку можно принять, что большинство слюд имеют идентичный катионный состав в пределах тетраэдрических слоев и межслоевого промежутка, то различия в интенсивностях рефлексов 11l и 02l будут определяться преимущественно катионным составом и его распределением в октаэдрических слоях. Таким образом, рентгеновский метод позволил оценить различие в суммарных составах колонок катионной матрицы слюд. В сочетании с мессбауэровской и ИК спектроскопиями метод порошковой рентгенографии был использован для анализа распределения катионов Li, Fe, Al, Mg в слюдах гранитных пегматитов Ильменского заповедника при оценке их кристаллохимических и минералогических параметров.

Экспериментальные значения $Z(\text{ц})-Z(\text{т})$ в изученных образцах слюд ряда сидерофиллит-полилитионит находились в пределах от -0.6 до -6.4 (разность количества электронов для среднего содержания атомов в цис и транс позициях). Как правило, они отличались от нуля, что свидетельствует об отсутствии полного статистического распределения катионов по цис и транс позициям. Их отрицательные значения указывают на то, что суммарная рассеивающая способность катионов в транс позиции была больше, чем рассеивающая способность катионов в цис позиции. Это указывало на предпочтительное заселение транс октаэдров более тяжёлыми, а цис октаэдров более легкими катионами.

Для исследованных образцов были получены корреляционные зависимости между значениями $Z(\text{ц})-Z(\text{т})$ и количеством катионов Li, Mn и Fe^{2+} , входящих в октаэдрические слои. С учетом полученных по графику значений $Z(\text{ц})-Z(\text{т})$ и рассчитанных корреляций, а также данных по ИК и Мессбауэровской спектроскопии было конкретизировано распределение октаэдрических катионов по цис и транс позициям в кристаллохимических формулах слюд. Катионы Li, Mn и Fe^{2+} заполняли цис и транс позиции в соответствии с полученными значениями $Z(\text{ц})-Z(\text{т})$. Элементы, для которых не были получены корреляционные зависимости, были распределены статистически равномерно по транс и двум цис позициям.

Обсуждаются типоморфные особенности распределения катионов по цис и транс позициям в кристаллохимических формулах изученных слюд. Анализ экспериментальных значений $Z(\text{ц})-Z(\text{т})$ и составов слюд для образцов, относящихся к блоковой зоне, показал, что с изменением значений $Z(\text{ц})-Z(\text{т})$ от (-6.64) до (-0.60) увеличивается содержание Li^+ , Mn^{2+}

и F в образцах и уменьшается количество вакансий. Таким образом, наиболее упорядоченные по распределению октаэдрических катионов слюды ряда сидерофиллит-полилитинит из блоковых пегматитов, содержат наибольшее количество вакансий и наименьшее количество Li⁺ и F. Можно полагать, что установленная закономерность является типоморфной для слюд, кристаллизующихся в блоковых пегматитовых телах, и контролируется в первую очередь изменением состава системы при продвижении от центра к её краевым частям.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, проект № 06-05-64910а.

1. *Гойло Э.А., Югова А.Л.* Определение распределения катионов по цис и транс октаэдрическим позициям методом порошковой рентгенографии в слюдах // ЗВМО. 2000. №3, С.104-119.

НЕСТЕХИОМЕТРИЯ СОСТАВОВ И ИЗОМОРФИЗМ ОСНОВНЫХ МИНЕРАЛОВ ПОЧЕЧНЫХ КАМНЕЙ

*Ельников В.Ю., Голованова О.А., Франк-Каменецкая О.В.,
Рождественская И.В., Зорина М.Л., Кузьмина М.А.*

Санкт Петербургский государственный университет;
yelnikov@newmail.ru

Формирование органо-минеральных агрегатов в различных органах и тканях организма человека обусловлено процессом патогенного минералообразования. В значительной степени этому процессу подвержена мочевая система, в которой образуются камни разной локализации, строения и состава. Изучение патогенных агрегатов, в частности почечных камней, к сожалению, обычно ограничивается определением их минерального и элементного состава. Минералы характеризуются идеальными формулами, в случае карбонат-апатитов – некомпенсированными [1, 2 и др.]. Сложный многокомпонентный состав мочи человека, обусловленный обменом с окружающей средой, нестационарность условий, при которых происходит кристаллизация, предопределяет вероятность переменного (часто нестехиометрического) состава образующихся фаз, их интенсивный изоморфизм. Результаты детального комплексного исследования основных минералов почечных камней жителей Санкт-Петербурга и Омска подтверждают это предположение.

Оксалаты.

Увэллит. Значимые изменения параметров элементарной ячейки (табл.) свидетельствуют о переменном составе биоминерала. Все параметры варьируют примерно в равной степени. Данные микронзондового анализа и уточнения кристаллической структуры (дифрактометр «Nicolett R3», 1169 отражений, $R = 0.033$), указывают на отсутствие значимых изоморфных замещений в позициях кальция. Результаты выполненных и опубликованных структурных определений увэллитов с максимальными значениями параметров ($a = 6.296(1), 6.290(1)$; $b = 14.598(2), 14.583(1)$, $c = 10.115(1), 10.116(1)$ Å, $\beta = 109.50(1), 109.50(1)$) [3, 4] показали, что их формулы близки к идеальной $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Этот результат, а также отсутствие в структуре увэллита вакантных мест для локализации дополнительных молекул воды позволяют предположить, что причиной вариаций параметров кристаллической решетки является различный дефицит молекул воды, что соответствует формуле $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot (1-x)\text{H}_2\text{O}$.

Вариации параметров элементарной ячейки минералов почечных камней.

Минерал ¹	пр.гр. симм.	П. Э. я.			
		a, Å	b, Å	c, Å	β , °
уэвеллит	P2 ₁ /c	6.286 – 6.296(1)	14.560 – 14.598(4)	10.094 – 10.132(4)	109.39 – 109.50(2)
уэдделлит	I4/m	12.344 – 12.365(1)		7.348 – 7.362(1)	
струвит	Pmn2 ₁	6.933 – 6.955(2)	11.193 – 11.224(4)	6.127 – 6.139(2)	
апатит	P6 ₃ /m	9.395 – 9.457(4)		6.849 – 6.885(4)	
урицит	P2 ₁ /n	13.109 – 13.112(5)	7.439 – 7.443(2)	6.206 – 6.197(2)	90.21 – 90.31(4)

Уэдделлит. Характеризуется значимыми изменениями параметров элементарной ячейки (табл.), причем параметр *a* варьирует в большей степени, чем *c*. Выполненные (дифрактометр «Nicolett R3», ~1300 отражений, R = 0.045, 0.053) и опубликованные [3, 4] данные структурных исследований показали, что этот эффект также связан с переменным количеством молекул воды в структуре, что соответствует формуле CaC₂O₄ · (2+x)H₂O, где *x* – доля «цеолитной» воды, находящейся в канале структуры вдоль [001]. При полном заполнении позиции *x* = 0.5. Нами на основании структурных определений выявлена прямая зависимость между величиной *x* и параметром *a*, а также объемом элементарной ячейки. Молекулы «цеолитной» воды находятся в центре тетрагональной призмы, образованной молекулами воды, входящими в координационное окружение катионов Ca. Чем больше *x*, тем больше расстояния между молекулами воды образующими основание призмы (связь W – W параллельна оси *a*). Судя по значениям параметров элементарной ячейки (табл.) доля «цеолитной» воды в структурах уэдделлита варьирует от 0.13 до 0.33. При этом для большинства уэдделлитов *x* близко к верхнему пределу.

Фосфаты.

Струвит. Параметры кристаллической решетки следующего за оксалатами по распространенности минерала струвита с идеальной формулой NH₄MgPO₄ · 6H₂O также значимо варьируют. Результаты рентгеноспектрального микроанализа зерен струвита (P – 19.26 - 23.00, Mg – 14.58 - 15.88, Ca – 0.51 - 1.29, K – 0.28 - 0.41, S – 0.18 - 0.21 мас. %), позволяют предположить наличие следующих изоморфных замещений: Ca²⁺ → Mg²⁺; K⁺ → NH₄⁺; □_{NH4} + SO₄²⁻ → NH₄⁺ + PO₄³⁻; □_{Mg} + 2A²⁻ → Mg²⁺ + 2PO₄³⁻, где A²⁻ – двухвалентный анион SO₄ или HPO₄. Величина соотношения (Mg+Ca)/(P+S) варьирует от 0.84 до 0.90, что указывает на наличие вакансий в позиции Mg. На модельных системах было показано, что при увеличении содержания катионов K⁺ в позиции NH₄⁺ параметры *a* и *c* увеличиваются, а *b* и объем уменьшаются. При вхождении кальция и

вакансии в позицию Mg параметр b увеличивается, а c уменьшается. Кристаллохимическая формула струвита почечных камней имеет вид: $((\text{NH}_4)_{0,98}\text{K}_{0,02})(\text{Mg}_{(0,83-0,87)}\text{Ca}_{(0,01-0,03)}\square_{(0,12-0,17)})(\text{PO}_4)_{(0,67-0,75)}(\text{HPO}_4)_{(0,24-0,32)}(\text{SO}_4)_{0,01}$.

Апатит. Параметр a апатитов почечных камней очень сильно варьирует и может быть как больше, так и меньше стехиометрического апатита ($a = 9.418$, $c = 6.884$ Å) на 3 – 4 %. Значения параметра c либо близки к стехиометрическому апатиту, либо меньше. Количество карбонат-иона, который преимущественно замещает PO_4 -тетраэдры, не более 1 %. Можно предположить, что значительный разброс параметров апатита почечных камней (в первую очередь a) связан, в основном, с различным содержанием H_2O и F^- . Уменьшение параметра a (до 9.393 Å) апатитов, находящихся в парагенезисе со струвитами, может быть связано с входением катионов Mg^{2+} в позиции кальция. По данным кластерного анализа в структуру апатита почечных камней могут также входить атомы K, Rb, Sr, Ba, Zn, Cd, Zr, Sb содержание которых не превышает 10^{-3} мас. %.

Урицит. Значимых вариаций параметров кристаллической решетки (табл.) выявлено не было, что указывает на близость состава к стехиометрическому $\text{C}_5\text{N}_4\text{H}_3\text{O}_3$.

Таким образом, результаты исследования показали, что нестехиометрический состав оксалатов почечных камней связан с переменным количеством воды в структуре, а фосфатов – с интенсивным изоморфизмом в катионных и анионных позициях.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 06-05-65165-а).

1. *Кораго А.А.* Введение в биоминералогия. СПб.: Недра, 1992. 280 с.
2. *Каткова В.И.* Мочевые камни: минералогия и генезис. Сыктывкар, Изд. Коми научный центр УрО РАН. 1996. 88 с.
3. *Ельников В.Ю., Рождественская И.В., Франк-Каменецкая О.В.* Уточнение кристаллических структур оксалатов кальция почечных камней // Материалы IV Национальной кристаллохимической конференции (в печати)
4. *Tazzoli V., Domeneghetti C.* The crystal structures of whewellite and weddellite: re-examination and comparison // Amer. Miner. 1980. V. 65. P. 327-334.

КАТИОННОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В МИНЕРАЛАХ ГРУППЫ ЛАБУНЦОВИТА

Золотарев А.А. мл.¹, Кривовичев С.В.¹, Яковенчук В.Н.²

¹Санкт-Петербургский государственный университет,
a_zolotarev@mail.ru, skrivovi@mail.ru;

²Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты

Титаносиликаты (и минералы группы лабунцовита в частности) вызывают повышенный интерес как материалы, применяемые в катализе, адсорбции, ионном обмене. С известной долей приближения можно говорить о структурах этих минералов как о молекулярных ситах, что обусловлено наличием пор (каналов) в титаносиликатных каркасах. В основе структуры всех минералов группы лабунцовита находятся кольца $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ скрепляющие вытянутые вдоль направления *a* цепочки вершинно-связанных октаэдров $\text{Ti}(\text{Nb})\text{O}_6$. Если в местах сближения цепочек (позиция D) находятся катионы (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mg, Zn), то появляются дополнительные октаэдры. Подобный смешанный каркас содержит полости, которые заполняются крупными щелочными и щелочноземельными катионами и молекулами воды [1].

Минералы группы лабунцовита представляют интерес с точки зрения изучения упорядоченности структурных позиций. Так одной из примечательных особенностей строения моноклинных лабунцовитов является сближенность C и D позиций, из которых первая заселяется как катионами бария и калия, так и кислородами молекул воды (находящимися в двух вершинах D-октаэдров), а вторая заселяется катионами Mn, Fe, Mg, Zn (позиция D). Заселение обеих названных позиций катионами осуществляется по конкретному механизму: $2(\text{K}, \text{Ba}) + \square = 2\text{H}_2\text{O} + (\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{Zn})$ – вхождение в структуру D-катионов сопровождается вытеснением Ba и K из соседней C-позиции. Вместе с D-катионами в структуру входят молекулы воды, которые располагаются в той же C позиции, с образованием смешанной (Ba, K, H_2O)- позиции.

Минералы группы лабунцовита, которые описываются в рамках пространственной группы $I2/m$, имеют в названии приставку «пара» (подгруппа паралабунцовита) [2]. Стоит сказать, что еще в 1958 году Мильтоном [3] был описан минерал группы лабунцовита с удвоенной ячейкой и с пространственной группой $I2/m$. Однако, впервые данные по расшифровке и уточнению кристаллической структуры минерала с такими характеристиками были приведены нами [4]. В расшифрованной нами структуре упорядоченного моноклинного представителя группы лабунцовита выделяются различающиеся по заселенности позиции C1 и C2, и D1 и D2. За счет упорядочения в позициях C и D такие структуры

обладают решеткой с удвоенным параметром c , что подтверждается наличием дополнительных рефлексов на реконструированных изображениях обратного дифракционного пространства (рис. 1).

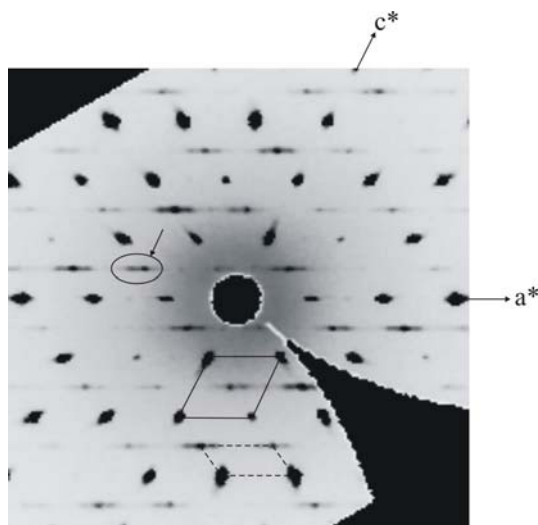


Рис. 1. Реконструированное сечение $h0l$ обратного дифракционного пространства для высокоупорядоченного минерала из группы лабунцовита. Стрелки указывают на рефлексы, удваивающие параметр c малой лабунцовитовой ячейки (показана пунктиром) и соответствующие удвоенной объемноцентрированной ячейке (выделена сплошной линией).

По всей видимости катионное упорядочение у исследуемого нами моноклинного лабунцовита, может быть схематически представлено как последовательное чередование в структуре элементарных ячеек леммлейнита-Ва и лабунцовита-Mn

Стоит отметить, что, вероятно, катионное $C-D$ упорядочение в минералах группы лабунцовита обусловлено термодинамическим режимом их образования, и являясь типоморфным признаком, может быть использовано при реконструкции $P-T$ условий гидротермального минералообразования.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (06-05-97000-р_спб_а), Швейцарского научного фонда, программы и гранта INTAS (05-109-4549) и программы «Развитие научного потенциала высшей школы» (РНП 2.1.1.3077).

1. Чуканов Н. В., Пеков И. В., Задов А. Е. и др. Минералы группы лабунцовита. М.: Наука, 2003. 323 с.

2. Chukanov, N.V., Pekov, I.V., and Khomyakov, A.P. Recommended nomenclature for labuntsovite-group minerals // Eur. J. Mineral. 2002. Vol. 14. P.165-173.

3. Milton Ch., Mrose M.E., Fahey J.J. and Chao E.C.T. Labuntsovite from the Trona Mine, Sweetwater County, Wyoming // Bull. Geol. Soc. Amer. 1958. Vol. 69. P. 1614-1621

4. Золотарев А.А. мл., Кривовичев С.В., Яковенчук В.Н. и др. Первый пример высокой степени катионного $C-D$ упорядочения в минералах группы лабунцовита // Докл. РАН. 2006 (в печати).

Все 32 класса точечной симметрии кристаллов разделяются по горизонтали нашей схемы на 7 сингоний, обозначенных справа от схемы: кубическую (оптически изотропные кристаллы, 0-а), гексагональную, тетрагональную, тригональную (средняя сингония - оптически одноосные кристаллы, 1-а), и ромбическую, моноклинную, триклинную (низшая сингония - оптически двуосные кристаллы, 2-а), [4]. Следующая таксономия кристаллов по вертикали схемы включает первое крупное разделение кристаллов на две структурно-физические группы: слева 21 НЦС кристалл и справа 11 ЦС - кристаллов. НЦС кристаллы обладают также 4-мя «ацентричными» свойствами, отсутствующими у ЦС - кристаллов: полярностью (10 пиро-, или сегнето- электриков (ПиЭ, СЭ), оптической активностью (ОА, 15 структур), энантиоморфизмом (ЭМ, 11 структур), пьезоэлектричеством (ПЭ, последние 20 кристаллов одновременно являются электрооптическими (ЭО) и нелинейно-оптическими (НЛО).

Пьезоэлектрические кристаллы объединены на схеме в отдельный блок, включающий шесть вертикальных полос структур НЦС – кристаллов (I – VI), обладающих одинаковой совокупностью «ацентричных» свойств, отмеченных внизу блока для ЭМ, ОА, полярных (СЭ, ПиЭ) и неполярных (ПЭ) групп кристаллов. Отдельная группа VII в виде полу - эллипса вверху над IV полоской включает кубическую структуру (точечной симметрии «O»), не являющуюся пьезоэлектрической, но обладающей ЭМ и ОА. Всеми «ацентричными» свойствами обладают лишь кристаллы III группы (ПЭ, ЭМ, ОА, полярность (СЭ, ПиЭ)).

Впервые на схеме проведено аналогичное разбиение ЦС - структур на 4 вертикальных столбца (VIII- XI), содержащих 6 сегнето - эластика (СЭл, VIII- IX), 5 потенциальных ферромагнетика (ФМ, IX-X) и 3 ЦС структуры (XI), не обладающие этими свойствами (не - сегнето- эластики (н-СЭл) и не- ферро- магнетики (н-ФМ)) [5-6]. Эти кристаллы являются ЦС – пара - фазой для СЭл и ФМ. Поскольку указанные свойства имеют, в том числе, и НЦС - кристаллы, то в группе ПЭ - кристаллов также проведено разбиение схемы горизонтальной ступенчатой штриховой (ФМ) и пунктирной (СЭл) линиями на эти фазы. При этом выше штриховой и пунктирной линий расположены структуры, являющиеся пара - фазой соответственно для ферромагнитных и сегнето - эластичных кристаллов. Ниже пунктирной линии НЦС - фазы также разделяются по вертикали на две группы: первая включает 4 чистых НЦС - сегнето- эластика (IV-V группа ниже пунктира), а вторая - 6 полных и неполных НЦС – сегнетоэластика - сегнетоэлектрика (I-III группа ниже пунктира), Рис. Таким образом, ступенчатая граница НЦС - сегнетоэластики - НЦС- пара-сегнетоэластики проходит внутри тетрагональной сингонии, V-й «физической» группы, и между III-IV группами. Далее на схеме отмечена группа потенциальных сегнето- магнетиков (СМ), которые содержат ионы d-элементов и обладают сегнетоэлектрическими и одновременно

ферромагнитными свойствами (структуры C_n , где $n = 1-6$ и s , то- есть преимущественно III группа, обладающая всеми «ацентричными» свойствами) [7]. Имеются только две другие НЦС структуры (S_4 и C_{3h}), являющихся одновременно ПЭ и ФМ. В левой части схемы даны высшие кристаллографические оси для кристаллов всех сингоний.

Таким образом, зная точечную симметрию кристалла, можно по схеме легко определить набор его потенциальных физических свойств. И наоборот, знание физических свойств кристаллов помогает уточнить его структуру в случае неоднозначности структурных данных. Полагаем, что схема будет полезна не только минерологам, физикам, кристаллохимикам, но и специалистам других смежных направлений.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 04-05-64438.

1. Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики. М.: Наука, 1975.
2. Glaser A.M., Stadnicka K. On the use of term 'absolute' in crystallography // Acta crystallogr. 1989, A 45, p.234-238.
3. Atuchin V.V., Kidyarov B.I. and Pervukhina N.V. Phenomenological modeling and design of new acentric oxide crystals for optoelectronics // Computational Materials Science. 2004, V.30, №3- 4, P. 411- 418.
4. Атучин В.В., Кидяров Б.И., Первухина Н.В. Систематизация и взаимосвязь микро- и макроструктуры с физическими свойствами оксидных кристаллов без центра инверсии // Нано - и микросистемная техника, 2006, № 4, С.21-26.
5. Aizu K. Possible species of "ferroelastic" crystals and of simultaneously ferroelectric and ferroelastic crystals // J. Phys. Soc. Japan. 1969. V.27, № 2, P.387-396.
6. Шувалов Л.А. Сегнетоэластики // Изв. РАН, сер. Физическая, 1979, Т.43, №8, С.1554-1560.
7. Венеццев Ю.Н, Гагаулин В.В., Любимов В.Н. Сегнетомагнетики. М.: Наука, 1982, 224 с.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЯЧЕЕК АСТРОФИЛЛИТОВ

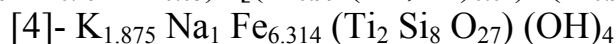
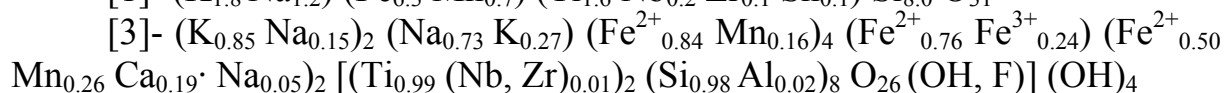
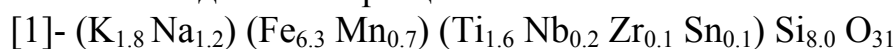
Ковдря М.Е., Рождественская И.В., Баннова И.И.

Санкт-Петербургский государственный университет
kovdrya_m@mail.ru, ivrozdestvenska@mail.ru

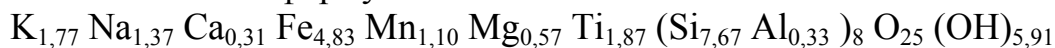
Астрофиллит — характерный минерал щелочных горных пород и связанных с ними метасоматитов и пегматитов. Он широко распространён в Хибинском и Ловозёрском комплексах, но в кристаллохимическом отношении изучен недостаточно полно. Астрофиллит – титансодержащий ленточный силикат сложного состава; его конституция допускает широкий изоморфизм в различных позициях.

Известно всего несколько определений структуры астрофиллита [1,2,3,4]. Основой его кристаллической структуры служат трехслойные (ТОТ)-пакеты из октаэдрических О-стенок, с двух сторон окаймленных Т-слоями из Si-тетраэдров и Ti- октаэдров. Ленточные кремнекислородные радикалы $[\text{Si}_4 \text{O}_{12}]^{8-}$ объединяются в Т-слои, параллельные (001), Ti-октаэдрами.

Ранее исследованы образцы химического состава:



Нами исследовался образец из Хибинского щелочного плутона, отличающийся несколько повышенным содержанием натрия и кальция. Расчет результатов микрондового анализа приводит к следующей кристаллохимической формуле:



Вариации химического состава минерала отражаются в различном заполнении структурных позиций и приводят к изменениям параметров его элементарной ячейки (табл.).

Параметры элементарной ячейки астрофиллита были уточнены нами по 25 рефлексам, полученным от монокристалла размером 0,15x0,2x0,5 мм³ на монокристалльном рентгеновском дифрактометре Nicolett P3.

Увеличение параметров элементарной ячейки обр. 1 по сравнению с параметрами других астрофиллитов может быть обусловлено значительным количеством щелочных катионов в составе этого образца.

Характеристики образцов астрофиллита

Номер образца	1	2	3	4
a (Å)	5.373±0.004	5.36	5.365(2)	5.359(2)
b (Å)	11.636±0.008	11.76	11.88(1)	11.614(4)
c (Å)	11.887±0.006	21.08	21.03(2)	11.861(4)
α (°)	115.38±0.05	85° 08'	84.87(6)	113.16(2)
β (°)	103.01±0.05	90° 00'	92.25(5)	103.04(2)
γ (°)	85.56±0.06	103° 13'	103.01(4)	94.56(2)
простр.гр.	P -1	A -1	A -1	P 1
V(Å ³)	654.01±0.75	1288.6	1300.48	649.46
Z		2	2	1
(D _{calc})			3.28 г/см ³	3.24 г/см ³
Происхождение, литературный источник	Хибины, Кольский п-ов	El Paso County, Colorado, U.S.A., [1]	Хибины, Кольский п-ов, [3]	[4]

1. Woodrow P. J. The crystal structure of astrophyllite // Acta Crystallogr. 1967. 22. № 5. P. 673-678.

2. Пэн Чжи-Чжун, Ма Чжэ-Шэн. Открытие нового ленточного кремнекислородного радикала (кристаллоструктурный анализ астрофиллита). // Sci. Sinica. 1963. 12. № 2. С.272-276.

3. Ямнова Н. А., Егорова-Тисменко Ю.К., Злихенская И.В., Хомяков А.П. Уточненная кристаллическая структура триклинного высокожелезистого астрофиллита // Кристаллография. 2000. 45. № 4. С. 642-648.

4. Ma, Z.-S.; Li, G.-W.; Shi, N.-C.; Zhou, H.-Y.; Ye, D.-I.; Pushcharovskii D.Yu. Structure refinement of astrophyllite // Science in China. Ser.D. 2001. 44(6). P.508-516.

КИСЛОРОДНЫЕ ФОРМЫ В СИСТЕМЕ ГАЗ-МИНЕРАЛ

Котова О.Б.

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

Поверхность минералов при обычных условиях покрыта адсорбированными молекулами, в том числе содержащих кислород. Энергия связи кислорода адсорбированной молекулы (радикала) зависит от числа окружающих атомов металла, которое всегда будет меньше координационного числа кислорода в решетке оксидного кристалла. Была исследована структура поверхности минералов и многообразные поверхностные кислородные формы в системе газ-минерал O^- , O_2^- , O_2^{2-} , O_3^- и другие. Концентрация поверхностных кислородных форм зависит от спектра облучения, генетических и структурных особенностей минерала, состава, давления и температуры соседней фазы [1].

Много работ посвящено исследованию реакционной способности ион-радикалов O^- , O_2^- , O_3^- решетки кристалла в зависимости от грани в различных поверхностных процессах. Для образования подобных кислородных форм использовали фотореакции электронных центров с N_2O , фотосорбцию кислорода и последовательность перечисленных реакций. Реакционная способность иона кислорода в таких реакциях находится в соотношении $O^- > O_3^- > O_2^-$, в тоже время проведенные исследования показали, что ион-радикалы O_2^- способны создавать дополнительные центры, что приводит к увеличению интенсивности фотоиндуцированной адсорболоминесценции [2].

Достаточно много проблем при определении энергии активации десорбции адсорбированных форм кислорода (даже при условии, что скорость откачки газа из реактора много больше скорости десорбции молекул с поверхности). При таких условиях энергию активации десорбции можно оценить.

Наиболее интересны исследования температурной зависимости дефектообразования. Например, облучение оксидных кристаллов (рутил, бадделеит) при низких температурах приводит к образованию дырочных центров двух типов и возникновению двух форм “аномально” адсорбированного кислорода, различие между которыми, по-видимому, связано с разным окружением, а также дополнительно образованным электронным центрам (и связанным с ним форм “нормально” адсорбированного кислорода). Показано, что облучение приводит к перестройке поверхности оксидных кристаллов за счет дефектообразования и появлению кислородных форм с энергией связи, пониженной по сравнению с исходной до облучения. При этом часть

решеточного кислорода переходит в адсорбированную форму. В процессе перестройки кислород газовой фазы конкурирует с подвижными ионами кислорода образца при захвате энергетически выгодных положений на поверхности кристалла. Таким образом, для оксидных систем характерен процесс перестройки поверхности за счет фотостимулированного дефектообразования. Возникающие при низкотемпературном облучении центры способствуют формированию поверхностных образований с меньшей энергией активации десорбции.

Выявлен низкотемпературный максимум эффективности фотостимулированного образования.

Исследования выполнялись при поддержке гранта РФФИ-Урал 04-05-96020 и интеграционного проекта фундаментальных научных исследований УрО РАН и СО РАН.

1. *Котова О.Б.* Поверхностные процессы в тонкодисперсных минеральных системах. Екатеринбург: УрО РАН, 2004. С.195.
2. *Kotova O.* Adsorbophysical characteristics of precious metals in comparison with other minerals // J. Minerals Engineering, 2004. Vol.17(6). P. 833–837.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КЛЕТОЧНЫХ АВТОМАТОВ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И РОСТА КРИСТАЛЛОВ

Кривовичев С.В.

Санкт-Петербургский государственный университет
skrivovi@mail.ru

Согласование теории роста кристаллов с кристаллохимией представляет собой одну из наиболее актуальных проблем современной кристаллографии. Тогда как теория роста является по сути теорией динамических процессов, кристаллохимия исследует структуру в ее статическом состоянии. За 90 лет существования кристаллохимии как дисциплины было собрано громадное количество данных, характеризующих разнообразие структур минералов и неорганических соединений. Вместе с тем, эти данные касаются главным образом деталей устройства структуры и мало говорят о моделях их образования. Существуют лишь весьма общие математические модели. Например, локальный критерий правильности системы точек указывает на условия возникновения правильной системы в том случае, когда каждая точка системы равно окружена внутри сферы определенного радиуса. Однако, каждому кристаллохимику известно, что в большинстве случаев кристаллические структуры состоят из множества правильных систем, и эти правильные системы взаимосвязаны посредством химических связей между атомами. Кроме того, остаются необъясненными такие факты, как существование политипов, одномерно-неупорядоченных и модулированных структур и т.п.

Для моделирования структуры и роста кристаллов может быть успешно использована теория клеточных автоматов. Сам принцип воспроизводства периодической структуры на границе кристалл-среда указывает на некоторую автоматическую цикличность этого процесса. Поверхность кристалла работает как циклическая программа: завершая последний этап, кристалл «запускает» программу сначала – до тех пор, пока по каким-нибудь причинам не произойдет сбой или программа остановится.

Теория клеточных автоматов была предложена Дж. фон Нейманом для изучения воспроизводства биологических объектов [1] и впоследствии нашла свое применение в игре Дж. Конвея «Life». Совсем недавно создатель программного комплекса «Mathematica» Стивен Вольфрам опубликовал книгу «New Kind of Science» [2], в которой высказал весьма амбициозное положение о том, что практически все системы (да и сама Вселенная в целом) могут быть смоделированы посредством клеточных автоматов. Оставляя в стороне чрезмерную претенциозность этой идеи,

можно выделить в ней рациональное зерно – многие природные системы дискретны и «работают» в пошаговом режиме, установленном через заданную совокупность кодов, которые часто напоминают коды компьютерной программы (например, последовательность аминокислот в геноме).

Для достаточно простых структур минералов теория клеточных автоматов была впервые применена нами в работах [3,4]. В качестве примера была выбрана группа минералов, представленная структурными типами пентландита, джерфшерита и бартонита. Структуры этих минералов построены из кубических кластеров, объединенных в трехмерные постройки, последовательное образование которых может быть смоделировано клеточными автоматами.

Работа клеточного автомата определяется следующими необходимыми параметрами: (а) заданное пространство работы (матрица), состоящее из дискретных ячеек; ячейки могут принимать одно из конечного набора дискретных значений (например, 0 или 1, белый или черный); (б) начальные условия – состояние матрицы в нулевой момент времени; (в) правило (или код) обновления процесса в следующий момент времени. Основным компонентом автомата следует признать именно его код, генерирующий структуру с определенным устройством. Как показал Вольфрам [4], очень часто для образования весьма сложных структур необходим достаточно простой код, надо просто уметь его «угадать».

Переходя к минералам и неорганическим соединениям, надо отметить достаточную простоту их устройства по сравнению с биологическими структурами. Можно думать, что существует конечный набор простых «неорганических» кодов, взаимодействие между которыми приводит к образованию видимого разнообразия структур. Для выделения этих кодов необходимо исследовать широкий спектр соединений, что, к счастью, во многом уже осуществлено. Как правило, существующие классификационные схемы эксплуатируют некоторые формальные (математические) модели (например, теорию графов [5]) что также облегчает задачу. Маловероятно, что каждая структура задается своим особым кодом, несводимым к более простым кодам – скорее всего, новый код образуется за счет пересечения элементов более простых кодов. Само это пересечение, по-видимому, может быть когерентным и некогерентным (последнее порождает несоразмерно модулированные структуры).

Интересно было бы также бросить взгляд на структуру самих кодов – как и компьютерные программы, они должны состоять из связанных блоков. По всей видимости, связи между блоками могут быть слабыми или сильными, что может приводить к сбоям – переходам от политипа к политипу и образованию неупорядоченных структур.

Наконец, важным вопросом является происхождение кодов. Несмотря на то, что они определяются непосредственно матрицей, на которой они «работают» (электронная структура атомов и особенности

химической связи), по сути они представляют собой формальные математические структуры и, таким образом, определяются непосредственно свойствами пространства и времени. Программа постройки структуры (собственно говоря, программа атомно-молекулярного роста кристаллов) образуется посредством компиляции нескольких кодов, причем физико-химические условия определяют выбор начальных кодов и сам процесс компиляции, тогда как сами коды заданы «извне». Очевидно, что информационная насыщенность неорганических кодов значительно ниже, чем для биологических систем.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (06-05-97000-р_спб_a) и «Развитие научного потенциала высшей школы» (РНП 2.1.1.3077).

1. *Neumann, J. von* Cerebral Mechanisms in Behaviour: the Hixon Symposium, edited by L. A. Jeffress, pp. 1-32. 1951. New York: Wiley.

2. *Wolfram, S.* A New Kind of Science. Champaign, IL: Wolfram Media, Inc. 2002.

3. *Krivovichev S.V.* Crystal structures and cellular automata // *Acta Crystallographica*. 2004. Vol. A60. P. 257-262.

4. *Krivovichev S.V.* Topology of microporous structures // *Rev. Mineral. Geochem.* 2005. Vol. 57. P. 17-68.

5. *Krivovichev S.V.* Combinatorial topology of inorganic oxysalts: 0-, 1- and 2-dimensional units with corner-sharing between coordination polyhedra // *Crystallogr. Rev.* 2004. Vol. 10. P. 185-232.

ИЗМЕНЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ В КВАРЦЕ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СТРУКТУРНО-ТЕКСТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ПОРОД В ПРЕДЕЛАХ МАГМАТИЧЕСКОЙ КАМЕРЫ

Кузьмина Е.В.

Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, Санкт-Петербург

Методом инфракрасной спектроскопии определено содержание воды в кварцах из гранитного массива. Для этой задачи были использованы однолучевой микроскоп-спектрометр, модель UMSP 80 Zeiss, FTIR Bruker спектрометр модель IFS 66, инфракрасный микроскоп модель A 590 Bruker. Препараты кварца в виде приполированных зерен, толщиной 0.1-0.3 мм, исследовались по профилю зерна с помощью инфракрасного микроскопа с локальностью измерения 50 микрон.

Инфракрасная спектроскопия остается одним из наиболее чувствительных методов для анализа водорода в минерале [1, 2]. Концентрация определяется с помощью закона Бугера-Ламберта-Бера.

Большинство кварцев имеют широкий спектр поглощения в области 3400см^{-1} , часть из них также содержит спектр поглощения в области 3600см^{-1} . На рисунке 1 представлен типичный спектр кварца (обр.В-99-3) толщиной 0.21 мм.



Рис. 1. Инфракрасный спектр кварца с широким спектром поглощения в области 3400 см^{-1} и узким спектром поглощения в области 3600 см^{-1} .

В проанализированных препаратах кварца установлены значительные вариации количества воды в разных частях массива - от 14 до 120 ppm. Такие изменения связаны с неоднородными преобразованиями пород, среди которых распространены разновидности с массивными, трахитоидными, гнейсовидными текстурами. В гранитах с массивной текстурой содержание воды минимально и не превышает обычно 50 ppm, тогда как в породах с трахитоидной и гнейсовидной текстурами содержание воды достигает 120 ppm. Интенсивность грануляции кварца отличается в пределах интрузии, причем при сильной грануляции содержания воды минимально, тогда как в менее гранулированных кварцах содержания воды значительно выше.

1. *George R. Rossman*. Vibration Spectroscopy of Hydrous Components// *Reviews in Mineralogy*. 1988. v. 18, pp.193-204.

2. *Andreas K. Kronenberg*. Hydrogen speciation and chemical weakening of quartz// *Reviews in Mineralogy*, 1994, v. 29, pp.123-176.

КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ МИКРОСПЕКТРОСКОПИЯ КАК ДИАГНОСТИЧЕСКИЙ И ГЕНЕТИЧЕСКИЙ ПРИЗНАК: КВАРЦЕВЫЕ И ОЛИГОМИКТОВЫЕ ПЕСЧАНИКИ

*Морозов М.В.¹, Егорова А.А.¹, Колесникова Е.В.², Загорянская М.В.²,
Толкачев М.Д.³*

¹ Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет),
morozov@spmi.ru

² Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе, Санкт-Петербург

³ Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, Санкт-Петербург

Определение комплекса признаков, который позволяет надежно различать породы группы песчаников, является актуальной проблемой при решении фундаментальных и прикладных задач литологии, стратиграфической корреляции, а также при идентификации и экспертизе состояния декоративного камня в памятниках культуры. Основные методические проблемы при этом связаны с однородностью минерального состава и близостью петрографических особенностей пород (в особенности сказанное касается кварцевых песчаников). Поэтому помимо традиционных минералого-петрографических признаков (минеральный состав, морфология зерен, характер цемента и пр.) интерес представляет изучение типоморфных признаков отдельных минералов. Благодаря прогрессу инструментально-аналитических методов, химико-структурные особенности минералов могут быть исследованы количественно и с высоким локальным разрешением (изучение внутренней морфологии отдельных зерен). Так, общепризнан большой потенциал катодолюминесцентной (КЛ) микроскопии и микроспектроскопии при исследовании кварца песчаников [1].

В настоящей работе исследованы кварцевые и кварцсодержащие олигомиктовые песчаники, использованные в качестве строительного материала мегалитических построек Северного Кавказа [2], а также кварцевые песчаники, использованные в облицовке зданий Санкт-Петербурга. Определены спектральные типы КЛ кварца (рис.1) и их распространение в породе, разновидности внутренней морфологии зерен по характеру КЛ (рис.2). Обсуждаются возможные модели центров КЛ и их диагностическое и генетическое значение.

Работа поддержана грантами МК-2882.2005.5 (Президент РФ), РНП.2.2.2.3.1303, РНП.2.2.2.3.9682 (Рособразование), 02.444.11.7272 (Роснаука), Y1-G-15-01 (CRDF).

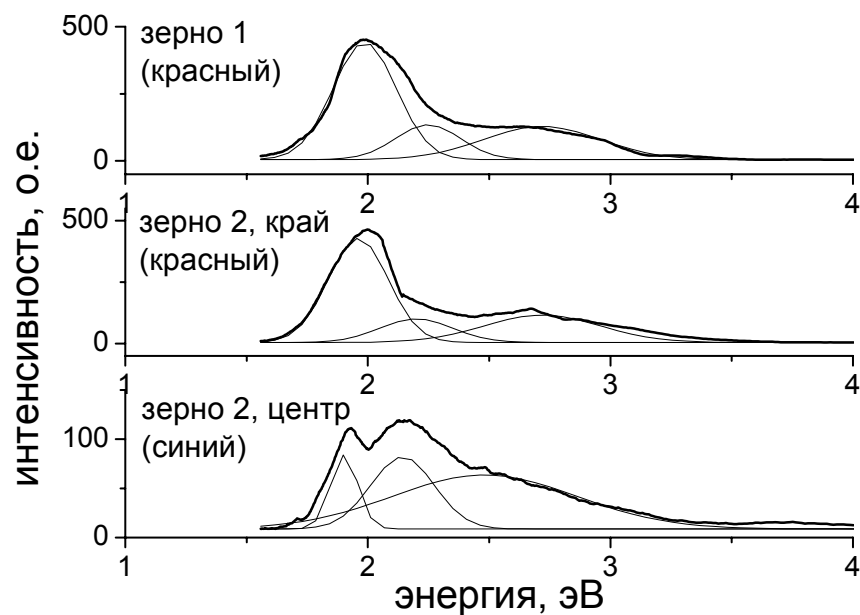


Рис.1. Типичные спектры катодолуминесценции кварца (указан цвет КЛ).

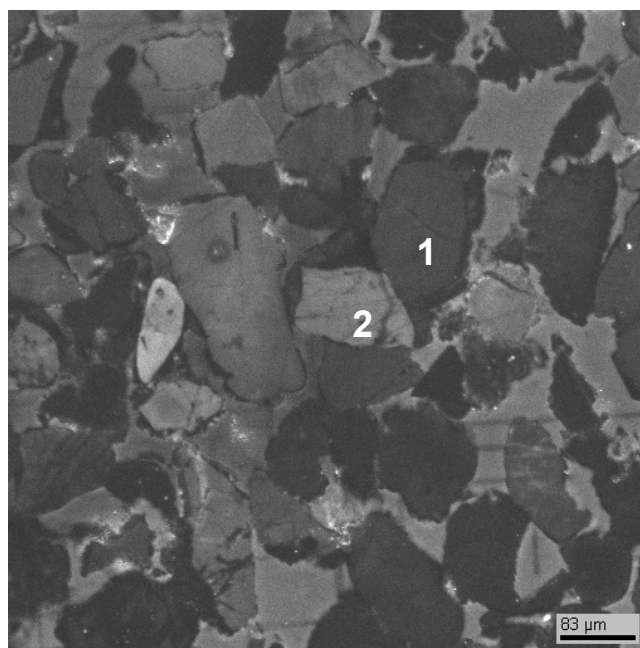


Рис.2. Панхроматическое изображение КЛ песчаника: разная яркость соответствует разным цветам КЛ (номера зерен соответствуют рис.1).

1. Pagel, M., Barbin, V., Blanc, P., Ohnenstetter, D. (2000): Cathodoluminescence in geosciences. Berlin e.a.: Springer-Verlag. XV, 514 pp.

2. Морозов М.В., Егорова А.А., Матвеева О.П. Люминесценция песчаников из мегалитических построек Сев. Кавказа // Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов: Материалы международной научной конференции. Казань: изд-во "Плутон", 2005. С.176-178.

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СЛЮД ИЗ ПЕГМАТИТОВ ИЛЬМЕНСКОГО ЗАПОВЕДНИКА

Сергеев Д.С.¹, Гойло Э.А.¹, Белогуб Е.В.²

¹Санкт-Петербургский государственный университет, ds-sergeev@hotmail.ru;

²Институт минералогии РАН, Миасс

Исследованы составы слюд из пегматитов Ильменского заповедника тремя аналитическими методами: валовым химическим анализом «мокрая химия», сканирующим электронным микроскопом CamScan MX2500S и трансмиссионным электронным микроскопом JEOL JEM-1230. Для одних и тех же образцов получены заметные колебания в их составе, что проявилось в различии расчетных кристаллохимических формул, соотношений минералов, а в ряде случаев и минеральных видов.

Результаты анализов по валовому химическому составу, приведенные в таблице 1, показывают заметные вариации в составе изученных слюд, их полиминеральность и наличие следующих минеральных видов: мусковит, полилитоинит, трилитоинит, селадонит и аннит.

Таблица 1.

Химические анализы слюд (валовой состав)

Компо- нент	Образец				
	1	2	3	4	5
SiO ₂	43.62	43.24	44.45	47.84	43.85
TiO ₂	0.05	0.07	0.12	0.12	0.01
Al ₂ O ₃	29.20	21.96	19.83	30.12	20.91
FeO	2.96	8.57	9.54	3.59	8.72
Fe ₂ O ₃	2.66	2.63	0.85	1.64	1.66
MnO	0.90	2,89	3.76	0.07	4.52
MgO	0.10	-	0.24	0.35	0.05
CaO	0.10	-	0.10	0.20	-
Na ₂ O	0.62	0.25	0.21	0.25	0.18
K ₂ O	10.28	9.26	10.35	9.38	8.53
Li ₂ O	0.93	2.40	2.90	-	2.90
Rb ₂ O	0.72	1.42	1.85	-	1.39
Cs ₂ O	-	-	0.19	-	0.31
H ₂ O	5.90	2.89	1.66	5.00	2.39
F	3.11	6.27	7.37	1.42	7.11
Сумма	99.81	99.15	100.24	99.37	99.47
Миналь- ный состав	Мусковит 86%; поли- литоинит 14%	Трилито- инит 54%; Fe-Al- селадонит 46%	Трилитоинит 67%; аннит 13%; селадонит 20%	Мусковит 87%; Fe-Al- селадонит 13%	Трилитоинит 75%; селадонит 25%

Препараты для микронзондового анализа были приготовлены так, чтобы исследуемой поверхностью была грань пинакоида (001). Изучение таких слюд в растровом электронном микроскопе (SEM) показало крайнюю неоднородность строения их пластинок с проявлениями отчетливой зональности и видимых неоднородных участков, что вероятно связано с интенсивной переработкой материала вследствие протекающих метасоматических и перекристаллизационных процессов.

Для каждой аналитической точки была рассчитана кристаллохимическая формула. Возможно, такой подход не совсем правильный и в ряде случаев следует скорее ориентироваться на валовой состав пробы. Так, например, для образцов с отчетливыми вторичными постепенными изменениями каждая из аналитических точек дает усредненный состав, соответствующий условному минеральному виду, и скорее отвечает тенденции изменения состава по образцу. В тоже время, для «свежих», неизмененных образцов с резкими границами неоднородных участков такие определения позволяют выявлять первичные неоднородности в распределении состава при кристаллизации слюд. Такие неоднородности в отдельных точках зерен проявляются в резком изменении минерального состава, а в ряде случаев и минерального вида. Так, с помощью SEM, в образце 5 нам удалось выявить редкий минеральный вид: Cs- слюду – нанпенгит, в то время как «мокрая химия» показала лишь повышенное содержание Cs (табл.1), который был распределен в трилитионитовом и селадонитовом миналах.

В растровом микроскопе нами были исследованы те же образцы, состав которых был ранее определен валовым методом. Так, например, для образца 1 рассчитанные кристаллохимические формулы для ряда аналитических точек позволили отнести слюду к мусковиту. Реже, в том же кристалле, встречались области с полилитионитовым составом. Отдельные анализы, как и в случае «мокрой химии», не позволяли однозначно определить минеральный вид, а расчет по минеральному составу показал наличие как мусковита, так и полилитионита; причем их процентное соотношение колеблется в значительных пределах. Такой случай типичен и характерен для всей серии исследованных слюд (образцы 1-5).

Важно отметить, что неоднородность распределения состава в слюдах проявляется и в их оптических и рентгеноструктурных данных. Исследуя смеси минеральных видов, мы обычно получаем усредненные значения параметров элементарной ячейки и разупорядоченные формы политипных модификаций слюд.

Наибольшая локальность в определении состава слюд была получена в анализах, сделанных на трансмиссионном электронном микроскопе (ТЕМ). Используя ТЕМ при изучении неоднородностей строения слюд, были отчетливо установлены как резкие границы изменения состава,

вероятно обусловленные особенностями роста кристаллов, так и плавные, возможно отвечающие метасоматическим замещениям. Одновременно с точечным химическим анализом с локальностью 0,1 мкм метод ТЕМ позволяет получать дифракционную картину анализируемой токи и связывать химический состав с рентгеноструктурными параметрами.

Авторы выражают благодарность сотрудникам аналитической лаборатории при кафедре экономической геологии факультета геологии и географии Грейфсвальдского университета (Германия), и особенно др. Joern Kasbohm за предоставление аналитической базы.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 06-05-64910а

ОСОБЕННОСТИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИАГНОСТИКИ ПРИРОДНОГО И СИНТЕТИЧЕСКОГО МАЛАХИТА

Струженкова Е.А., Гойло Э.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, goilo@eg5812.spb.edu

Малахит, $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ обычно встречается в зонах окисления медных руд, развитых в корах выветривания Африки (Заир), России (Урал) и др. месторождений. Он имеет ярко-зеленую окраску с уникальным декоративным узором и широко используется как поделочный камень в ювелирных изделиях. Непосредственно в изделиях проведено рентгеновское дифрактометрическое изучение 4 образцов из минералогического музея СПбГУ (м-е Гумешевское, Турьинское, Н.Тагил, Богословское), 6 образцов из частных коллекций и 3 синтетических образцов.

Все образцы в монолите и в порошке были сняты в специальной кювете в $\text{CoK}\alpha$ излучении от 3° до 60° (2θ). Анализ интенсивностей рефлексов выявил различное их поведение в светлых и темно-зеленых образцах. В светлых - рефлекс $hk0$ (120, 220, 310, 240, 150), как правило, были усилены по отношению к ослабленным рефлексам hkl (111, -211, 211, -311, 221). В темно-зеленых образцах наблюдалась обратная картина. Учитывая сильную дисперсию показателей преломления малахита ($n_g=1.909$, $n_p=1.655$, $n_m=1.875$) можно полагать, что его цвет в отдельных зонах, прежде всего, связан с ориентировкой частиц и, вероятно, обусловлен особенностями условий роста.

Для определения положения максимумов при изучении монолитных образцов без растирания использовался внешний стандарт кварца. Точность определения п.э.я. с внешним стандартом была установлена дополнительной съемкой всех образцов с внутренним стандартом в режиме: ток – 20 мА, напряжение – 32 кВ, шкала импульсов - 400 имп/с, скорость счетчика 1^0 в мин. и составила (0.01\AA).

Для малахитов по 13-ти однозначно индицируемым рефлексам были рассчитаны п.э.я. (табл. 1). Из таблицы видно, что п.э.я. малахитов незначительно варьируют: a от 9,48 до 9,51 \AA ; c от 3,24 до 3,25 \AA и b от 11,87 до 11,97 \AA . Можно принять, что a и c малахитов не изменяются и находятся в пределах погрешности измерения. В тоже время по параметру b они отчетливо разделились на две группы: 1гр. $b = 11,94 - 11,97\text{\AA}$, 2гр. $b = 11,87 - 11,92\text{\AA}$, что указывает на наличие незначительных изоморфных замещений в структуре малахита. Микронзондовый анализ образцов № 6 и 9, показал, что они отличаются по наличию Mg (табл. 2).

Таблица 1.

Параметры элементарной ячейки малахитов

Образец №	<i>a</i> (0,01Å)	<i>b</i> (0,01 Å)	<i>c</i> (0,01 Å)
№1 (частн.коллекция)	9,49	11,95	3,25
№2 (частн.коллекция)	9,51	11,95	3,24
№4 (синтетический)	9,58	11,93	3,24
№5 (Турьинское м-е)	9,49	11,91	3,24
№6 (Богословское м-е)	9,48	11,97	3,24
№7 (м-е Нижний Тагил)	9,48	11,93	3,24
№8 (Гумешевское м-е)	9,49	11,95	3,24
№9 (частн.коллекция)	9,48	11,87	3,24
№10 (частн.коллекция)	9,48	11,91	3,24

Таблица 2.

Результаты микрондового анализа малахитов.

Обр.9 анализ	Вес. %			Обр. 6 анализ	Вес. %			
	CO ₂	CuO	Сумма		CO ₂	MgO	CuO	Сумма
1	43,04	40,34	83,38	1	52,34	0,76	37,37	90,47
2	47,26	39,97	87,24	2	36,46	0,59	36,51	73,56
3	46,57	44,76	91,33	3	40,68	0,45	39,19	80,31
4	46,01	39,19	85,20	4	43,34	0,75	39,28	83,38
5	42,22	34,90	77,12					
6	40,61	34,48	75,09					

На рентгенограммах всех образцов были измерены полуширины (В) рефлексов (табл. 3). Установлено, что рефлексы синтетических образцов, как правило, на 0.1-0.2°, шире, чем рефлексы природных малахитов, что указывает на отличие в их дисперсности. Наиболее сильно отличаются полуширины рефлексов $hk0$, $h00$, $0k0$ (020, 120, 200 и др.).

Таблица 3.

Полуширины для синтетических и природных малахитов

Полуширина (В)						
hkl	Синт.	Синт.	Синт.	Прир.	Прир.	Прир.
020	0,33	0,37	0,45	0,23	0,22	0,28
120	0,30	0,37	0,27	0,25	0,24	0,28
200	0,37	0,37	0,27	0,25	0,20	0,25
310	0,40	0,40	0,37	0,32	0,27	0,37
040	0,35	0,40	0,42	0,25	0,22	0,32

Синтетические образцы, выращенные с разными скоростями роста, также отличаются друг от друга по полуширинам рефлексов (В) (в одном образце (В1) полуширины всех рефлексов варьируют в пределах 0,17°-0,27°, в другом (В2) 0,27°-0,45°) (табл. 4).

Полуширины малахитов с разными скоростями роста

hkl	B1(°)	B2(°)
020	0,21	0,45
120	0,22	0,27
200	0,17	0,27
310	0,25	0,37
040	0,25	0,42
-201	0,25	0,35
-211	0,25	0,28
240	0,25	0,35
330	0,24	0,36
400	0,25	0,35
150	0,25	0,41
250	0,27	0,35

Проведенное исследование показало, что цвет малахита связан с текстурой частиц в образце, проявляемой на рентгенограммах в различном поведении интенсивностей их рефлексов. Колебания значений п.э.я. малахитов вызваны изоморфной примесью Mg. Различия в полуширинах рефлексов малахитов обусловлены различием в скоростях роста их индивидов.

Авторы выражают глубокую благодарность Анастасенко Г.Ф., Петрову Т.Г. и Золотареву А.А. за предоставленные образцы для исследования, Антонову А.В. и Нестерову А.Р. за выполнение микронзондовых анализов.

ИЗОМОРФИЗМ БИОАПАТИТОВ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Франк-Каменецкая О.В.

Санкт-Петербургский государственный университет,
ofrank-kam@mail.ru

Апатит является основным минеральным компонентом твердых тканей живых и ископаемых организмов, начиная от простейших хордовых до человека. Патологическим путем он образуется и в мягких тканях (камни желчной и мочевой систем, на сердечных клапанах, в сосудах, мышцах, селезенке и пр.) [1]. Отличительной особенностью апатитов биологического происхождения является присутствие карбонат-ионов, которые преимущественно замещают PO_4 -тетраэдры [2]. Вопросы о положении CO_3 -иона в структуре апатита, об образовании и преобразовании биогенных апатитов, связанные со сложным взаимодействием живого и косного вещества, остаются дискуссионными. Актуальность изучения биоapatитов связана с проблемой возникновения и эволюции минеральной скелетизации, прикладное значение этих работ - с разработкой методов выявления и профилактики болезней зубов и костей, а также созданием биосовместимых материалов для протезирования.

Малочисленные данные по составу и структурным особенностям биогенных апатитов свидетельствуют о сложном изоморфизме, приводящем часто к существенной нестехиометрии составов и значительным вариациям параметров кристаллической решетки. Их недостаточная изученность обусловлена, в первую очередь, молодостью биоминералогии, которая только за последние десятилетия сформировалась как самостоятельная интенсивно развивающаяся наука. Еще одна причина современного состояния проблемы - сложность изучения биогенных апатитов, которые характеризуются пестрым составом и часто плохо окристаллизованы.

В настоящем сообщении обобщаются результаты многолетних исследований сложных изоморфных замещений в кристаллической структуре биоapatитов различного происхождения и их синтетических аналогов, которые проводятся на кафедре кристаллографии Санкт-Петербургского университета в содружестве с представителями других учебных и научно-исследовательских организаций Санкт-Петербурга.

Основные задачи работы:

1. Уточнение кристаллических структур карбонат-apatитов.
2. Выявление пределов и установление причин изменений параметров кристаллической решетки биогенных апатитов различного происхождения.

3. Изучение возрастных изменений апатитов эмали человека.

4. Изучение изменений апатитов скелетных остатков млекопитающих при фоссилизации.

Объекты исследования: физиогенные и патогенные апатиты, образующиеся в организме человека (в твердых тканях зубов и костей; в слюнных, зубных и почечных камнях); апатиты скелетных остатков ископаемых организмов различной таксономической принадлежности (брахиопод, конодонтов, рыб, рептилий, млекопитающих), отличающихся по геологическому возрасту и условиям захоронения; синтетические карбонатапатиты.

Основные результаты:

- Методом Ритвельда (с привлечением данных терморентгенографии, ИК-спектроскопии и термического анализа) уточнены кристаллические структуры двух хорошо окристаллизованных Са-дефицитных синтетических апатитов с содержанием CO₂: 4.4 и 7.7 мас.% (табл.). Монофазные К- и NH₄ –гидроксилapatиты В-типа получены при преобразовании кальцита в апатит путем обработки щелочным фосфатным раствором К или NH₄ в гидротермальных условиях (Т = 250°С, Р = 0.5-1 кбар). Съемка проведена на рентгеновском дифрактометре ДРОН, CuK_α.

Таблица

Кристаллохимические формулы и параметры кристаллической решетки (Å) синтетических карбонатапатитов (пр.гр. P6₃/m).

Обр. Rwp (%)	Формула	a	c
1 5.23	[Ca _{9.30} (NH ₄) _{0.10}][(PO ₄) _{4.95} (CO ₃) _{1.05} (H ₂ O) _{0.30}][(OH) _{1.65} (H ₂ O) _{0.45}]	9.437(1)	6.888(1)
2 5.18	[Ca _{8.40} K _{0.34}][(PO ₄) _{3.15} (HPO ₄) _{1.30} (CO ₃) _{1.55}](OH) ₂	9.401(1)	6.898(1)

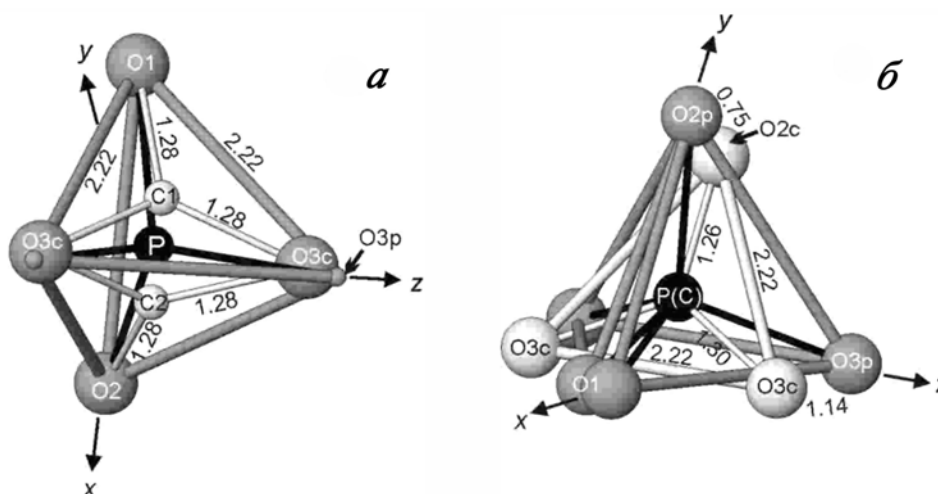


Рис. Ориентация CO₃-треугольников в кристаллических структурах синтетических апатитов:

a – обр.1 , *б* – обр.2.

- Впервые проведена локализация CO_3 -ионов, статистически замещающих PO_4 -тетраэдры. Выявлена зависимость ориентации CO_3 -треугольников (рис.) и способа компенсации избыточного положительного заряда при их вхождении в структуру от концентрации карбонат-ионов.

- Впервые найден монокристалл апатита биогенного происхождения (элемент аппарата конодонтов отряда Ozarkodinida из Девонских отложений) и проведено уточнение его кристаллической структуры (четырёхкружный дифрактометр, 3573 дифракционных отражений с $I > 2\sigma_I$, $R = 0.017$, $R_w = 0.022$), оказавшейся очень близкой к структуре стехиометрического фторапатита ($a = 9.374(2)$, $c = 6.882(2)$ Å).

- Методом Ритвельда (впервые с использованием синхротронного излучения) уточнена кристаллическая структура апатита эмали человека старшей возрастной группы ($a = 9.449(1)$, $c = 6.887(1)$ Å, $R_F = 0.051$, $R_{wp} = 0.062$, $R_{exp} = 0.08$ и $R_{Bragg} = 0.030$). Экспериментально обоснована гипотеза о статистическом распределении карбонат-ионов параллельно всем граням PO_4 -тетраэдра.

- Комплексом рентгендифракционных, спектроскопических и химических методов изучены взаимосвязанные изменения состава и параметров кристаллической решетки различных групп биогенных апатитов, особенности распределения карбонат-иона в их кристаллической структуре. Выявлены закономерности изоморфных замещений в кристаллической структуре апатитов при возрастных изменениях эмали зубов человека, связанных с де- и реминерализацией, и при фоссилизации скелетных остатков ископаемых организмов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 98-05-65578, 03-05-65278, 06-05-65165).

1. *Korago A.A.* Введение в биоминералогия. СПб.: Недра, 1992, 280с
2. *Phospates: Geochemical, Geobiological and Materials Importance.* Ed.: M.J.Kohn, J.Rakovan and J.M.Hughes. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 48, 2002, 672p.

РЕНТГЕНОВСКИЕ И МИКРОЗОНДОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РЯДА БИРЮЗА – ХАЛЬКОСИДЕРИТ

Чередник М.В., Гойло Э.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, goilo@eg5812.spb.edu

Бирюза $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - минерал из группы основных водных фосфатов меди, обычно встречается в микро- и скрытокристаллических агрегатах в корках выветривания месторождений меди, имеет прекрасный голубой цвет, благодаря которому широко используется в ювелирных украшениях. В последнее время появились различные подделки, имитирующие бирюзу. Целью работы было: выяснение возможности использования рентгенографии для диагностики бирюзы непосредственно в изделиях без их разрушения; исследование изоморфных примесей в ряду бирюза-халькосидерит и выяснения их влияния на окраску бирюзы.

Съемка образцов производилась на дифрактометре ДРОН-2 в $\text{CoK}\alpha$ излучении в интервале углов $10 - 50^\circ$ (2θ). Монолиты и кабошоны бирюзы в изделиях снимались в специальной кювете. При условии, что образец должен быть в диаметре не менее 0.5 мм. Съемка более мелких образцов возможна только в более чувствительном режиме. Всего было изучено 20 образцов бирюзы, среди которых были установлены ее имитации, прокрашенные в голубой цвет: кальцит – CaCO_3 , гиббсит – $\text{Al}(\text{OH})_3$, гидрокарбонат - $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5\text{CO}_3(\text{OH})$, магнезит - MgCO_3 и пластмасса.

Анализ рентгенограмм природной бирюзы показал сохранение соотношений интенсивностей и положений рефлексов во всех образцах, как для массивных, так и для растертых в порошок, что свидетельствовало о стабильности степени разориентированности частиц в препаратах. Колебание относительных интенсивностей составило 5 – 10 % для сильных рефлексов, и 10 – 15 % для слабых, что находилось в пределах погрешности измерения интенсивности в выбранном режиме съемки и указывало на отсутствие значительных вариаций изоморфных замещений в ее структуре. Характерным признаком рентгенограмм бирюзы было также значительное уширение рефлексов, интегральная полуширина которых на половине высоты максимумов составила: $B = 0.25^\circ$ (2θ), что было в 2 раза больше, чем у хорошо окристаллизованных минералов и указывало на значительную дисперсность их частиц.

Известны минералы внешне похожие на бирюзу, но отличающиеся по изоморфным примесям: железо, входящее в структуру бирюзы частично замещает алюминий, а иногда и медь, содержание его 1-9 %. Цвет минерала изменяется от ярко синевато-голубого и небесно-голубого

до зеленовато-голубого. В большинстве случаев голубая окраска обуславливается отсутствием изоморфных примесей, когда состав минерала близок к теоретическому, а присутствие железа, придает бирюзе зеленоватый оттенок. Но не только железо, а так же цинк и магний принимают активное участие в формировании окраски бирюзы. При содержании железа 10-20 % бирюза переходит в минерал рашлеит, при 30-40 % - в халькосидерит. Параметры b и c этих минералов соответственно увеличиваются на 0.2 – 0.5 Å.

Для определения п.э.я. бирюзы было использовано 18 однозначно индицируемых рефлексов в области 2θ от 3 до 60° . Образцы снимались с внешним кварцевым эталоном без растирания. Для проверки точности съемки с внешним эталоном один из образцов был растерт в порошок и смешан с внутренним эталоном, по которому была определена погрешность измерения п.э.я. (0.02 Å). В результате измеренные п.э.я.: $a=7.44 - 7.45$, $b=9.94 - 9.97$, $c=7.61 - 7.64$ Å, не выходили за пределы установленной погрешности. Тем не менее, они незначительно превышают параметры эталонной бирюзы: $a=7.49$, $b=9.95$, $c=7.69$ Å. Это указывает на возможное вхождение изоморфных примесей в исследованную бирюзу. Таким образом, рентгеновская дифрактометрия монолитов и кабошонов бирюзы позволила не только провести ее диагностику и отличить от подделок, но и оценить в ней наличие изоморфных примесей, что может быть использовано при уточнении ее месторождения.

Микронзондовый анализ образцов халькосидерита в сочетании с растровой электронной микроскопией выявил отчетливую зональность в строении агрегатов, которая связана с различным распределением примеси железа, магния, а так же кварца. Метасоматические замещения приводят к тому, что в пределах образца отчетливо выделяется несколько фаз: бирюза, халькосидерит и 4 фазы промежуточных составов с различным содержанием алюминия, железа, меди и фосфора. Кроме того, обнаружен водный фосфат алюминия $Al(PO_4) \cdot 2H_2O$ варисцит. Отмеченная метасоматическая зональность так же оказывает влияние на окраску минерала.

Дисперсность кристаллов, отсутствие преимущественной текстуры частиц в монолитах бирюзы обеспечивало стабильное воспроизведение ее дифракционной картины по интенсивности, положению и полуширине рефлексов, что было использовано при ее экспрессной диагностике. В результате область съемки рентгенограммы, в которой сконцентрированы наиболее интенсивные рефлексы бирюзы, была ограничена угловым интервалом $27 - 37^\circ$ (2θ). Это позволило проводить экспрессную диагностику бирюзы в изделиях за 5 – 10 минут.

Выражаем особую благодарность Нестерову А.Р., а так же Голынской О.А. за предоставление образцов.

COMPUTER MODELLING OF THE STRUCTURE, LATTICE AND DEFECT PROPERTIES OF F- AND OH-TOPAZ

Jackson R. A.¹, Heide G.², Valerio M. E. G.³

¹Keele University, UK, r.a.jackson@chem.keele.ac.uk;

²TU Bergakademie Freiberg, Germany, gerhard.heide@mineral.tu-freiberg.de;

³Universidade Federal de Sergipe, Brazil

1. INTRODUCTION

Topaz is an aluminium fluoro-/hydroxy-silicate with fairly constant chemical composition $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH},\text{F})_2$. The only major difference found between samples is the F/OH ratio, which affects the properties of the material. The structure consists of SiO_4 groups linking octahedral chains of $\text{Al}[\text{O}_4(\text{F},\text{OH})_2]$ in a zigzag fashion parallel to the c-axis. Four of the six anions surrounding the Al^{3+} ion belong to $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tetrahedra; the remaining two are either F^- or OH^- groups. The structure is orthorhombic, with space group Pbnm [1].

2. COMPUTER MODELLING

In this modelling study of topaz, interatomic potentials are obtained by transferral from previous aluminosilicate simulations, with Al-O and Al-F potentials fitted to the F-topaz structure and properties. Calculated perfect lattice properties for F- and OH- topaz are presented and compared with experiment. Defect formation energies are reported for intrinsic defects in both materials. Computer modelling, based on lattice energy minimisation using GULP [2], and the specification of interatomic interactions by effective potentials, can provide useful information on structures and properties of materials. Defect properties can be calculated using the Mott-Littleton approach for defects at infinite dilution, or by supercells where the effects of finite concentrations are of interest.

3. RESULTS

The potential derived for both forms of topaz reproduces the lattice parameters with an accuracy of $\pm 1\%$. In addition, impressive agreement with measured IR and Raman frequencies is obtained (see below).

Calculated perfect lattice properties are reported for both forms of topaz in the table:

<u>Topaz form</u>	<u>Calculated lattice energy (eV)</u>
$\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{F}_2$	-275.39
$\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH})_2$ (50:50 H1:H2)	-297.26
$\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH})_2$ (100% H1)	-298.37
$\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH})_2$ (100% H2)	-298.38

For OH-topaz it is noted that there are two distinct H positions. The simulated structure has equal occupancy of both sites, but it is noted that a structure based on full occupancy of either site has higher stability.

The comparison of calculated and measured IR and Raman are frequencies showing a good agreement between experimental and calculated frequencies:

Group	Technique	Frequency (cm ⁻¹)		
		Experimental [3]	Calculated	
			OH-topaz	F-topaz
OH ⁻	IR	3423		
		3486		
		3585	3565.33	3563.60
	Raman	3625	3641.85	
		3639	3642.28	
		3647	3642.40	
SiO ₄ ⁴⁻	Raman	847	845.17	858.83
		934	956.07	937.86
		983	986.38	961.02
		1163	1178.93	

4. DISCUSSION

The potential has been used to calculate intrinsic defect energies, which collectively give Schottky energies of around 4.6 eV (per defect) for F-topaz.

Vacancy species		Formation energy in	
		Al ₂ SiO ₄ F ₂ (eV)	Al ₂ SiO ₄ (OH) ₂ (50:50) (eV)
Vacancy species	O ²⁻ (1)	23.70	25.10
	O ²⁻ (2)	24.41	25.10
	O ²⁻ (3)	23.39	25.51
	Si ⁴⁺	100.91	117.06
	Al ³⁺	56.48	83.82
	F ⁻	3.913	-
	OH ⁻	-	16.07
Substitution	Al _{Si}	39.79	39.11
	Si _{Al}	-37.40	-36.17
	O _F	-15.46	-
	F _{O1}	18.17	-
	F _{O2}	18.49	-
	F _{O3}	18.57	-
	O _{OH}	-	-4.69

Frenkel	Si	22.71	-
	Al	12.56	41.15
	O1	8.87	11.43
	O2	9.58	11.43
	O3	8.56	11.84
	F	5.42	-
	OH1	-	2.06
	OH2	-	1.98

From this table it can be seen that for F-topaz, fluoride Frenkel or Schottky disorder is the lowest energy process, and also that exchange between Al and Si, and between O and F, may occur. However, for OH-topaz it is striking that the lowest energy process is OH-Frenkel formation. For F-topaz, Schottky defect formation is slightly favoured over F-Frenkel formation. Al and Si antisites may also occur, as observed in the case of F-topaz. This result is supported by the observation of luminescence spectra due to $(\text{AlO}_4)^0$ [4–6], a centre formed when Al substitutes at the Si site and an extra hole is captured to neutralize the defect.

REFERENCES

- [1] *P. A. Northrup, K. Leinenweber, J. B. Parise, Amer. Mineral. 79 (1994) 401.*
- [2] *J. D. Gale, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 93 (1997) 629.*
- [3] *D. N. Souza, J. F. Lima, M. E. G. Valerio, C. Fantini, M. A. Pimenta, R. L. Moreira, L. V. E. Caldas, Nucl. Instr. and Meth. B 191 (2002) 230.*
- [4] *D. N. Souza, M. E. G. Valerio, J. F. Lima, L. V. Caldas, Nucl. Instrum. Methods B 166/167 (2002) 209 .*
- [5] *D. N. Souza, M. E. G. Valerio, J. F. Lima, L. V. Caldas, Radiat. Prot. Dosim. 100 (2002) 413*
- [6] *D. N. Souza, M. E. G. Valerio, J. F. Lima, L. V. E. Caldas, Appl. Radiat. Isot. 58 (2003) 489*

ON VIOLET COLORATION OF NATURAL FLUORITE

Kempe U.

TU Bergakademie Freiberg, Germany;

kempe@mineral.tu-freiberg.de

INTRODUCTION

Pure CaF_2 is colourless. Any colouration of fluorite is therefore related to defects (own colour) or inclusions of other phases. In nature, fluorite exhibits green, violet, blue, yellow, rose, brownish-rose, and brown colourations of various intensity. The defects causing a specific colour are well studied in most cases. For example, green colouration results from absorption of Sm^{2+} produced by radioactive irradiation converting Sm^{3+} impurities with non-local compensation of the excess charge (Feofilov 1956, Bill and Calas 1978, Chatagnon et al. 1982, Kempe et al. 2002) while blue colour is caused by a “four-band-spectra” of absorption related to Y-PC centres (Y^{3+} on a Ca site with an adjacent anion vacancy plus two electrons located near this vacancy; Bill and Calas 1978). However, the physical background of violet colouration is not as yet well understood although this kind of colouration is one of the most common types in natural fluorite.

A review of the literature shows that there are four groups of models which try to explain the violet colour: (1) inclusions of organic compounds, (2) some kind of impurity defects as Mn^{2+} , REE^{3+} , or REE^{2+} , (3) colloids of metallic Ca formed under radioactive irradiation, (4) some kind of hole or electron centre with the charge trapped somewhere in the lattice. Because the first two models are disproved by observations (e.g., Mackenzie and Green 1971, Braithwaite et al. 1973), they will not be discussed further here.

COLLOIDS OF METALLIC Ca

Recently, most popular seems the opinion that violet colour of natural fluorite is caused by scattering of visible light on colloidal Ca formed under radioactive irradiation (Mackenzie and Green 1971, Braithwaite et al. 1973, Bill and Calas 1978). Provided that this assumption is true, some criteria may be established which should be fulfilled in this case:

1. Occurrence and optical properties

It should be possible to produce violet colouration of synthetic fluorite by additive colouration (in Ca vapour at high temperatures) or by irradiation what is indeed observed. Note that coloration of pure CaF_2 seems to be impossible, however (Görlich et al. 1961, O'Connor and Chen 1963, McLaughlan and Evans 1968, Hayes 1974, Kempe, unpublished). Synthetic coloured fluorite shows a broad absorption band at 550 nm (McLaughlan and Evans 1968, Hayes 1974). However, in natural violet fluorite the broad band absorption peaks always at

580 nm (Mackenzie and Green 1971, Braithwaite et al. 1973, Kempe et al., unpublished). In contrast, the peak position of the absorption caused by colloidal Ca should vary with particle size from 510-540 up to 580 nm with increasing size of the particles (e.g., Braithwaite et al. 1973). Colloids should also cause Tyndall scattering for larger particles what is never observed for natural samples (Braithwaite et al. 1973, Trinkler, 1997).

2. Behaviour at elevated temperatures

When the temperature is raised above room temperature, an increase of the particle size is expected which should result in a shift of the absorption maximum to longer wavelength as observed for synthetic samples (Bennewitz et al. 1995). In experiments on natural samples, however, the opposite trend is observed (Braithwaite et al. 1973). Moreover, Ca colloids in fluorite are stable up to temperatures of at least 500 °C (McLaughlan and Evans 1968, Mackenzie and Green 1971). In contrast, violet colouration in natural fluorite is bleached by heating at temperatures of about 350 °C (Mackenzie and Green 1971, Braithwaite et al. 1973, Kempe et al. 2002).

3. Paramagnetic properties

McLaughlan and Evans (1968) found a single EPR line with $g=2.006$ at temperatures below 12 K in synthetic samples after irradiation at room temperature which they linked to colloid formation in the samples. No such line characteristic of violet fluorite has been identified so far during our EPR studies (Kempe et al. 2002). Summarizing, the presence of colloidal Ca in natural fluorite cannot be proved for the violet samples.

ELECTRON DEFECTS

An alternative explanation for the appearance of violet colour is the formation of colour centres (electron or hole defects) in natural fluorite during crystal growth or radioactive irradiation. However, known defects in synthetic and natural samples cannot be taken into consideration in this context because of their different absorption properties and thermal stability (see Hayes 1974 for a review). Nevertheless, most of the characteristics described above are typical of electron defects. The known facts point most possibly to an electron defect stabilized by additional impurities as Na^+ and/or O^{2-} .

CONCLUSIONS

Violet colour is one of the most common colour types in natural fluorite. However, the colour centre causing this characteristic mineral property is not yet identified. Review of published data and first results of spectroscopic investigations point to a specific electron defect responsible for colouration. Further work is in progress to clarify the nature of the colour centre causing violet colouration in natural fluorite.

REFERENCES

- Bennewitz, R., Günther, C., Reichling, M., Mathias, E., Vijayalakshmi, S., Barnes, A.V., Tolk, N.H.* Size evolution of low energy electron generated Ca colloids in CaF₂// Appl Phys Lett, v 66, pp. 320-322.
- Bill, H., Calas, G.* Color centres associated rare earth ions and the origin of coloration in natural fluorites// Phys Chem Min, 1978, v 3, pp. 117-131.
- Braithwaite, R.S.W., Flowers, W.T., Haszeldine, R.N., Russell, M.* The cause of the colour of Blue John and other purple fluorites// Min Mag, 1973, v 39, pp. 401-411.
- Chatagnon, B., Galland, D., Gloux, P., Meary, A.* L'ion paramagnétique Tm²⁺ dans la fluorite// Miner Deposita, 1982, v 17, pp. 411-422.
- Feofilov, P.P.* Absorption and luminescence of divalent rare earth elements in crystals of synthetic and natural fluorite// Optika i spektroskopiya v 1(7), pp. 992-1001 (in Russian).
- Görllich, P., Karras, H., Lehmann, R.* Über die optischen Eigenschaften der Erdalkalihalogenide vom Flussspat-Typ (I)// phys stat sol, v 1, pp. 389-440.
- Hayes, W.* (ed) Crystals with the fluorite structure. 1974, Oxford University Press, London, 448 pp.
- Kempe, U., Plötze, M., Brachmann, A., Böttcher, R.* Stabilisation of divalent rare earth elements in natural fluorite// Min Pet, 2002, v 76, pp. 213-234.
- Mackenzie, K.J.D., Green, J.M.* The cause of coloration in Derbyshire Blue John banded fluorite and other blue banded fluorites// Min Mag, 1971, v 38, pp. 459-470.
- McLaughlan, S.D., Evans, H.W.* Production of colloidal calcium by electron irradiation of CaF₂ crystals// phys stat sol, 1968, v 27, pp. 695-700.
- O'Conner, J.R., Chen, J.H.* Color centers in alkaline earth fluorites// Phys Rev, 1963, v 130, pp. 1790-1791.
- Trinkler, M.* Optisch active Zentren in natürlichen Fluoriten und Scheeliten und ihre Beziehungen zu Chemismus und Genese// Wiss Mitt Inst Geol TU BAF, v 5, 208 pp.

ИСТОРИЯ НАУКИ

СКОЛЬКО МАТЕМАТИКИ НУЖНО ДОКТОРУ КРИСТАЛЛОГРАФИИ?

Галиулин Р.В.

Институт кристаллографии РАН, Москва,
galiulin@ns.crys.ras.ru

*Памяти Сергея Сергеевича Рышкова
(1930-2006) посвящается*

Однажды, когда я еще был студентом геологического факультета МГУ, ко мне обратился С.С.Рышков, сотрудник отдела геометрии Математического института им. В.А.Стеклова (отделом руководил гений геометрической кристаллографии Б.Н.Делоне), с просьбой разъяснить ему, что такое решетки Браве. Сам он в это время занимался теорией оптимальных покрытий. Я чувствовал, что не понимаю как следует этого вопроса, и стал вспоминать все, что о них знаю. Однажды я задал вопрос моей преподавательнице кристаллографии: «Бывают ли не Браве решетки?». «Вечно вы умничаете» - последовал ответ. И я пришел к выводу, что в учебниках кристаллографии нет строгого определения. Его и в настоящее время там нет. Первым классификацию решеток осуществил Франкенгейм в 1830 году. Но вывод его никем не был замечен. Когда Сергей Сергеевич стал сам выводить трехмерные Браве, он получил 15, ровно как и Франкенгейм, и ошибка была одна и та же (моноклинная объемно-центрированная решетка, в которой выбор Браве по кристаллографическим правилам неоднозначен). Уместно вспомнить, что когда я впервые самостоятельно выводил федоровские группы, составленные из движений 1-го рода, то, как и Зонке, получил 65 групп, а не 66.

В начале 60-х годов прошлого века встал вопрос о выводе типов Браве для 4-мерных решеток. Им занялись как математики, так и кристаллографы одновременно (Мак Кей, Заморзаев, Кунцевич). Но безуспешно – не было строгого определения. Стало ясно, что чисто геометрическим путем эти решетки пока невозможно вывести. И здесь Сергей Сергеевич обратил внимание на тот факт, который я услышал от М.И.Штогринина, но сути его тогда не понимал: в основном репере каждый тип Браве записывается конечной группой целочисленных матриц, целочисленно не эквивалентной ни одной из других таких групп. «Так ведь это же арифметическая голоэдриа!» - воскликнул Сергей Сергеевич, и суть этого нового термина сразу пронзила меня своей гениальностью. Делоне считал кристаллографию грязно отработанным участком геометрии. Мой другой учитель, выдающийся кристаллограф академик Н.В.Белов,

наоборот, говорил, что кристаллография полна особенностями, которые сразу не улавливаются чистыми математиками. И еще: «Кристаллография - прекрасный полигон для освоения теории групп». И все это разом сошлось на арифметической голоэдри. Она тоньше чувствует решетку, чем обычная голоэдри (точечная группа узла решетки, их 7: триклинная Т, моноклинная М, ромбическая О, ромбоэдрическая R, тетрагональная Q, гексагональная Н, кубическая С). По этой причине число типов Браве в 4-х голоэдриях больше единицы: Т – 1, М – 2, О – 4, R – 1, Q - 2, Н – 1, С – 3. Итого 14. И запись голоэдри матрицами улавливает эту разницу! А с другой стороны становится понятным геометрический смысл конечных групп целочисленных матриц – все это типы Браве. Вот как современная математика связалась с классической кристаллографией. Вот по этой причине Сергей Сергеевич и занялся выводом многомерных типов Браве. На очередной Федоровской сессии был специальный семинар по типам Браве, на котором выступили Б.Н.Делоне, Р.В.Галиулин, С.С.Рышков, М.И.Штоглин, Д.К.Фаддеев и каждый со своим определением типов Браве [2].

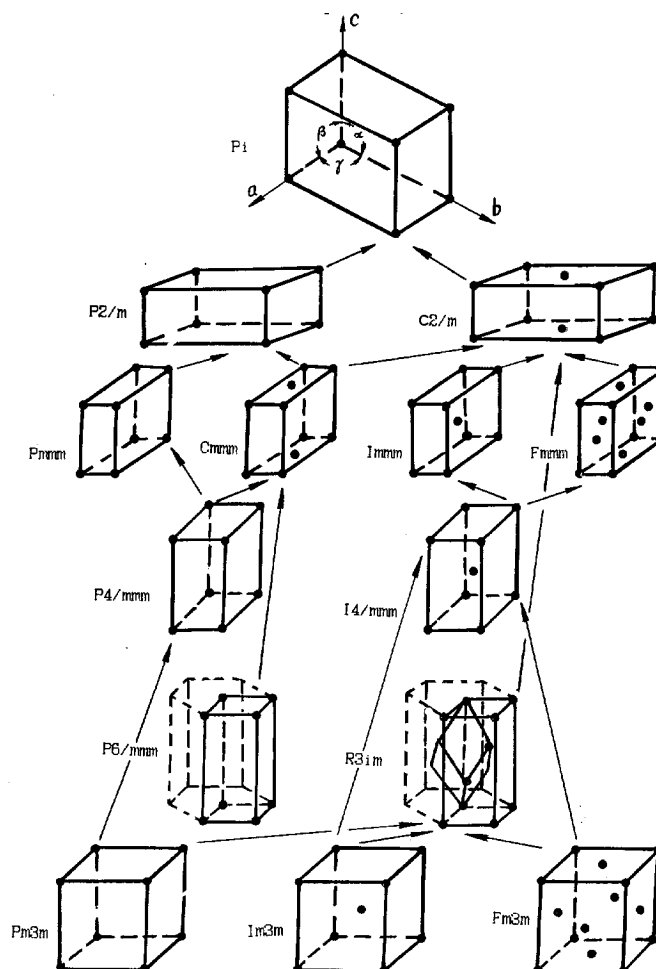


Рис. Типы Браве решеток. Пути, составленные из стрелок, указывают на изменения типа Браве решетки при бесконечно малых ее деформациях. Все пути кончаются на триклинной решетке, т.е. всякую решетку бесконечно малой деформацией можно превратить в триклинную.

Я сначала отговаривал Сергея Сергеевича выводить 4-х мерные типы Браве.. Ведь в кристаллографии так много интересных 3-мерных проблем, очень нужных для кристаллографов, при решении которых он мог бы блеснуть своей изумительной математической техникой.. Пока мы спорили, математики из ФРГ вывели 4-мерные типы Браве и Сергей Сергеевичу ничего не оставалось делать как заняться 5-мерными..

Когда Сергей Сергеевич наладил производство пятимерных типов Браве, он дал мне совет, смысл которого я понял только с его смертью: «А вам не надо самому заниматься математикой. Если что-либо понадобится, спрашивайте». Откровенно говоря, интуитивно я уже давно это понял. Постоянное общение с кристаллами (со студенческих лет я работал обогатителем на месторождениях исландского шпата и перебил их в несколько тысяч раз больше, чем Гаюи) поневоле сформировало глубокое их понимание, которое действительно сразу не улавливается чисто математическими подходами. Не случайно Наполеон, познакомившись с «Минералогией» Гаюи, попросил его написать курсы физики и математики, дабы и эти науки сделать такими же прозрачными, каковой он сделал минералогию. А ведь у него был целый ряд знаменитых математиков, рассуждал об этом в своих мемуарах академик Крылов, выдающийся кораблестроитель. Каждая оригинальная проблема требует своей собственной математики и заниматься математикой про запас просто не имеет смысла. К тому же таких виртуозов, как Сергей Сергеевич – единицы на весь мир. Он ведь моментально обошел всех математиков и кристаллографов из ФРГ, которые до него сделали 4-мерные Браве. Возможно, и при образовании мы даем больше математики, чем нужно особенно хорошему в своей области специалисту. Подобные мысли посещали и Д.И.Менделеева, когда он занимался гидродинамикой. Свою дипломную работу «Алгебраическая кристаллография» я написал под диктовку Б.Н.Делоне (моей была только идея). Содержание ее я стал понимать только когда настало время писать кандидатскую, которой и стала эта дипломная работа. А при защите докторской диссертации произошел такой анекдотично-трагичный случай. Моим оппонентом был выдающийся алгебраист Д.К.Фаддеев. В своей речи на защите он передоказал мою теорему о целочисленных многогранниках. После защиты я высказал ему свое удивление, на что он кратко ответил: вы не до конца провели доказательство.

В настоящее время я читаю спецкурс «Алгебра, геометрия и топология кристаллов» на 3-м курсе математического факультета Московского Педагогического Университета. Прежде всего я стараюсь привить будущим математикам любовь к кристаллам. Без всякой жалости я дарю им образцы из моей коллекции в надежде, что суть кристаллографии поможет им глубже вникнуть в математические проблемы, как это уже случалось. Б.Н.Делоне, уже будучи профессором математики в Ленинградском университете, прослушал полный курс

кристаллографии в Горном у В.В.Доливо-Добровольского. Выдающийся математик, физик-теоретик и философ Анри Пуанкаре после окончания Политехнической школы четыре с половиной года учился в Горной школе, где любимым его предметом была кристаллография. Затем еще 2 года работал инженером на угольной шахте. И во всех его знаменитых работах четко просматривается кристаллографический след. Совсем не зря Сергей Сергеевич в расцвете своего таланта склонился к кристаллографическим задачам. Это был весьма жизнелюбивый, весьма широкий человек. Математика была только частью его увлечений. Он коллекционировал монеты, марки, прекрасно разбирался в музыке, танцах, мне неоднократно советовал посещать вечера бальных танцев в МГУ. Он любил весь мир. А я так и не научился вальсировать. А как хочется иногда в ритме вальса пройти по кристаллографическим законам и теоремам. Кристаллография, как мне кажется, и понравилась Сергею Сергеевичу из-за своей широты.

«Все, что не кристаллично – не прочно и должно превратиться в кристаллы. Кристаллы – это то идеальное состояние вещества, тот глубокий внутренний порядок, к которому стремится природа». Так выдающийся минералог академик А.Е.Ферсман сказал о всем мироздании на могиле Е.С.Федорова. Ферсман, оказывается, не только выдающийся минералог, организатор наук и производств, но и великий физик нашего времени. Своих студентов я и веду к такому миропониманию. Составляя проект Института кристаллографии, Ферсман написал следующее: - «В основу построения института кладется кристалл как независимая система» [3]. Я понимаю эти строки следующим образом: институт в своем развитии должен постоянно ориентироваться на кристалл, и только с ним сверять свои достижения и достижения других наук.

1. Галиулин Р.В., Рышков С.С.. О некоторых основных понятиях геометрической кристаллографии. Проблемы кристаллологии. Сборник, посвященный 80-летию академика Н.В.Белова. МГУ 1971 с.290-298

2. Bravais A. Memoire sur les systems formes par des points destribues regulierement sur un planou dans l'espace. J. Ec. Polytech. 1850, 19, 1-128

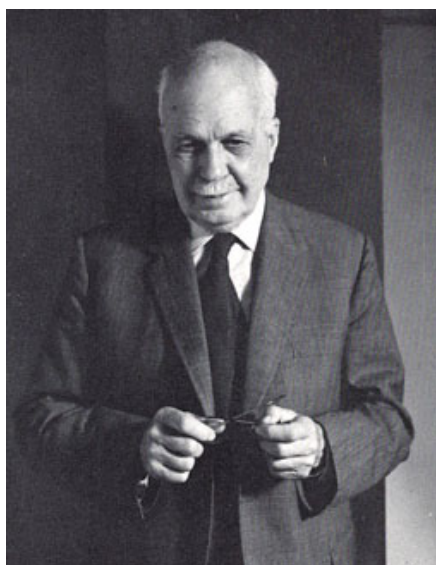
3. Ферсман А.Е.. Институт имени М.В.Ломоносова и задачи его учреждений. Издательство АН СССР Ленинград. 1932, стр. 42.

ПАМЯТНЫЕ ДАТЫ

Глазов А.И.

Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет),
glazov@spmi.ru

Из множества памятных дат, приходящихся на 2006 год, выделю всего одну. 35 лет назад, 1 июля 1971 г. скончался сэр Уильям Лоуренс Брэгг. (А грорóс в этот же день, но в 1994 г., ушёл из жизни многолетний руководитель Фёдоровских сессий и автор кратких исторических обзоров на этих сессиях И.И. Шафрановский.)



У.Л. Брэгг родился 31 марта 1890 г. в крупном прибрежном городе Аделаида в Южной Австралии. Там же он в 1908 г. закончил по первому разряду математики колледж, курировавшийся университетом Аделаиды. В следующем году семья переехала в Англию и У.Л. Брэгг поступил в Кембриджский Тринити Колледж. Его он закончил также с отличием по отделению естественных наук в 1912 г. Осенью того же года он начал свои исследования дифракции рентгеновских лучей в кристаллах, только что открытой Максом фон Лауэ, и в ноябре опубликовал свою первую статью по этой тематике в «*Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*». В 1914 г. он был принят в члены и как лектор естественных наук Колледжа Святой Троицы. В этом же году он был удостоен медали Барнарда.

В 1912-1914 годах он вместе со своим отцом, Уильямом Генри Брэггом (1862-1942), занимался расшифровкой первых, сравнительно простых кристаллических структур (алмаз, галит, графит, пирит и др.), и уже в 1915 ими была опубликована книга [1]. В том же году за эту работу им была присуждена Нобелевская премия по физике. В дальнейшем, в течение своей долгой жизни, У.Л. Брэгг был удостоен многих почётных научных наград и был избран почётным членом многих научных обществ.

Для всех, кто занимается кристаллами и минералами, конечно же, главное значение имеют структурные расшифровки В.Л. Брэгга. Ими он занимался и в последующие годы, и всем известна его прекрасная книга [2] (в соавторстве с Г. Кларингбуллом). Учитывая низкое состояние техники измерения рентгеновских интенсивностей в то время и отсутствие теории структурных расшифровок (функция Паттерсона, являвшаяся в своё время

полезным инструментом, была предложена значительно позже), нельзя не восхищаться этим научным подвигом. Его по достоинству оценил Е.С. Фёдоров, о чём свидетельствует небольшая по объёму переписка между ним и В.Л. Брэггом, происходившая ровно 90 лет назад, в 1916 г.

Заметим, что под влиянием первых расшифровок Фёдоров пришёл к мысли («основной закон кристаллохимии»), что «атомы могут занимать в кристаллах только рациональное положение». Это представление, в общем неверное, подтверждалось структурами меди, сфалерита, галита, алмаза. Но уже в структуре пирита расстояние между плоскостями серы и железа лишь весьма приблизительно отвечает $1/5$ расстояния между соседними плоскостями Fe. Значение $1/5$ было принято Брэггами просто как наилучшее приближение для объяснения наблюдаемых интенсивностей; рассматривались также альтернативы – $1/4$ и $1/6$ ([1], с. 127-133).

1. *W.H. Bragg, W.L. Bragg. X rays and Crystal Structure. L., 1915.*
2. *У. Брэгг, Г. Кларингбулл. Кристаллическая структура минералов. М., 1967.*

**СТРАСТИ ПО А.К. БОЛДЫРЕВУ
(ПОСЛЕСЛОВИЕ К ЖУРНАЛИСТСКОМУ РАССЛЕДОВАНИЮ
Т.П. СМОЛИНОЙ 1989 ГОДА)**

Евзикова Н.З.

Санкт-Петербург, iandrei@bk.ru

В докладе освещены трагические повороты в жизни профессора А.К. Болдырева.

**СОТРУДНИЧЕСТВО КОМИТЕТА ПО МЕТЕОРИТАМ АН СССР
ПОД РУКОВОДСТВОМ Д.Г.-М.Н. Е.Л. КРИНОВА С ИНСТИТУТОМ
МИНЕРАЛОГИИ ЙЕНСКОГО УНИВЕРСИТЕТА (ГЕРМАНИЯ) ПОД
РУКОВОДСТВОМ ПРОФ. Ф. ХАЙДЕ**

Хайде К.

Институт минералогии, Йенский университет, Германия

В докладе подробно освещены история сотрудничества комитета по метеоритам АН СССР с институтом минералогии Йенского университета (Германия), личные вклады руководителя Комитета д.г.-м.н. Е.Л. Кринова и директора Института минералогии проф. Ф. Хайде в области изучения вещества метеоритов. Представлены исторические материалы о Сихоте-Алинском метеорите.

АНАТОЛИЙ КАПИТОНОВИЧ БОЛДЫРЕВ. ЭПИЗОДЫ ЖИЗНИ

Шпаченко А.К.

Геологический институт КНЦ РАН, г. Апатиты, ark@geoksc.apatity.ru

Многие страницы жизни и научной деятельности А.К.Болдырева освещены с достаточной полнотой в ряде публикаций [1; 2, и др.]. Однако, представляется, что некоторые интересные эпизоды его жизни еще мало известны. В архиве СПГИ(ТУ) сохранились материалы, содержащие информацию об этих эпизодах. Ограничимся некоторыми из них. Документы эти настолько красноречивы, что практически не требуют дополнительных комментариев или литературного пересказа.

Эпизод первый: «Революция в стенах Горного...».

После публичной защиты своих научных трудов на открытом собрании Геолого-Разведочного факультета 5 июня 1921 г. А.К.Болдырева единогласно утвержден “кандидатом на кафедре кристаллографии” [3, л. 9]. А вскоре стал и деканом ГРФ. В Горный институт в тот период времени стали приходить, а вернее, направляться, молодые люди, прошедшие фронта гражданской войны, переполненные готовностью разрушить все до основания, а затем, на обломках старого мира строить новый. Молодежь всегда отличается определенным радикализмом, а революционная молодежь, в избыточной степени... Очевидно, профессор А.К. Болдырев казался студентам слишком “старорежимным”, впрочем, не только он один, и между студентами и преподавательским составом возник некий конфликт, подробности которого малоизвестны.

В правление Л.Г.И.¹

По истечении срока выборов меня в члены Президиума геолого-Разведочного факультета я дважды (в апреле и ...? с.г.) подавал Ректору Института прошение освободить меня от обязанностей декана. По разным причинам этим прошениям не был дан ход. Настоящим заявляю, что независимо от того, когда будет избран новый Президиум Г.-Р. факультета, я слагаю с себя обязанности не позже ...? ноября с.г. Считаю необходимым заблаговременно уведомить об этом Правление, чтобы оно, в случае затяжки выборов могло принять соответственные меры к подысканию лица, согласного временно исполнять обязанности декана.

И.о. декана Геол.-Разв. фак. Проф. А.Болдырев (подпись)

[3, л. 10] (примечание: на заявлении пометка – 20.X.24).

¹ Курсивом напечатан текст (с соблюдением орфографии и пунктуации) оригинальных документов. Некоторые даты и слова (отмечены - ...?) в документах не ясны, А.Ш.

Ректору Ленинградского Горного Института.

Считая, что появление публичных издевательств надо мною в руководящем органе студенческих групп есть акт полного непонимания и неуважения этими группами моих взглядов, как педагога – я нахожу дальнейшую свою педагогическую деятельность в Горном Институте при создавшихся условиях невозможной. Поэтому заявляю, что через 2 недели, т.е., с 10 ноября с.г. я оставляю службу в институте.

Профессор А.Болдырев (подпись) 27 окт.1924 г. [3, л. 11].

Ректору Ленинградского Горного Института.

Сообщаю Вам, что после переговоров моих с заместителем Уполномоченного Наркомпроса заявление мое об отставке остается в силе. При этом обязанности декана я слагаю с себя немедленно. В следствии отказа члена Президиума Г.-Р. фак. Ю.А. Жемчужникова взять на себя эти обязанности прошу назвать лицо, коему я должен передать дела. Заявление же об оставлении службы в Институте может быть взято мною обратно лишь в случае опубликования Редакцией стенной газеты на месте заметок и карикатур, послуживших поводом ко всему инциденту следующего текста: Относясь с полным уважением к товарищам А.К. Болдыреву и Ю.А. Жемчужникову, как к педагогам, Редакция признает помещение 23/Х карикатур на них неуместным и приносит им обоим свое извинение.

Профессор А.Болдырев (подпись) ...?..X.24 . [3, л. 13].

Декану Геолого-Разведочного факультета проф. А.К. Болдыреву.

Телефонограммой от 25-го октября с.г. Заместитель Уполномоченного Наркомпроса тов. Карпетян предлагает Вам не прекращать исполнения своих обязанностей, как по профессорской линии, так и по Президиуму, и уведомляет, что переговоры Ваши с Уполномоченным Наркомпроса назначены на вторник, 28-го Октября, в 12 часов дня. (...).

Ректор: Д.Мушкетов (подпись) [3, л.15].

Ректору Ленинградского Горного Института.

Вследствие выраженного Редакцией стенной газеты сожаления по поводу помещенных там 25/Х карикатур, я нахожу ныне для себя возможным продолжать педагогическую деятельность в Горном Институте, а поэтому прошу Вас считать взятым обратно мое заявление об отставке.

Профессор А.Болдырев (подпись) 30.X.24 . [3, л. 16].

Эпизод второй: “Накануне и после последнего ареста”.

Автобиографии, мало отличающиеся друг от друга по содержанию, но датированные 15.I.1937 (машинопись, подписана А. Болдыревым) [3, л. 50-51] и 15.I.1938 г. (машинопись, без подписи) [3, л. 71], заканчиваются словами: *Здоровье мое удовлетворительное. Сижу я как раз на своем месте и занимаюсь делом, в котором я по моему мнению могу принести наибольшую пользу.*

Вероятно, к этому времени относится и не датированная характеристика на профессора Болдырева, из которой можно узнать, что *Как руководитель кафедры БОЛДЫРЕВ обеспечил удовлетворительную работу кафедры, хорошо организованы кабинеты кафедры, налажена научно-исследовательская работа. Лично участвует в педагогическом процессе и научно-исследовательской работе. Имеет ряд изданных научных трудов. С 1905 по 1918 г. БОЛДЫРЕВ принимал активное участие в партии социал-революционеров. В настоящее время в общественно-политической жизни Института активного участия не принимает* [3, л. 72].

Под надзором органов А.К. Болдырев, как и многие “неблагонадежные” находился достаточно давно. В автобиографиях и анкетах, подписанных А.Н. Болдыревым отмечено два ареста: первый с января по март 1921 и второй в 1931 гг., тоже на два месяца. Оба завершились тем, что он был *Освобожден без ограничений*. По данным, приведенным в [4] аресты были также и в 1933 (январь-апрель) и 1937 гг. О том, что арестов было так много, что А.К. Болдырев со временем уже начинал сомневаться в некоторых датах свидетельствует то, что в *Дополнительных сведениях к личному листку по учету кадров*, в п. 2. *Не состояли ли под судом, не были ли арестованы органами Ч.К. или ОГПУ-НКВД...* рукой А.К. Болдырева записано: *Был арестован два раза 1) В 1921 г. (январь - март). Освобожден без ограничений через два мес. 2) в 1931 (?). То же самое (как бывш. с.-р.)* [3, л. 64].

По утверждению Александр Козлова, с.н.с. лаборатории истории и археологии СВКНИИДВО РАН, в основе обвинения “лежал обыкновенный донос коллег Анатолия Константиновича, завидовавших славе выдающегося ученого. Для них 1938 год явился прекрасным поводом для того, чтобы убрать со своего пути А.К. Болдырева, который, по их мнению, уж очень высоко вознесся” [5]. Не известно, на чем основан такой вывод, однако И.И. Шафрановский в статье о Федоровском институте со ссылкой на слова Анны Михайловны, вдовы А.К. Болдырева, прямо указывает на неприглядную роль в этой истории одного известного в то время профессора Горного института [6].

*Выписка из приказа
№ 114/лс 27 декабря 1938 г.*

*По Ленинградскому ордену Ленина и Трудового Красного Знамени
Горному институту.*

*§7. Уволить: Зав. Каф. Кристаллографии проф. Болдырева А.К., как
неработающего более 2-х месяцев. Основание: Представление зав.
кафедрами с резолюцией нач. Уч. части.*

*п.п. Директор Института Коктомов (подпись)
Выписка верна (подпись) [3, л.82].*

*Была вот такая иезуитская формулировка увольнения – как
неработающего более 2-х месяцев...*

Эпизод третий: «Из Магадана – в Ленинград».

*А.К. Болдырев был освобожден из Севвостлага приказом от 26
октября 1943 г. (без права выезда с Колымы «до особого распоряжения»)
[2] и продолжил там работу в качества вольнонаемного. Осенью 1945 г.
А.К. Болдырев искал возможность выехать в Ленинград и вел переписку с
руководством Горного института.*

Многоуважаемый Дмитрий Исидорович!

*В начале сентября послал Вам телеграммы в ответ на полученную
мною Вашу. В своих телеграммах я извещал Вас, что тему свою (I том
“Минералогии Северо-Востока СССР”) я закончу к I/I-1946 г., что
генералы Никишев Ив. Федор. и Цареградский Валент. Ал-дрович сейчас в
Москве (первый – начальник Дальстроя, а второй – его заместитель по
геолого-разведке), что я прошу Вас повидать их через акад. С.С. Смирнова
(или через Дальстройснаб в Москве) и лично договориться об отчислении
меня из Дальстроя в Горный Институт в январе-феврале 1946 г.*

*Во второй телеграмме я извещал Вас, что мной отправлено в
Президиум Верховного Совета СССР ходатайство о снятии с меня
судимости, и просил, если сочтете возможным, поддержать это
ходатайство, упоминая, что без снятия судимости въезд мой в Ленинград
невозможен.*

*Это письмо посылаю в подтверждение телеграмм, на случай, если
они были недоставлены или искажены.*

*С совершенным уважением
А.Болдырев (подпись)
Адрес. Магадан. ГРУ [3, л. 88-89].*

*Директору
Ленинградского Горного Института
т. Д.И. Емельянову*

*Направляю Вам 1) копию моего заявления в Президиум Верховного
Совета от 6/IX.1945 г. о снятии с меня судимости; 2) копию*

производственной характеристики, подписанной Зам. Нач. Дальстроя по геолого-разведке генерал-майором Цареградским и главным геологом Дальстроя инж.-капитаном Ерофеевым; 3) копию общественно-производственной характеристики, подписанной секретарем парторганизации ГРУ Дерновым и председателем месткома ГРУ Дальстроя Шолминым.

Эти документы направляются мною Вам в связи с посланной ранее телеграммой просьбой моей поддержать, если Вы сочтете возможным, указанное мое ходатайство пред Президиумом Верховного Совета.

Старш. Геолог Научно-исследовательского отдела Геолого-Разведочного Управления Дальстроя, б. профессор Ленинградского Горного Института

А. Болдырев

Адрес. Магадан. Геолого-разведочное управление

проф. Анатолию Капитоновичу Болдыреву

27.IX.1945 г. [3, л. 90].

Здесь же, в личном деле А.К. Болдырева сохранились копии общественно- производственной характеристики, и производственной характеристики, в которых чрезвычайно высоко оценена его работа в Геолого-Разведочном управлении Дальстроя, а также копия его заявления в Президиум Верховного Совета СССР с просьбой о снятии судимости [3, л. 85-88].

Документ из личного дела А.К. Болдырева, которым можно было бы логически завершить данный материал – это бланк справки о реабилитации:

“Министерство юстиции РСФСР

Ленинградский городской суд

Ленинград, Фонтанка, 16

6 апреля 1957 г.

Телефоны: Ж 3-10-81, Ж 3-64-14

№ 4-у-057 г.

Справка

Выдана гр. Алявдину Владимиру Федоровичу в том, что постановлением Президиума Ленинградского Городского суда от 30 марта 1957 года Постановление Особого Совецания при НКВД СССР от 26 июля 1939 года в отношении Болдырева Анатолия Капитоновича, 1883 г. рождения отменено и дело производством прекращено за недоказанностью виновности. Гр. Болдырев Анатолий Капитонович по данному делу считается реабилитированным.

И.о. Председателя Ленгорсуда /Барканов/ (подпись)

Печать” [3].

Автор выражает искреннюю благодарность ректору СПГГИ(ТУ) профессору, д.т.н. В.С. Литвиненко, зав. архивом СПГГИ(ТУ) Н.Ю. Евстигнеевой, профессору, д.г.м.н. М.А. Иванову, профессору,

д.г.м.н. А.И. Глазову, доценту, к.г.-м.н. В.А. Степанову и всем сотрудникам Горного института, оказавшим помощь в работе с архивными материалами.

1. *Шафрановский И.И., Алявдин В.Ф.* Анатолий Капитонович Болдырев (1883–1946). Л.: Наука, 1978. 256 с.

2. *Смолина Т.П.* Магический кристалл. Повесть об ученом-кристаллографе А.К.Болдыреве. Магадан, 1989.

3. *Личное дело А.К. Болдырева.* Архив СПГТИ(ТУ).

4. *Репрессированные геологи* / гл. ред. В.П.Орлов. М.; СПб.: МПР РФ, ВСЕГЕИ, РосГео. 1999. 3-е изд. испр. и доп. 452 с.

5. *Козлов А.* Болдырев Анатолий Капитонович. <http://www.kolyma.ru/magadan/person/boldirev.shtml>

6. *Шафрановский И.И.* Федоровская кафедра кристаллографии, Федоровский институт и Федоровские сессии // Е.С.Федоров. Очерки, воспоминания современников, материалы. Труды С-Пб общества естествоиспытателей. Серия 1, т. 93. С-Пб, Изд. С-ПГУ1999. С. 125-132.

ОТКРЫТАЯ СЕКЦИЯ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ β -CsB₅O₈

Бубнова Р.С.¹, Dinnebier P.², Андерсон Ю.Е.³, Филатов С.К.³, Stephens P.²

¹Институт химии силикатов РАН, Санкт-Петербург, gimma_bubnova@mail.ru;

²Max Plank Institute, Stuttgart, Germany;

³Санкт-Петербургский государственный университет, filatov@crystal.pu.ru,
julia@crystal.pu.ru

Пространственные группы симметрии кристаллов Е.С.Федорова позволяют расшифровывать кристаллические структуры. Е.С.Федоров писал также в 1910 году в «Сокращенном курсе кристаллографии»: «Прежде всего успеха в направлении более глубокого понимания связи физических явлений в кристаллах с их структурой следует ожидать от изучения явления термического расширения». Одна из новых кристаллических структур в сопоставлении с ее термическим расширением представляется в настоящей работе.

Для пентабората цезия известны три полиморфные модификации: α – слои из пентаборатных групп (4 треугольника BO_3 и тетраэдр BO_4) [1-3]; β -фаза изоструктурна β - KB_5O_8 и β - RbB_5O_8 [4], ее структура впервые определяется в настоящей работе; γ – двойной каркас из таких же пентаборатных групп [2].

Поликристаллический образец β - CsB_5O_8 (твёрдофазный синтез, 500 °C/3 ч.) исследован на синхротронном излучении, структура рассчитана методом Ритвельда в анизотропном приближении для Cs и в изотропном для B и O в пр. гр. $Pbca$ с использованием координат атомов KB_5O_8 , $R_p=7.6$, $R_{wp}=9.4$, $R_F=8.7$, $R_F^2=12.3$ (рис. 1). Тепловое расширение изучено методом терморентгенографии.

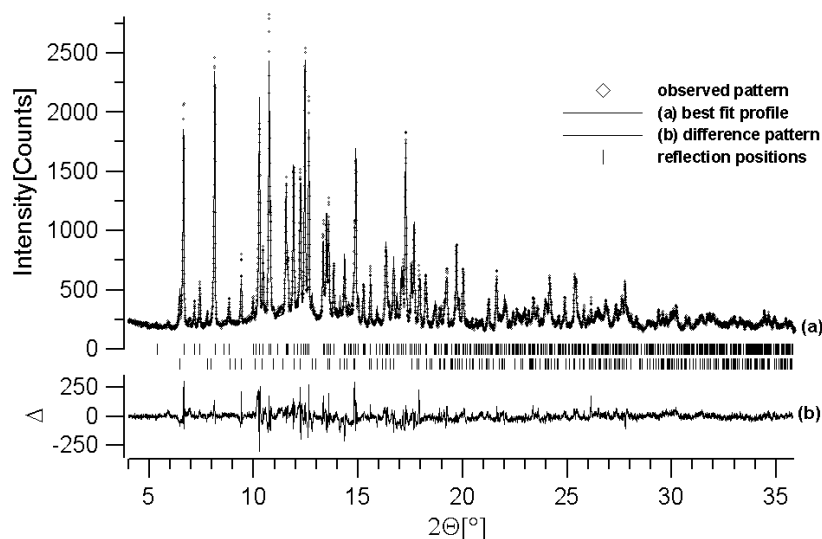


Рис 1. Экспериментальный (точки), рассчитанный (сплошная линия (a)) и разностный (сплошная линия (b) на дополнительном графике внизу) дифракционные спектры для β - CsB_5O_8 .

Соединяясь через общие атомы кислорода, пентаборатные группы формируют винтовые цепи вдоль оси a , которые, полимеризуясь, составляют двойной взаимопроникающий каркас, подобный каркасам β - KB_5O_8 и β - RbB_5O_8 [2,5,6]; в полостях каркасов располагаются катионы Cs (рис. 2). Длины связей в борокислородных полиэдрах фиксированы: 1.37 Е для треугольников и 1.45 Е для тетраэдров. Угол О-В-О в тетраэдре был задан 109.27° . Атом Cs окружен 9 атомами О на расстояниях 2.99-3.35 Е; в изоструктурных β - KB_5O_8 и β - RbB_5O_8 атомы К и Rb имеют по 7 и 10 ближайших соседей, соответственно [2,5,6]. Эллипсоид тепловых колебаний атома Cs удлинен в направлении цепочек, близком к оси a , вызывая максимальное тепловое расширение. Аналогичное расширение вдоль цепочек из пентаборатных групп наблюдается в цепочечной структуре лардереллита [7], слоистой модификации α - CsB_5O_8 [3,8], каркасной структуре α - RbB_5O_8 [6]; оно обусловлено частичным распрямлением цепочек по механизму шарниров при нагревании [8,9].

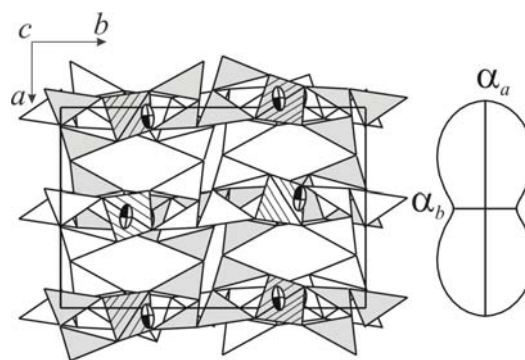


Рис. 2. Кристаллическая структура β - CsB_5O_8 в сопоставлении с фигурой КТР.

1. Бубнова Р.С., Фундаменский В.С., Андерсон Ю.Е., Филатов С.К. Тез. докл. II Нац. конф. по примен. РСНЭ для исслед. матер., М., ИКАН, 1999, с. 62.
2. Penin N., Seguin L., Touboul M., Novogrocki G. J. Solid State Chem. 2001. Vol. 161. P. 205.
3. Bubnova R.S., Fundamensky V.S., Anderson J.E., Filatov S.K. Solid State Sci. 2002. Vol. 4. P. 87.
4. Андерсон Ю.Е., Бубнова Р.С., Полякова И.Г., Филатов С.К. Матер. Междунар. конф. «Кристаллогенезис и минералогия», СПб, 2002, с. 17.
5. Krogh-Moe J. Acta Cryst. 1965. Vol. 18. P. 1088.
6. Krzhizhanovskaya M.G., Bubnova R.S., Filatov S.K., Belger A., Paufler P. Z. Krist. 2000. Vol. 215. P. 740.
7. Андерсон Ю.Е., Бубнова Р.С., Филатов С.К., Полякова И.Г., Кржижановская М.Г. Зап. РМО. 2005. № 1. С. 103.
8. Filatov S.K., Bubnova R.S., Shepelev Yu.F., Anderson J.E., Smolin Yu.I. Cryst. Res. Techn. 2005. Vol. 40. P. 65.
9. Filatov S.K., Bubnova R.S. Phys. Chem. Glasses. 2000. Vol. 41. P. 216.

ЗАВИСИМОСТЬ ТОПОЛОГИИ НЕОРГАНИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА ОТ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ АМИНА В СЛОИСТЫХ СЕЛЕНАТАХ УРАНИЛА

Гуржий В.В.¹, Кривовичев С.В.¹, Тананаев И.Г.², Мясоедов Б.Ф.²

¹ Санкт-Петербургский государственный университет;

² Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

Селенаты уранила составляют один из наиболее интересных классов соединений урана, главным образом, благодаря недавнему открытию селенатоуранилатных нанотубуленов [1-2], которые рассматриваются как первый пример актинид-содержащих наноструктур. Наиболее интересный тип нанотубуленов с внутренним диаметром около 1.5 нм был получен для соединения $(C_4H_{12}N)_{14}[(UO_2)_{10}(SeO_4)_{17}(H_2O)]$ [2], причем было высказано предположение о самоорганизации протонированных молекул бутиламина в водных растворах и функции образованных супрамолекулярных комплексов как шаблонов (темплатов) для трубчатой структуры. Косвенным подтверждением этого стало обнаружение цилиндрической супрамолекулярной постройки молекул додециламина в соединении $(H_3O)_2[C_{12}H_{30}N_2]_3[(UO_2)_4(SeO_4)_8](H_2O)_5$ [3]. В рамках развития этих работ нами были проведены эксперименты по изучению фазообразования в селенатоуранилатных водных системах с аминами различного состава и структуры.

В процессе исследований нам удалось обнаружить новое семейство слоистых органических-неорганических селенатоуранилатов, содержащих неорганические комплексы состава $[(UO_2)_2(SeO_4)_3(H_2O)]$, в которых координационные полиэдры урана (пентагональные бипирамиды UO_7), объединяясь через тридентантно-мостиковые группы $[SeO_4]$, образуют слои. Всего было получено 11 новых соединений и изучены их структуры.

Анализ топологии слоев с использованием теории графов [4] показал, что двумерные комплексы разделяются на два типа. Топология I образуется в том случае, если: (а) органическая молекула представляет собой цепочечный диамин $NH_3(CH_2)_nNH_3$ с $n = 5-8$; (б) наряду с моноамином (триэтиламин, бутиламин), в структуре присутствуют комплексы H_3O^+ или $H_5O_2^+$. Топология II имеет место в структурах моноаминов с гидрофобными ветвями (*терт*-бутиламин, изопропиламин, 4-диэтиламиноэтиламин) в отсутствие оксониевых комплексов и в структуре цепочечного диамина с $NH_3(CH_2)_nNH_3$ с $n = 4$.

При выяснении структурно-химических факторов, контролирующих образование той или иной топологии неорганического комплекса, была проанализирована упаковка протонированных органических молекул и (в случае их наличия в структуре) молекул воды и ионов оксония в

межслоевом пространстве. Этот анализ позволил сформулировать некоторый общий принцип, который мы хотели бы назвать принципом гидрофобных и гидрофильных зон.

Как известно, молекулы аминов состоят из гидрофобных (углеводородных) и гидрофильных (NH_3 , NH_2 , NH) частей. В водных средах имеется тенденция к такой упаковке, при которой гидрофобные части молекул сегрегируются в закрытые области, на поверхности которых сосредоточены гидрофильные фрагменты.

Рассматривая упаковку протонированных молекул изопропиламина, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{NH}_3)^+$, и молекул воды в межслоевом пространстве одной из структур с топологией II, можно заметить, что углеводородные окончания органических молекул образуют гидрофобные зоны, вытянутые вдоль оси b , тогда как основания $-\text{NH}_3$ и молекулы H_2O ассоциируются вместе, формируя оваловидные гидрофильные зоны, ориентированные в том же направлении. При наложении выделенных таким образом гидрофильных зон на граф топологии неорганического слоя (в данном случае граф II), оказывается, что цепочки реберно-связанных шестичленных циклов также вытянуты вдоль оси b , а их расположение примерно соответствует расположению гидрофобных зон.

Аналогичная картина наблюдается и в остальных структурах, как с топологией I, так и II. С известной долей приближения, можно говорить, что гидрофобная цепочка молекулы стремится «втиснуться» в шестичленный цикл неорганического комплекса. На это указывает и необычная конформация цепочки.

Таким образом, во всех рассмотренных случаях, проявляется одна и та же тенденция: гидрофобные зоны органических молекул – будь то упаковки углеводородных ветвей нескольких молекул или углеводородный фрагмент цепочечного амина – ассоциируют с шестичленными полыми циклами неорганического комплекса. Напротив, гидрофильные зоны межслоевой упаковки выстраиваются вдоль совокупности плотных четырехчленных циклов.

По изученным соединениям можно утверждать, что структура неорганического комплекса $[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]$ контролируется посредством баланса гидрофильных/гидрофобных взаимодействий, которые, в свою очередь, обусловлены составом, структурой и, как следствие, упаковкой органических молекул. Совокупности полых шестичленных циклов соответствуют гидрофобным зонам межслоевой упаковки.

Предложенный принцип гидрофильных и гидрофобных зон может быть сформулирован следующим образом: гидрофобные зоны органического комплекса (упаковки или отдельной молекулы) ассоциируют с пространством больших полых колец неорганического комплекса, тогда как гидрофильные зоны тяготеют к плотным совокупностям малых колец. Этот принцип имеет общее значение для

выяснения структурного контроля органических темплатов по отношению к неорганическим комплексам в высокоупорядоченных органических-неорганических композитах со слабыми (водородными и Ван-дер-Ваальсовыми) взаимодействиями.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 06-03-32096-а), ФЦНТП (контракт 02.442.11.7301) и программы «Развитие научного потенциала высшей школы» (РНП 2.1.1.3077).

1. *Krivovichev S.V., Kahlenberg V., Kaindl R., Mersdorf E., Tananaev I.G., Myasoedov B.F.* // *Angew. Chem. Intern. Ed.* 2005. Vol. 44. P. 1134-1136.

2. *Krivovichev S.V., Kahlenberg V., Tananaev I.G., Kaindl R., Mersdorf E., Myasoedov B.F.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127. P. 1072-1073.

3. *Krivovichev S.V., Kahlenberg V., Kaindl R., Mersdorf E.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005. Vol. 2005. P. 1653-1656.

4. *Krivovichev S.V.* // *Crystallogr. Rev.* 2004. Vol. 10. P. 185-232.

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ НЕКОТОРЫХ ТЕТРАГОНАЛЬНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ГОМОЛОГИЧЕСКОГО РЯДА ШАРОВЫХ УПАКОВОК

Доливо-Добровольский В.В.

Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет)
dolivo@vd10926.spb.edu

Ранее автором был охарактеризован гомологический ряд тетрагональных шаровых упаковок, образованных наложением друг на друга квадратных шаровых слоев [1]. Первый слой и все слои, в которых шары располагаются точно над шарами первого слоя, условно обозначены, как слои *P*, а все слои, шары которых располагаются над лунками между шарами первого слоя, условно обозначены, как слои *Q*. Не считая тривиальных случаев однослойной (упаковка *P*) и двухслойной (упаковка *PQ*) упаковок в качестве примеров структур с подобными упаковками были приведены структуры минералов группы буковита (четырёхслойная упаковка *PPQQ*) и структура KCu_4S_3 (трехслойная упаковка *PPQ*). Но на основе подобных упаковок легко интерпретируется и ряд других известных структур.

Примером структуры с трехслойной упаковкой *PPQ* наряду с KCu_4S_3 служит структура NH_4HgCl_3 . Места шаров упаковки занимают атомы Cl, радикалы NH_4 занимают кубические пустоты упаковки, а атомы Hg - октаэдрические пустоты. Тетраэдрические пустоты (в отличие от KCu_4S_3) остаются свободными.

Четырёхслойная упаковка *PPQQ* обнаруживается в структуре AgTiTe_2 . Шары упаковки представлены атомами Te, Ti занимает кубические пустоты, а Ag - тетраэдрические. Но в отличие от структуры буковита в AgTiTe_2 занята только половина тетраэдрических пустот, в связи с чем симметрия понижается до $I\bar{4}m2$.

В рамках четырёхслойной буковитовой упаковки *PPQQ* может интерпретироваться хорошо известный структурный тип K_2NiF_4 . Буковитовую упаковку образуют ионы K, в кубических пустотах размещаются октаэдрические группы NiF_6 таким образом, что в центрах пустот располагаются атомы Ni, а атомы F оказываются в центрах граней несколько тетрагонально искаженных кубов, образованных атомами K.

К структурному типу K_2NiF_4 принадлежит ряд сложных оксидов, в частности Sr_2TiO_4 . Но среди сложных оксидов Sr и Ti встречаются структуры, в которых Sr образует шестислойную упаковку *PPPQQQ* и восьмислойную *PPPPQQQQ*. Шестислойная упаковка имеет симметрию, отвечающую группе $I4/mmm$, и складывается шарами двух типов *n* и *б* [1] с последовательностью *нббнбб...* Шары типа *n* занимают позиции (а) 000;

шары типа \bar{b} - позиции $(e) 00z$. Для идеальной упаковки $z = (4 - \sqrt{2})/14 = 0,1847$; $c/a = 4 + \sqrt{2} = 5,4142$. Между шарами упаковки образуются пустоты трех типов: кубические (4 пустоты на ячейку), тетраэдрические (4 на ячейку) и полуоктаэдрические (также 4 на ячейку). В структуре $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ такую упаковку, достаточно близкую к идеальной, образуют атомы Sr. Атомы Ti располагаются по центрам кубических пустот упаковки, атомы кислорода - в центрах граней кубов.

Восьмислойная упаковка $PPPPQQQQ$ также реализуется в группе $I4/mmm$ и содержит шары n и \bar{b} в последовательности $n\bar{b}n\bar{b}n\bar{b}n$... Шары типа n занимают позиции $(e) 00z_n$, шары типа \bar{b} - также позицию $(e) 00z_{\bar{b}}$. Для идеальной упаковки $z_n = 0,0674$; $z_{\bar{b}} = 0,2023$; $c/a = 6 + \sqrt{2} = 7,4142$. Между шарами упаковки возникают пустоты кубические двух сортов (2 + 4 на ячейку), тетраэдрические (4 на ячейку) и полуоктаэдрические (4 на ячейку). Такую восьмислойную упаковку образуют атомы Sr в структуре $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$. Как и в структуре $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, атомы Ti занимают центры кубических пустот, а атомы O располагаются в центрах граней кубов.

1. Доливо-Добровольский В.В. Буковитовая упаковка как представитель гомологического ряда тетрагональных шаровых упаковок // Записки ВМО. 2004. № 5. С 63 - 69.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КЕРАМИКИ ИЗ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ ПАМЯТНИКОВ ДВИНСКО- ЛОВАТЬСКОГО МЕЖДУРЕЧЬЯ.

Кулькова М.А.¹, Мазуркевич А.Н.²

¹Институт истории материальной культуры РАН, Санкт-Петербург, kulkova@mail.ru;

²Государственный Эрмитаж, Санкт-Петербург, oaves@hermitage.ru

Проблема исследования археологической керамики является важной и актуальной. Западными исследователями уделяется большое внимание в изучении не только формы и орнаментации керамических изделий, но и их вещественного состава. В России эта тема является слабо изученной. Исследователи при изучении керамики опираются, в основном, на типологический анализ. Одним из актуальных районов археологических работ в настоящее время на Северо-западе России является регион Двинско-Ловатского междуречья. Этот регион расположен на границе Псковской и Смоленской областей, и в доисторическое время был плотно заселен. Памятники от мезолита до средневекового времени расположены по берегам озерных котловин. В материальной культуре отразились влияния разных культурных традиций, появление мигрантов с различных территорий Восточной и Средней Европы. Нами установлено, что это один из первых регионов в лесной зоне, в котором глиняная посуда появляется около седьмого тысячелетия до н.э. Навыки керамического производства распространяются в мезолитической среде не только в результате культурных контактов, но и как следствие проникновения небольших групп населения на данную территорию из более южных регионов. Дальнейшее развитие керамического производства связано как с местными культурными традициями, так и с культурными традициями соседних регионов. Это проявляется в форме и орнаментации глиняных сосудов. Использование исторического подхода в комплексе с естественнонаучными методами в изучении древних керамических изделий позволяет реконструировать бытовые, культурно-экономические, социальные условия жизни древнего населения.

Для исследования были отобраны более 40 образцов керамических фрагментов из наиболее ранних неолитических стоянок, возраст которых 7000-5000 лет до н.э. На основании исследований минерального, химического составов и петрографического анализа керамических фрагментов были выявлены некоторые особенности технологии изготовления древней керамики.

Образцы керамики были исследованы в петрографических шлифах под микроскопом. В шлифах был определен минеральный состав керамического теста и отошителя. Особенности минерального состава

керамических фрагментов уточнялись методом инфракрасной спектроскопии. Микроструктурные характеристики и характер минеральных включений позволили предположить технологические приемы изготовления изделий. Минеральный состав теста и отощителя, способы обработки поверхности дали возможность разделить керамические фрагменты на несколько групп.

Химический состав керамических фрагментов определялся с помощью рентгено-спектрального флуоресцентного анализа. Полученные данные были обработаны методом математической статистики, который также позволяет разделить всю представленную выборку образцов на группы.

Таким образом, представляется возможным на основании петрографического анализа, минерального и химического составов керамических фрагментов выделить несколько групп керамики, которые отличаются по характеру сырья, по технологическим приемам изготовления и которые по своим типологическим признакам могут быть отнесены к различным культурно-хронологическим периодам. Наиболее ранняя керамика на территории Двинско-Ловатского междуречья представлена керамикой алевритового состава. Это тонкостенная, неорнаментированная посуда с внешней и иногда с внутренней стороны ангобирована тонким слоем глины, нанесенным методом полива. По химическому составу керамика характеризуется обогащением кремнеземом и пониженными содержаниями глинозема, окислами железа, окислами кальция и органической составляющей. В качестве сырья для изготовления использовался озерный алеврит с высоким содержанием кварца. Наиболее поздняя группа керамических изделий рассматриваемого хронологического периода отличается не только по типологическим признакам и технологии изготовления, но и по химическому составу. Образцы керамики представлены фрагментами толстостенных сосудов, поверхности которых были обработаны зубчатым штампом. Следы «расчесов» фиксируются как на внутренней, так и на внешней стороне. Керамика состоит из глины, в качестве отощителя был использован мелкозернистый песок и шамот. Шамот, в данном случае, представляет собой включения, предварительно отмученной и высушенной, глины. Мелкозернистый песок имеет кварц-полевошпатовый состав. Поверхность сосудов была ангобирована отмученной глиной, методом полива. Данный тип керамики обогащен глиноземом, окислами железа, окислами кальция, органикой. Можно выделить самостоятельную группу керамических изделий, занимающих промежуточную позицию между этими двумя группами, как по типологическим признакам, так и по технологическим приемам изготовления и минеральному и химическому составу.

Полученные данные показывают, что керамическое производство имело существенные отличия в рамках данного хронологического периода.

Особенности состава керамического теста и отощителя дают возможность достаточно точно идентифицировать керамический материал различных хронологических этапов раннего неолита на поселениях Двинско-Ловатского междуречья.

Исследования выполнены при поддержке фонда INTAS, проект № 03-51-4261

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА Теллуридов Висмута БОЛОТИСТОГО РУДОПРОЯВЛЕНИЯ (ЗАПАДНЫЙ СИХОТЭ-АЛИНЬ)

Лотина А.А.

Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток,
anylotina@hotmail.com

Минералы висмута и теллура характерны для многих золоторудных месторождений Урала (Кочкарское, Натальевское), Забайкалья (Дарасун, Средне-Голготайское, Березняковское), Северо-Востока (Эргелях, Лево-Дыбинское, Тугучак, Неннели, Басагуньинское, Аркачан). Подобная минерализация известна в Австралии (Тимбара, Калгури), Канаде (Омай, Даблин Галч, Ред-Монтбрей), США (Шотгун, Форт-Нокс, Крипл-Крик), Испании (Ортоса), Румынии (Нагиаг), Узбекистане (Кочбулак, Бургунда, Мосриф).

На Сихотэ-Алине это месторождения и рудопроявления Криничное, Аскольд и Путятинское (Южный Сихотэ-Алинь) и Болотистое (Западный Сихотэ-Алинь).

Рудопроявление Болотистое, на котором были изучены теллуриды и сульфотеллуриды висмута, локализовано в Сихотэ-Алинском орогенном поясе на западном фланге Центрального Сихотэ-Алинского разлома. Оно расположено в зоне небольших интрузий габбро-диоритов позднемелового-палеогенового возраста, которые прорывают толщи нижнемеловых песчаников. Оруденение представлено серией кварцевых и турмалин-кварцевых (иногда с сульфидами) прожилков, сосредоточенных преимущественно в мел-палеогеновом массиве, который слагают габбро, габбро-диориты и кварцевые диориты. Для этих прожилков характерно наличие висмутовых минералов, наблюдающихся в тесном сростании с золотом [1, 2].

Вследствие того, что теллуриды тесно связаны с золотом по времени образования и по месту нахождения, а также являются основными минералами главной продуктивной ассоциации, они были изучены более детально. Характеристика минералов этой группы была приведена на основе материалов, собранных в ходе полевых исследований геологического отряда ДВГИ в 2002 г. на рудопроявлении Болотистом.

В кварцевых прожилках висмутовые минералы образуют вкрапленно-гнездовые выделения. Преимущественное развитие среди висмутовых минералов имеет теллуоровисмутит и тетрадимит, редко в виде включений в них отмечается самородный висмут и висмутин [1].

Сульфотеллуриды висмута обладают сходными диагностическими свойствами и определение их весьма затруднительно. Это потребовало применения рентгеноструктурного и микрорентгеноспектрального анализов.

Теллуровисмутит из россыпи образует крупные пластинки и листоватые агрегаты, которые часто наблюдаются в самородном золоте с размером зерен до 1 см. Визуально цвет у теллуровисмутита серовато-стальной, блеск металлический. При изучении его с помощью сканирующего микроскопа Leo-430 была отмечена четкая спайность и листоватость агрегатов. В кварцевых прожилках теллуровисмутит отмечается совместно с золотом, форма его выделений вкрапленная. При изучении его под микроскопом видно, что он образует удлиненные таблитчатые зерна с хорошо проявленной продольной спайностью. Цвет теллуровисмутита в аншлифах белый с кремовым оттенком при высокой отражательной способности. Обычно он наблюдается в сростании с тетрадимитом, висмутином, золотом и иногда сечется тонкими прожилками последнего. Размеры выделений теллуровисмутита в коренных рудах колеблется от 0,12 мм до 0,3 мм. В россыпях размеры его достигают до 2 см. По нему развиваются вторичные висмут-теллуровые минералы в виде кайм замещения размером от 0,024 до 0,072 мм. Химический состав теллуровисмутита изучен на микрозонде (JXA-5A и JXA-8100) и результаты анализа удовлетворительно пересчитываются на формулу $(\text{Bi}_{1.95} \text{Pb}_{0.08})_{2.03} (\text{Te}_{2.94} \text{Se}_{0.03})_{2.97}$.

Висмутин также как тетрадимит и теллуровисмутит имеет вкрапленную форму выделений в кварцевых прожилках, где он встречается в микроскопически малых количествах. Размер его выделений колеблется в пределах долей миллиметра. Под микроскопом висмутин белый, похож на галенит, но по сравнению с ним имеет очень слабый желтый оттенок. Для него характерны аллотриоморфные формы зерен. Он отмечается в сростании с тетрадимитом и теллуровисмутитом.

Тетрадимит в россыпи иногда наблюдается в виде "сажистых" порошковатых рубашек вокруг золотинок. В кварцевых прожилках он образует вкрапленные выделения и скопления. Под микроскопом видно, что он имеет таблитчатую удлиненную форму и зеленовато-кремовый цвет. Он отмечается как в сростании с теллуровисмутитом и висмутином, так и с золотом. Иногда он образует каемки вокруг теллуровисмутита. Химический состав тетрадимита тоже изучен на микрозонде и результаты анализа удовлетворительно пересчитываются на формулы: $\text{Bi}_{2.07} \text{Te}_{1.90} \text{S}_{1.03}$; $\text{Bi}_{2.05} \text{Te}_{2.03} \text{S}_{0.9}$; $\text{Bi}_{2.04} (\text{Te}_{1.92} \text{Se}_{0.02})_{1.94} \text{S}_{1.01}$.

Как известно, тетрадимит встречается преимущественно на высоко- и среднетемпературных золоторудных месторождениях в кварцевых жилах с турмалином и арсенопиритом. Среди спутников для него характерен теллуровисмутит. В совместных сростаниях тетрадимит структурно подчинен теллуровисмутиту. Как описывалось

выше, теллуrowисмутит иногда обрастает тетрадимитом; это предположительно происходит при привносе серы.

В связи с тем, что тетрадимит зачастую находится в сростках с золотом, установлено, что присутствие его в кварцевых прожилках рудопроявления Болотистого является показателем высокой золотоносности последних.

1. *Иванов В.В., Замбржицкий А.И., Молчанова Г.Б., Лотина А.А., Нарнов Г.А., Афанасьева Т.Б.* Особенности минералогии золото-висмут-теллуrowого оруденения Сихотэ-Алиня // Современные проблемы металлогении. Ташкент, 2002. С. 176-178.

2. *Степаненко В.М., Замбржицкий А.И., Буряк В.А.* Новый (Болотистый) золотоносный узел в Западно-Сихотэ-Алинском поясе – показатель развития молодого (эоценового) плутоногенного золотого оруденения россыпеобразующей формации в этом поясе // Генезис месторождений золота и методы добычи благородных металлов: Благовещенск, 2001. С. 145.

СИСТЕМА ЭЛЕКТРОННЫХ ПУБЛИКАЦИЙ РОССИЙСКОГО МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА: НОВЫЙ ИНТЕРАКТИВНЫЙ НАУЧНЫЙ РЕСУРС

Морозов М.В.

Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет),
morozov@spmi.ru

Существует два основных типа научных публикаций:

1) «детальные» публикации результатов исследований – реферируемые статьи и научные монографии, публикуемые и распространяемые силами как правило крупных издательств, главным (количественно) образом – в виде периодических изданий;

2) «быстрые» публикации – короткие сообщения и тезисы докладов, публикуемые в материалах научных конференций.

Необходимость в публикациях обоих типов очевидна. Однако, в то время как распространение материалов научных журналов в научной среде, благодаря многолетнему опыту, доведено практически до совершенства (подписка, библиотеки, реферативные журналы, а в последнее время – цифровые базы данных, в т.ч. открытые через Интернет), то «быстрые» публикации малого размера, которые должны обеспечивать наиболее оперативное распространение новых научных данных, в силу организационного характера конференций распространяются главным образом, среди узкого круга участников и авторов конференций.

Следует отметить, что, хотя «быстрые» публикации не признаются в качестве статей в реферируемых журналах и поэтому имеют малый вес для формирования научного имиджа ученого – как для присуждения научных степеней и званий, так и при участии в конкурсах грантов, но, тем не менее, они:

а) являются официальными научными публикациями, если публикуются в печати, т.е. могут быть оперативно включены в список опубликованных работ;

б) могут обеспечить научное первенство, поскольку гарантируют быстрый анонс результатов научного исследования (первопубликация);

в) могут обеспечить быстрый поиск научного партнера, т.к. их распространение не тормозится ограничениями, которые могут накладывать коммерческие научные издательства на свою продукцию;

г) могут быть с минимальными затратами размещены в полнотекстовых электронных базах данных, т.к. имеют малый объем и зачастую не содержат специальных графических символов, иллюстраций и таблиц (т.е. относятся к категории «plain text»).

Естественный недостаток «быстрых» публикаций – нахождение в неупорядоченных «бумажных» изданиях, отсутствие единой системы издания, разрозненность усилий независимых оргкомитетов, что выливается в недостаток средств для издания материалов большим тиражом и создания системы электронного распространения материалов.

В рамках работ по созданию веб-сайта Российского минералогического общества (РМО) www.minsoc.ru [1] в качестве одного из компонентов сайта создана электронная система регистрации и публикации материалов научных конференций. Существование системы обеспечивает наличие ежегодных конференций РМО, к которым относятся съезды и годовые собрания РМО, а также Федоровские сессии, организуемые совместно с Санкт-Петербургским государственным горным институтом (техническим университетом).

Система обеспечивает пополнение нескольких баз данных БД, автоматически формируемых при регистрации авторами заявок на доклады. Среди них:

1) БД **участников конференции** – т.е. лиц, непосредственно приславших тезисы, многие из которых приняли в конференции очное участие;

2) БД **докладов** – сгруппированный по научным секциям конференции список докладов, в котором название доклада сопровождается справочной информацией (авторы, аннотация доклада и т.п.), а также полнотекстовой версией тезисов в формате PDF;

3) БД **авторов** – алфавитный перечень всех авторов, связанный по фамилии со списком докладов каждого автора.

БД докладов и БД авторов являются открытыми базами данных, т.е. едиными для ВСЕХ конференций, организуемых через сайт www.minsoc.ru. Таким образом создана единая навигационная система, позволяющая отслеживать публикации каждого автора за период с 2006 года независимо от места проведения конкретной конференции и получать полнотекстовую информацию о его трудах. Все материалы являются опционально двуязычными, т.е. могут быть представлены только в русском, только в английском и в двуязычном варианте.

Таким образом, созданный ресурс представляет собой единую систему электронных публикаций РМО по минералогии и сопредельным наукам. Система расположена на независимой платформе, т.к. является собственностью РМО, но не отдельного университета или института, т.о. доступ к ней на равных основаниях могут иметь оргкомитеты всех конференций. **Управление конференций через сайт MINSOC.RU может осуществляться непосредственно ученым секретарем, вне зависимости от его географического положения и полностью самостоятельно.**

Для облегчения цитирования и поиска материалов, опубликованных в системе, введено присвоение каждому научному докладу цифрового

уникального идентификатора (Russian Mineralogical Society Digital Publication Identifier - RMS DPI), который является необходимым и достаточным указателем публикации, таким образом достигнута независимость доклада от физического адреса публикации в интернете. На основе RMS DPI может формироваться библиографическая ссылка единого образца, обеспечивающая однозначное цитирование и поиск материалов.

Помимо материалов, представленных на конференциях, система электронных публикаций РМО может включать в себя базу **электронных препринтов**, которые принимаются независимо от проведения конференций и обеспечивают наиболее быструю публикацию материалов.

Работа частично поддержана грантами МК-2882.2005.5 (Президент РФ), РНП.2.2.2.3.1303, РНП.2.2.2.3.9682 (Рособразование), 02.444.11.7272 (Роснаука), Y1-G-15-01 (CRDF).

1. *Морозов М.В.* WWW.MINSOC.RU - новая платформа для объединения минералогических наук России // Фёдоровская сессия-2006, Тезисы докладов. Код RMS DPI 2006-1-70-0

WWW.MINSOC.RU – НОВАЯ ПЛАТФОРМА ДЛЯ ОБЪЕДИНЕНИЯ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ НАУК РОССИИ

Морозов М.В.

Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет),
morozov@spmi.ru

Геолого-минералогические исследования в России в силу естественных причин распределены по обширной территории страны между многими исследовательскими центрами. Они интенсивно развиваются, как правило, в точках соприкосновения с другими естественными и гуманитарными науками, причем роль мультидисциплинарных исследований растет в последние десятилетия. Подобная «открытость» системы геолого-минералогических наук усиливается в настоящее время вследствие растущего «информационного шума» (рост числа источников информации) и разобщенности научных центров в условиях кадрового и материального кризиса. В результате научная информация распространяется часто неэффективно, координация исследований и построение новых профессиональных связей затруднены (особенно для молодых ученых), ограничивается связь с международной научной средой, и в ближайшей перспективе все названные проблемы будут только усиливаться.

Активной части научного сообщества очевидна необходимость создания эффективной информационной среды, причем эффективность определяется величиной рабочих затрат. Нужно отметить, что Российское минералогическое общество (РМО) идеально подходит для решения подобной задачи, т.к. в свое время (1817) оно было создано именно с целями информационного объединения специалистов и организации их связи с внешним миром. Можно резюмировать, что после двухсот лет существования РМО вернулось к своим исходным задачам.

Информационная научная среда может функционально выступать как:

- 1) среда обмена оперативной (текущей) научной информацией;
- 2) депозитарий результатов научных исследований («быстрых публикаций» – тезисы и препринты, «детальных публикаций» – научные статьи и «обзорных публикаций» – библиографические сведения);
- 3) организационная среда для координации научной активности (т.е. организации конференций, школ и т.п.).

Подобные задачи наиболее эффективно решаются сегодня в формате интерактивного веб-сайта, всеми необходимыми функциями которого обладает созданный в феврале 2006 г. веб-сайт РМО www.minsoc.ru. Сайт РМО обеспечивает все три базовых информационных сервиса (дальнейшая нумерация соответствует перечисленным задачам).

1) **Международная новостная система по минералогии и сопредельным областям знания.** Система новостей является двуязычной (автономные ленты на русском и английском языках) и предусматривает размещение информации, относящейся как к собственно научной деятельности, так и к образованию, производственной и общественно-популяризаторской сферам. Система открыта для пополнения всеми зарегистрированными пользователями сайта (в т.ч. не являющимися членами РМО). Доставка новостей пассивная (он-лайн) и активная (рассылка подписчикам по электронной почте).

2) **Базы данных научных публикаций,** обеспечиваемые сайтом включают:

- текущую библиографическую БД журнала «Записки РМО», которая при соответствующем правовом оформлении может быть полнотекстовой (в настоящий момент в БД размещается оглавление журнала);
- систему полнотекстовых БД тезисов докладов научных конференций, формирующую единую открытую базу «быстрых» научных публикаций (подробнее описана в [1]);
- единую библиографическую БД (каталог) по минералогии и сопредельным наукам, создаваемую на основе каталога Библиотеки РМО (находится в разработке).

Содержание новых выпусков журнала «Записки РМО» и обновления каталога новых изданий по минералогии и сопредельным наукам доступны также по электронной почте (независимые списки рассылки).

3) **Система управления материалами научных конференций.** Система может быть поставлена "под ключ" любым организаторам конференции в области геолого-минералогических наук. Все материалы конференций, организованных с использованием системы, автоматически пополняют единую полнотекстовую БД тезисов докладов научных конференций [1].

Рассматриваются другие перспективные возможности, открывающиеся при развитии сайта РМО. В частности, на сайте РМО могут быть размещены материалы научных проектов и анонсы оригинальных исследований, проводимых членами РМО. Изучается актуальность создания на базе сайта дополнительных баз данных (диссертации, дипломные работы, научные проекты).

Работа частично поддержана грантами МК-2882.2005.5 (Президент РФ), РНП.2.2.2.3.1303, РНП.2.2.2.3.9682 (Рособразование), 02.444.11.7272 (Роснаука), Y1-G-15-01 (CRDF).

Автор благодарит сотрудников фирмы «ITdesign» (Санкт-Петербург) А.В. Горбатенкова и Н.В. Гук за творческую помощь в разработке концепции сайта www.minsoc.ru.

1. *Морозов М.В.* Система электронных публикаций Российского минералогического общества: новый интерактивный научный ресурс // Фёдоровская сессия-2006, Тезисы докладов. Код RMS DPI 2006-1-69-0

CsNa₃[(UO₂)₄O₄Mo₂O₈] И Cs₂Na₈[(UO₂)₈O₈(Mo₅O₂₀)] – НОВЫЕ МОЛИБДАТЫ ШЕСТИВАЛЕНТНОГО УРАНА

Назарчук Е.В.¹, Кривовичев С.В.¹, Денмайер В.²

¹Санкт-Петербургский государственный университет,
e_nazarchuk@mail.rum, skrivovi@mail.ru;

²Кильский Университет Христиана Альбрехта, Киль, Германия,
wd@min.uni-kiel.de

В настоящее время известно более 100 молибдатов шестивалентного урана. Повышенный интерес к проблеме изучения вторичных уран-содержащих фаз обусловлен, в первую очередь, проблемой безопасного захоронения ОЯТ. Моделирование процессов, происходящих в зонах окисления уран-молибденовых месторождений или в могильниках ОЯТ, позволяет изучить не только структуры образующихся фаз, но и границы фазовой устойчивости, температуры плавления и т.д. Исследователи идут как по пути изучения минералов, так и их синтетических аналогов. Изотопы Cs, образующие в процессе распада ОЯТ, являются достаточно стабильными и всегда присутствуют в ОЯТ. На сегодня известно несколько цезиевых молибдатов уранила [1,2]. Исследования в системе Na₂O-Cs₂O-MoO₃-UO₂ привели к синтезу двух цезиево-натриевых уранил молибдатов: CsNa₃[(UO₂)₄O₄Mo₂O₈] (I) и Cs₂Na₈[(UO₂)₈O₈(Mo₅O₂₀)] (II). Вещества получены методом твердофазного синтеза при 950 °С в платиновом тигле. Фаза (I) кристаллизуется в триклинной сингонии, *P*-1, $a = 6.4655(13)$, $b = 6.9057(10)$, $c = 11.381(2)$ Å, $\alpha = 84.325(10)$, $\beta = 77.906(9)$, $\gamma = 80.230(9)$ °, $V = 488.60(15)$ Å³. Структура решена прямыми методами и уточнена до $R_1 = 0.062$ ($wR_2 = 0.16$) для 2969 рефлексов с $|F_{hkl}| \geq 4\sigma |F_{hkl}|$. Окончательная модель включала координаты и анизотропные тепловые параметры для всех атомов. Фаза (II) кристаллизуется в ромбической сингонии, *Ibam*, $a = 6.8460(2)$, $b = 23.3855(7)$, $c = 12.3373(3)$ Å, $V = 1975.17(10)$ Å³. Структура решена прямыми методами и уточнена до $R_1 = 0.048$ ($wR_2 = 0.12$) для 2120 рефлексов с $|F_{hkl}| \geq 4\sigma |F_{hkl}|$. Окончательная модель включала координаты и анизотропные тепловые параметры для всех атомов.

В структурах фаз атомы U образуют прочные линейные уранильные группировки UO₂²⁺, координированные в экваториальной плоскости пятью атомами кислорода с образованием пентагональной бипирамиды. В структуре фазы (I) молибден имеет пентагональную координацию, а в структуре фазы (II) тетраэдрическую и октаэдрическую. Кристаллическая структура фазы (I) содержит слои состава [(UO₂)₂O₂(MoO₅)]. Между слоями располагаются атомы натрия и цезия (рис. 1). Атомы цезия

сегрегируются между молибдатными комплексами, а натрия - между уранильными.

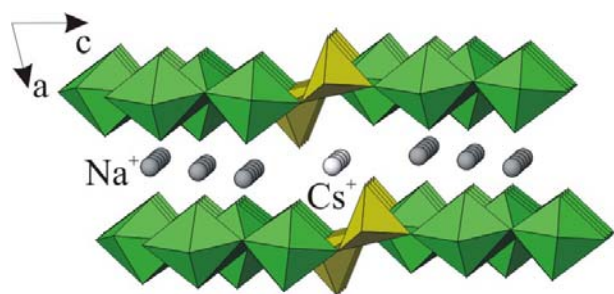


Рис. 1. Проекция ac кристаллической структуры $CsNa_3[(UO_2)_4O_4Mo_2O_8]$.

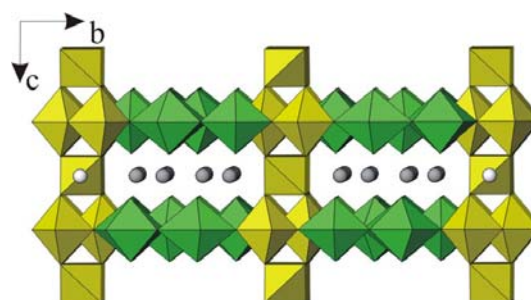


Рис. 2. Проекция bc кристаллической структуры $Cs_2Na_8[(UO_2)_8O_8(Mo_5O_{20})]$.

Кристаллическая структура фазы (II) представляет собой каркас, построенный при объединении пентагональных бипирамид UO_7 и полиэдров молибдена (рис. 2). В каркасе выделяется несколько систем каналов, заселенных атомами цезия и натрия. Как и структуре (I), конформация каркаса позволяет атомам цезия располагаться между молибдатными группами, а атомам натрия между уранильными полиэдрами. Каркас можно рассмотреть как систему слоев состава $[(UO_2)_2O_2(MoO_5)]$, сшитых тетраэдрами MoO_4 . Выделенные слои топологически эквивалентны слоям, описанным в структурах U_2MoO_8 [3], $CsNa_3[(UO_2)_4O_4Mo_2O_8]$ и $Ag_{10}[(UO_2)_8O_8(Mo_5O_{20})]$ [4].

Сравнение параметров элементарных ячеек фаз с описанной топологией слоев, показывает, что наиболее близкими фазами являются U_2MoO_8 и $Cs_2Na_8[(UO_2)_8O_8(Mo_5O_{20})]$. В кристаллических структурах обеих фаз слои расположены в плоскости ab . Параметры элементарной ячейки a , b и c равны 6.734, 23.24 и 11.115 Å; 6.8460, 23.3855 и 12.3373(3) Å для U_2MoO_8 и $Cs_2Na_8[(UO_2)_8O_8(Mo_5O_{20})]$, соответственно. Таким образом, в плоскости слоя метрика решетки фаз очень близка. Различия в значении параметра c обусловлены способом объединения слоев между собой. Так в структуре U_2MoO_8 слои объединяются по вершинам октаэдров MoO_6 , а в структуре $Cs_2Na_8[(UO_2)_8O_8(Mo_5O_{20})]$ между этими октаэдрами располагается тетраэдр MoO_4 , за счет которого и происходит объединение слоев в каркас.

Работа выполнена при поддержке грантов DAAD, РФФИ (06-05-04000-ННИО_а; 06-05-97000-р_спб_а) и программы «Развитие научного потенциала высшей школы» (РНП 2.1.1.3077).

1. S. V. Krivovichev & P. C. Burns. Crystal chemistry of uranyl molybdates. VI. New uranyl molybdate units in the structures of $Cs_4[(UO_2)_3O(MoO_4)_2(MoO_5)]$ and $Cs_6[(UO_2)(MoO_4)_4]$ // Can. Mineral. V. 40. 2002. P. 201-209.

2. S. V. Krivovichev, C. L. Cahill & P. C. Burns. Synthesis and crystal structures of two topologically related modifications of $Cs_2[(UO_2)_2(MoO_4)_3]$ // Inor. Chem. V. 41. 2002. P. 34-39.

3. *В. Н. Серезжин, Л. М. Ковба, В. К. Трунов.* Кристаллическая структура U_2MoO_8
// Кристаллография. Т. 18. 1973. С. 514-517
4. *S. V. Krivovichev & P. C. Burns.* Crystal chemistry of uranyl molybdates. X. The
crystal structure of $Ag_{10}[(UO_2)_8O_8(Mo_5O_{20})]$ // Can. Mineral. V. 41. 2003. P. 1455-1462.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА БЛАГОРОДНОМЕТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ КЛИМОВСКОЙ ПЛОЩАДИ (БЕЛОМОРСКАЯ ЗОНА СЕВЕРНОЙ КАРЕЛИИ)

Савичева О.А.

Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет)

Карело-Кольский регион является одним из ведущих минерально – сырьевых районов России. Актуальной проблемой региона являются поиски месторождений благородных металлов – золота и платиноидов. Поисковые работы ведутся многими организациями, в том числе крупной горно-металлургической компанией «Норильский никель».

В последнее время особое внимание обращается на области свекофеннской активизации, где наложенные на более древние породы метаморфические и гидротермально-метасоматические процессы привели к образованию месторождений полезных ископаемых. В пределах Беломорской зоны северной Карелии эти процессы привели к формированию не только месторождений пегматитов, но и проявлений рудной минерализации. Благодаря работам ВСЕГЕИ, ГСФ «Минерал» и других организаций выделен новый перспективный тип благороднометальной минерализации, связанный с околопегматитовыми метасоматитами [1].

Объектами исследований являлись коренные породы из пегматитовых полей Климовской площади и рыхлые отложения Керетьского участка поисковых геохимических и геофизических работ масштаба 1:25000 в пределах Климовской площади.

Использованы данные по 96 пробам пород из областей локализации пегматитовых тел и околопегматитовых метасоматитов, которые были проанализированы приближенно-количественным эмиссионным спектральным анализом на 33 элемента и атомно-абсорбционным методом на золото, платину и палладий. Для исследования геохимических ассоциаций была использована факторная модель с варимаксным вращением осей. Семь главных факторов отражают более 65% изменчивости данных.

Фактор 1 отражает изменчивость составов пород, а остальные факторы связаны с проявлениями минерализации различных типов.

Фактор 2 характеризуется высокими нагрузками халькофильных элементов: Pb, Zn, Cd, отчасти Ag. Эта ассоциация, связана с галенит-сфалерит минерализацией, проявленной в прожилковых зонах пегматитовых тел. По фактору 5 обособляется Cu-Ni-Co ассоциация, которая, по данным Ахмедова А.М., Крупеника В.А. из ВСЕГЕИ и других

исследователей [1], связана с пирротин-пентландит-халькопиритовой минерализацией.

Фактор 4 (ассоциация Pd и Pt) отражает присутствие в метасоматитах платинометальной минерализации. Фактор 7 демонстрирует тесную связь золота с висмутом и серебром, что позволяет предполагать присутствие золотоносной минерализации, где золото ассоциирует с теллуридами висмута, самородным висмутом, фрейбергитом, гесситом и др., что характерно для многих золоторудных объектов Северного Приладожья (Алатту) и Финляндии (Осикомяки и др.) [2]. Это согласуется с установленными исследованиями ВСЕГЕИ наличием двух перспективных типов благороднометальной минерализации:

1) согласно залегающие и протяженные горизонты рудоносных метасоматитов существенно хлоритового состава, развивающихся по амфиболитам. Они вмещают сульфиды (халькопирит, пирит, пирротин, реже другие) и имеют существенно палладиевую с платиной специализацию. Для них характерны арсениды и теллуриды палладия и платины;

2) секущие зоны окварцевания и карбонатизации, которые представляют собой метасоматиты березитовой формации (березиты, листвениты) с висмут-серебряно-золотой минерализацией.

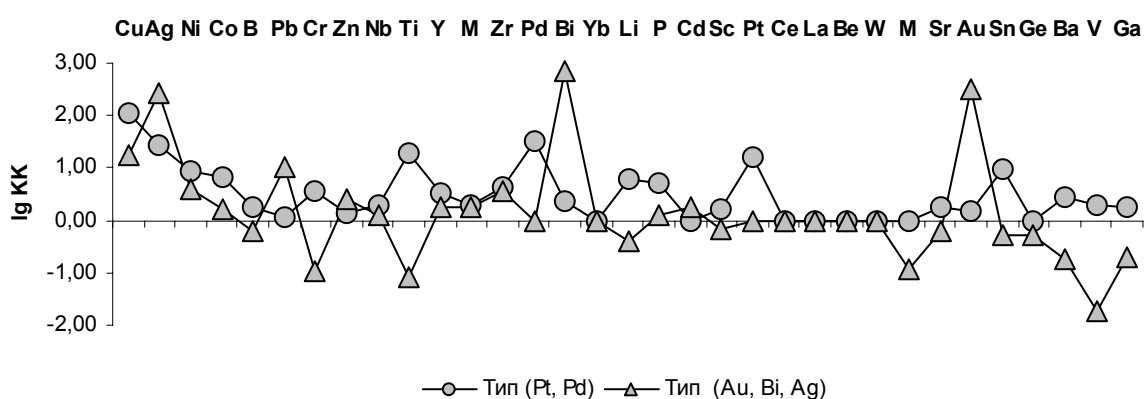


Рис. 1. Геохимические спектры благороднометальной минерализации Климовской площади

Предполагается, что на пересечении зон этих двух типов могут быть встречены участки обогащения благороднометальной минерализацией – «рудные столбы», имеющие промышленные параметры.

Остальные факторы связаны с проявлениями в пегматитах и околопегматитовых зонах редкометальной и редкоземельной минерализации.

По аномальным значениям рассмотренных факторов были выделены пробы с минерализацией разных типов (рис.1). По коэффициентам концентрации элементов были построены геохимические спектры этих типов минерализации (в виде логарифмов коэффициентов концентрации

элементов по отношению к местному фону, в качестве которого были взяты средние содержания элементов во вмещающих породах).

На Керетьском участке было исследовано 420 проб сверхтонкой фракции рыхлых отложений, проанализированных на 22 элемента количественными методами (ICP-AES) и (ICP-MS). С помощью программы SURFER построены карты содержаний элементов. Выявлены ореолы рассеяния Au, Ag, Bi, Cu, а также Pd, Pt, Ni, Co, которые пространственно сближены, но смещены относительно друг друга. Это еще раз доказывает наличие двух типов минерализации (околопегматитовых метасоматитов с платиноидной минерализацией и секущих зон прокварцевания с висмут-серебряно-золотой минерализацией). В результате комплексной обработки данных по главным элементам, которые являются индикаторами благороднометальной минерализации, выделены полиэлементные вторичные ореолы и локальные зоны, в пределах которых можно ожидать обнаружения минерализованных тел с золотом и платиноидами.

Исследования выполнены в рамках гранта CRDF (ST-015-02).

1. *Ахмедов А.М., Шевченко С.С., Симонов О.Н., Стехин А.И., Олешкевич О.И., Крупеник В.К., Вороняева Л.В.* Новые типы проявлений комплексной благороднометальной минерализации в зеленокаменных поясах позднего архея Карело-Кольского региона//Геология и геодинамика архея: Тезисы докл. I Российской конференции по проблемам геологии и геодинамики докембрия. С-Пб, 2005, С. 34-38.

2. *Kontoniemi O., Johanson B., Kojonen K., Pakkanen L.* Ore Mineralogy of the Osikonmaki Gold Deposit, Rantasalmi, Southeastern Finland. Bull. Geol. Surv. Finland. 1991. Special Paper 12. P. 81-86

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ЛЕНИНГРАДИТА $\text{PbCu}_3(\text{VO}_4)_2\text{Cl}_2$

*Сийдра О.И.¹, Кривовичев С.В.¹, Армбрюстер Т.², Филатов С.К.¹,
Пеков И.В.³*

¹Санкт-Петербургский государственный университет,
siidra@mail.ru, skrivovi@mail.ru, filatov@crystal.pu.ru;

²Laboratorium fuer chemische und mineralogische Kristallographie, Universitat Bern,
Switzerland, thomas.armbruster@krist.unibe.ch;

³Московский государственный университет, igorpekov@mtu-net.ru

Ленинградит является редким хлоридом меди и свинца, описанным впервые из fumarol Большого трещинного Толбачинского извержения (БТТИ, Камчатский полуостров, Россия) [1]. Минерал встречается в виде удлиненных кристаллов размерами менее 0.3 мм. Ленинградит ассоциирует с англезитом, гематитом, ламмеритом $\text{Cu}_3[(\text{As},\text{P})\text{O}_4]_2$ и толбачитом [2]. Минерал был назван в честь города Ленинграда (прежде и ныне Санкт-Петербург), где открыто уже более 30 новых минералов БТТИ. Целью данной работы являлось определение кристаллической структуры ленинградита.

Массив интенсивностей дифракционных максимумов был получен на дифрактометре Bruker SMART 1K CCD. Кристаллографические параметры минерала следующие: пространственная группа *Ibam*, $a = 9.005(7)$, $b = 11.046(9)$, $c = 9.349(7)$ Å, $V = 929.9(13)$ Å³, $Z = 4$. Структура уточнена до $R_I = 0.047$ по 1235 независимым рефлексам.

Структура ленинградита содержит один симметрично – независимый атом свинца, координированный четырьмя атомами кислорода и четырьмя атомами хлора. Координация катиона Pb^{2+} является симметричной, что не типично для оксохлоридов свинца [3,4].

Атомы $\text{Cu}(1)$ и $\text{Cu}(2)$ координируются четырьмя анионами O^{2-} , расположенными в вершинах плоских квадратов и двумя апикальными анионами Cl^- . Таким образом формируются вытянутые октаэдры $[\text{CuO}_4\text{Cl}_2]$. Подобная координация является типичной для смешанно-лигандных полиэдров Cu^{2+} и ранее наблюдалась также в аллохалькоселите и георгбокиите [5,6]. Октаэдрическая координация $[\text{CuO}_4\text{Cl}_2]$ искажена вследствие эффекта Яна-Теллера.

В структуре присутствует также один симметрично независимый катион V^{5+} , который координируется четырьмя атомами кислорода, образуя тетраэдры VO_4 , характерные для структур ванадатов.

Структура ленинградита может быть описана в терминах фундаментальных цепочек, состоящих из квадратов Cu^{2+}O_4 и V^{5+}O_4 тетраэдров. Цепочки параллельны оси c и их можно подразделить на два

типа (рис. 1). Первый тип, С', формируется квадратами $\text{Cu}(1)\text{O}_4$, тогда как второй, С'', состоит из квадратов $\text{Cu}(2)\text{O}_4$. Объединяясь через ванадатные группы, цепочки С' и С'' образуют трехмерный Cu-V каркас. В больших полостях каркаса располагаются катионы Pb^{2+} и Cl^- анионы.

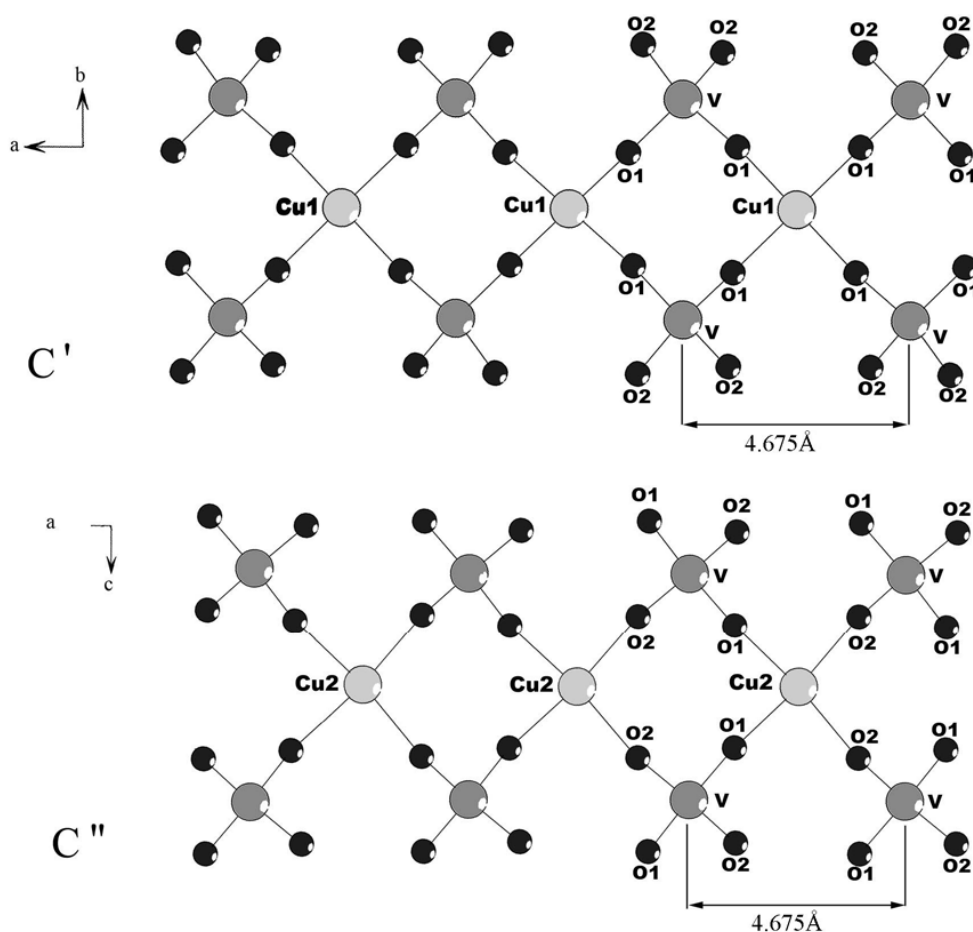


Рис.1. Два различных типа (обозначенных, как С' и С'') цепочек состоящих из тетраэдров VO_4 и квадратов CuO_4 в кристаллической структуре ленинградита.

Таким образом, ленинградит представляет собой пример эксгалационного минерала, структура, которого основана на трехмерном металлооксидном каркасе с каналами, занятыми изолированными хлоридными группами (в данном случае – PbCl_4). Подобным образом устроена структура аллохалькоселита $\text{Cu}^+\text{Cu}^{2+}_5\text{PbO}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_5$, которая состоит из пористых металлооксидных слоев с полостями, занятыми $[\text{Cu}^+\text{Cl}_2]$ [5]. Такой принцип организации структуры («гость-хозяин») для некоторых эксгалационных минералов может являться результатом их образования из вулканических газов.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (06-05-04000-ННИО_а) и «Развитие научного потенциала высшей школы» (РНП 2.1.1.3077).

1. Семенова Т.Ф., Ананьев В.В. Ленинградит $\text{PbCu}_3(\text{VO}_4)_2\text{Cl}_2$ – новый минерал вулканических эксгальций // Доклады АН СССР. 1990. Т. 310. С. 1434-1437.
2. Вергасова Л.П., Филатов С.К. Новый минерал толбачит CuCl_2 // Доклады АН СССР. 1983. Т. 270. С. 415-417.
3. Krivovichev S.V., Burns, P.C. Crystal chemistry of lead oxide chlorides. I. Crystal structures of synthetic mendipite, $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$, and synthetic damaraite, $\text{Pb}_3\text{O}_2(\text{OH})\text{Cl}$ // Eur. J. Mineral. 2001. Vol. 13. P. 801-809.
4. Krivovichev S.V., Burns, P.C. Crystal chemistry of lead oxide chlorides. II. Crystal structure of $\text{Pb}_7\text{O}_4(\text{OH})_4\text{Cl}_2$ // Eur. J. Mineral. 2002. Vol. 14. P. 135-140.
5. Krivovichev S.V., Filatov S.K., Burns P.C. & Vergasova, L.P. The crystal structure of allochalcocelite, $\text{Cu}^+\text{Cu}^{2+}_5\text{PbO}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_5$, a mineral with well-defined Cu^+ and Cu^{2+} positions.// Can. Mineral. 2006. in press.
6. Krivovichev S.V., Shuvalov R.R., Semenova T.F., Filatov S.K. Crystal chemistry of inorganic compounds based on chains of oxocentered tetrahedra. III. The crystal structure of georgbokiite // Z. Kristallogr. 1999. Vol. 214. P. 135-138.

QUANTITATIVE RIETVELD PHASE ANALYSIS OF SMECTITES USING A SINGLE LAYER APPROACH

Ufer K.¹, Kleeberg R.², Bergmann J.³

¹ Institut fuer Sicherheitsforschung und Reaktortechnik, FZ Jülich, Germany;

² TU Bergakademie Freiberg, Germany;

³ TU Dresden, Germany.

The quantification of clay minerals is a frequent task in geosciences, engineering and oil industry. Among the XRD techniques, the Rietveld method is widely accepted to be a suitable tool for quantitative phase analysis (QPA). Very precise results can be obtained for materials containing well ordered phases like cement clinker, ceramics and some types of rock samples. Because the Rietveld method uses discrete Bragg peaks, it is apparently unable to calculate diffraction patterns of strongly disordered layer structures. The smectite group represents an excellent example of extreme disorder in layer stacking, the so-called turbostratic disorder. For such materials, the sharp hkl spots in reciprocal space smear to continuous hk rods in c^* direction. A possible way to approximate these rods by series of spots (Fig. 1) is the construction of a cell that is elongated in c^* , filled only by one layer at the bottom [1].

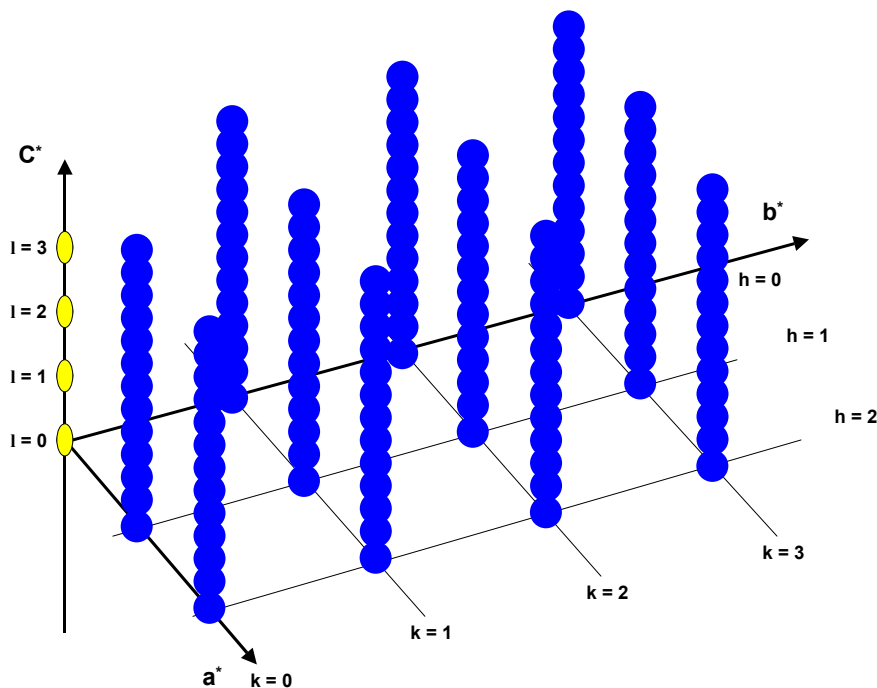


Fig. 1: Approximation of the reciprocal lattice rods by series of discrete spots.

This approach results in hkl reflection series with unusual high l that sum up the well-known asymmetric hk bands of turbostratically disordered materials (Fig. 2). The resulting unrealistic $00l$ series must be sorted for “true” reflections (with $l = n$ times the elongation factor) to reproduce the rational basal series. Additional line broadening parameters have to be introduced for the $00l$ to correctly approximate the thickness of the stacks as well as for the hkl to approximate the diameter of the hk rods.

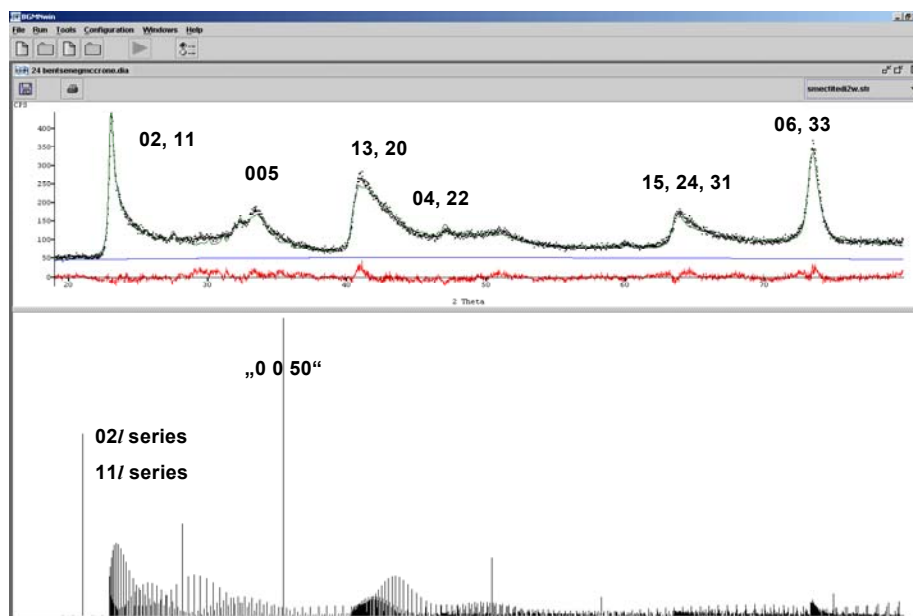


Fig. 2: BGMN Rietveld plot and calculated peak positions of a montmorillonite, showing the calculation of the hk bands by peak series.

Scale factors must be corrected for the partial filling of the cell. Such formulations can be done with the help of the structure interpreter language in the BGMN Rietveld program [2]. We used the atomic positions of Tsipursky & Drits [3] for the dioctahedral 2:1 layers and a cation-water complex in the interlayer space in a ten times elongated cell to calculate the diffraction pattern of montmorillonite. In a first trial, the mean chemical composition was taken from chemical analysis of a $< 0.2 \mu\text{m}$ fraction of a white bentonite. The powder pattern of this material could be modeled very well. In order to check the reliability of this approach for QPA, mixtures of montmorillonite, kaolinite, illite and quartz have been prepared. Standard powder patterns were collected and analyzed. Lattice parameters for all phases, some occupation factors, complicated hkl dependent broadening of the kaolinite, preferred orientation parameters as well as a 5th degree background polynomial, sample displacement and zero point parameters, all together 56 to 73 parameters, were refined automatically without any user intervention. The results are encouraging: All concentrations could be reproduced to not more than ± 3 wt-% difference from the correct values (Fig. 3).

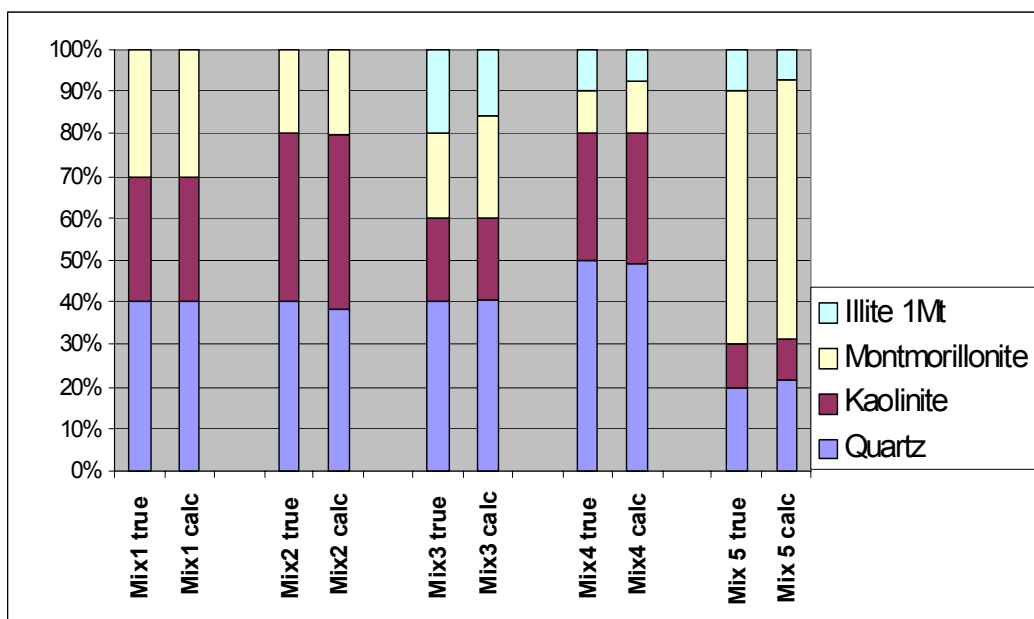


Fig. 3: Comparison of the results of Rietveld quantification of artificial mixtures of clay minerals.

We obtained only moderate complementary deviations of the montmorillonite and illite concentrations from their actual values, possibly caused by the insufficient description of the disordering features of the illite component. The calculation time required for a single cycle is in the magnitude of a few seconds. Routine powder patterns of real sedimentary samples, containing up to 10 detectable minerals, could be analyzed by refining of 87 parameters in about 10 minutes using a 2 GHz personal computer. In further work, the model will be adapted to trioctahedral smectites. Additionally, the chance to refine reliable occupation factors of the octahedral and of the interlayer positions will be checked out.

1. Ufer, K., Roth, G., Kleeberg, R., Stanjek, H., Dohrmann, R. & Bergmann, J. Description of X-ray powder pattern of turbostratically disordered layer structures with a Rietveld compatible approach // *Z. Kristallogr.* 219, 2004, pp. 519-527.

2. Bergmann, J., Friedel, P., Kleeberg, R. BGMN - a new fundamental parameters based Rietveld program for laboratory X-ray sources, its use in quantitative analysis and structure investigations // *Commission of Powder Diffraction, International Union of Crystallography CPD Newsl.* 20, 1998, pp. 5-8.

3. Tsipurski, S.I. & Drits, V.A. The distribution of octahedral cations in the 2:1 layers of dioctahedral smectites by oblique-texture electron diffraction // *Clay Minerals* 19, 1984, pp. 177-193.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Азимов П.Я.	53	Каретников И.А.	78
Акимов В.В.	4	Кафтанатий А.Б.	7
Алексеев В.И.	111	Кидяров Б.И.	81, 134
Андерсон Ю.Е.	179	Ковалевский В.В.	84
Армбрюстер Т.	204	Ковдря М.Е.	137
Асхабов А.М.	58	Козлова С.Г.	108
Атучин В.В.	134	Колесникова Е.В.	146
Бабич Ю.В.	114	Корсков Р.В.	21
Бадмаев Ц.В.	117	Котельникова Е.Н.	78
Баженов А.Г.	120	Котова О.Б.	139
Баннова И.И.	137	Кривовичев С.В. ...	132, 141, 181, 198, 204
Барц Р.	64	Крючкова Л.Ю.	64, 87, 102
Белогуб Е.В.	148	Кузнецова Л.Г.	123
Богуш И.А.	7	Кузьмина Е.В.	144
Борисов С.В.	91	Кузьмина М.А.	129
Бочаров С.Н.	61	Кульков А.М.	89
Бронзова Ю.М.	123	Кулькова М.А.	186
Брызгалов А.Н.	10	Липко С.В.	4
Бубнова Р.С.	179	Лотина А.А.	189
Бурцев А.А.	7	Магарилл С.А.	91
Войтеховский Ю.Л.	13	Мазуркевич А.Н.	186
Вунсдрегт К.	64	Макаров М.С.	13
Гайдамако И.М.	70	Миронов А.Б.	120
Галиулин Р.В.	165	Морозов М.В.	24, 146, 192, 195
Герасимов И.Н.	4	Моченова Н.Н.	73
Гилле П.	64	Мусатов В.В.	10
Глазов А.И.	24, 169	Муфтахов В. А.	120
Гликин А.Э.	61, 64, 87, 102	Мясоедов Б.Ф.	181
Гойло Э.А.	126, 148, 151, 157	Назарчук Е.В.	198
Голованова О.А.	67, 99, 129	Неронский Г.И.	29
Грунский О.С.	117	Палажченко В.И.	26, 29
Гульбин Ю.Л.	70	Панин А.Г.	18
Гуржий В.В.	181	Пеков И.В.	204
Гуров В.В.	105	Первухина Н.В.	91
Давыдов А.В.	105, 108	Петров Д.А.	32
Денисов А.В.	117	Платонова Н.В.	78, 94
Депмайер В.	198	Плоткина Ю.В.	102
Димитрова О.В.	73	Поваренных М.Ю.	35
Доливо-Добровольский В.В.	184	Подберезская Н.В.	97
Евзикова Н.З.	75, 171	Попов В.А.	38
Егорова А.А.	146	Пунин Ю.О.	117
Ельников В.Ю.	129	Рождественская И.В.	123, 129, 137
Заморянская М.В.	146	Россева Е.В.	99
Золотарёв А.А.	123	Савичева О.А.	201
Золотарев А.А. мл.	132	Селятицкий А.Ю.	41
Зорина М.Л.	99, 129	Сергеев Д.С.	148
Иванов Б.Г.	16	Сийдра О.И.	204
Иванов М.А.	18	Синай М.Ю.	87
Каева Е.С.	16	Смирнова Н.Л.	44

Сорокина Е.А.	70	Ширяев А.А.	87
Степенщиков Д.Г.	13	Шнайдер Ю.	64
Стецик О.В.	18	Шпаченко А.К.	173
Струженкова Е.А.	151	Штарк Р.	64
Тананаев И.Г.	181	Юшкин Н.П.	3
Таратин Н.В.	102	Яковенчук В.Н.	132
Толкачев М.Д.	87, 146	Bergmann, J.	207
Фейгельсон Б.Н.	114	Dinnebier, P.	179
Филатов С.К.	78, 179, 204	Heide, G.	159
Франк-Каменецкая О.В.	99, 123, 129, 154	Jackson, R.A.	159
Хабибулина Т.С.	47	Kempe, U.	162
Хайде К.	172	Kleeberg, R.	207
Цветков Е.Г.	105, 108	Stephens, P.	179
Чередник М.В.	157	Ufer, K.	207
Шакин С.С.	50	Valerio, M.E.G.	159

ОГЛАВЛЕНИЕ

Морфологический анализ кристаллов и минеральных агрегатов.....	3
Кристаллогенезис в природных и искусственных системах.....	53
Структурный типоморфизм и спектроскопия минералов.....	111
История науки.....	165
Открытая секция	179
Авторский указатель.....	210



160 ЛЕТ КОМПАНИИ "КАРЛ ЦЕЙСС"



Сегодня сложно найти человека, который бы не слышал про «оптику Карла Цейсса». Это словосочетание давно стало синонимом высокого качества, надежности, а значит, доверия к продукции. Но мало кто знает, что история компании «Карл Цейсс» насчитывает уже 160 лет.

В 1846 году немецкий механик Карл Цейсс (1816-1888) в Йене впервые в мире приступил к реализации своей идеи – создания технологической цепочки по производству микроскопов: от индивидуального производства микроскопов со случайным качеством изображения к «серийному» выпуску микроскопов с точно рассчитанными параметрами и высоким качеством изображения. Первые модели имели идентичные штативы, но оптические детали были еще индивидуально-подобранными.

Основная идея – физико-математическое обоснование образования изображения; точный математический расчет взаимного расположения оптических и механических деталей для обеспечения параметров и качества; создание оптических сред и, в первую очередь, стекла, разного по своим физико-химическим свойствам, обеспечивающие расчетное качество изображения; создание технологического оборудования для изготовления как оптических, так и механических деталей.

В 1857 году уже появился первый усовершенствованный микроскоп, оснащенный окуляром и объективом «Stativ 1».

В разные годы на фирму Карл Цейсс пришли и стали создавать теоретическую основу и технологию серийного производства микроскопов физик и математик Эрнст Аббе (1840-1905), химик-стекольщик Отто Шотт (1851-1935), физик Август Келер (1866-1948).

С 1866 года известный физик Эрнст Аббе, сотрудник Карла Цейсса, становится совладельцем фирмы. 1872 год вошел в историю микроскопостроения, как год создания теоретической основы образования изображения в микроскопе.

Именно Эрнсту Аббе принадлежит основная идея создания Фонда Карл Цейсс, как юридической и экономической структуры производства. В конце XIX века на заводах Цейсс впервые для рабочих были введены социальные пакеты (восьмичасовой рабочий день; выходной день, отпуска и т.д.). Заведенный Эрнстом Аббе порядок, связанный с использованием 6-10% прибыли на развитие новых технологий до сих пор является двигателем прогресса в современном мире микроскопии. Именно это позволило фирме занять ведущее положение в мире среди оптико-механических предприятий. И сегодня основные цели и задачи Фонда –

это обеспечение экономической стабильности предприятий, стимулирование развития науки и техники, поддержание традиций в прецизионной (высокоточной) технике, оптике и технологии стекольного производства.

Эрнст Аббе в 1903 году инициировал открытие оптической мастерской и магазина по продаже оптики, в т.ч. и микроскопов, в России в Санкт-Петербурге.

После 1945 года технология Цейсс распространилась по всему миру, а сама фирма распалась на две части: западная фирма Opton (г. Оберкохен, ФРГ) и восточное народное предприятие Carl Zeiss, Jena (г. Йена, ГДР).

Продукция фирмы по-прежнему оставалась на высоком технологическом уровне. Кто не знает бинокли, телескопы, очки или микроскопы марки ZEISS?

В конце 80-х годов XX века именно эта фирма разработала стандарты качества серии ISO 9000 для микроскопов.

К 2006 году компания стала одним из мировых лидеров в производстве высококачественной оптической продукции. На сегодняшний день диапазон предлагаемого ассортимента охватывает изделия от очковой оптики до высокоточной микроскопии и контрольно-измерительной техники. Приборы и оборудование "Карл Цейсс" применяются в таких областях, как офтальмология, микрохирургия, а также используются в процессе медико-биологических исследований, в материаловедении, в т.ч. геологоразведке и горнодобывающей промышленности; как в практической, так и научно-исследовательской микроскопии.

Традиционное качество поляризационной оптики Цейсс соответствует международному стандарту качества ISO 8576 «Микроскопы. Система координат в поляризационной световой микроскопии», разработанный компанией Карл Цейсс.

В XXI век компания вошла с новыми микроскопами. К ним относятся исследовательские и универсальные микроскопы проходящего и отраженного света серии *Axiolmager Am1/M1m/D1m/Z1m* для обычных, люминесцентных и поляризационных исследований, пришедшие на смену хорошо известным микроскопам Axioskop 2 и Axioplan 2 imager. Микроскопы базируются на новом расчете **IC²S-оптики**, обеспечивающей высокий контраст и разрешение за счет расчета осветительной системы, свободной от хроматической разности увеличения.

Лабораторные поляризационные микроскопы проходящего и отраженного света *Axioskop 40 Pol*, обеспечивают качественное наблюдение всеми методами поляризационной микроскопии (коноскопия, ортоскопия) с различными компенсаторами и с большим набором поляризационных объективов проходящего и отраженного света. В данной модели обеспечивается возможность наблюдения в отраженном свете по методу светлого/темного поля, а также исследование с помощью

рельефного контраста – дифференциально - интерференционного контраста (ДИК).

Стереоскопические микроскопы Stemi 2000/2000C гарантируют высокий контраст и разрешение, при наблюдении в глубину, а также цветопередачу объемных предметов. Панкратическая (плавная) смена увеличения позволяет, без дополнительной перефокусировки, переходить от малого увеличения к большому, от большего поля к меньшему. Универсальная стойка обеспечивает поворот оптической головки и вынос ее порядка 60 см.

Компьютерные программы Axiovision совместно с цифровой камерой AxioCam обеспечивают качественное документирование и анализ изображения.

Лазерный сканирующий микроскоп *LSM Pascal 5* позволяет наблюдать и анализировать поверхность в отраженном свете в 3-х мерном пространстве.

Девиз современной компании Карл Цейсс "*We make it visible*" ("Мы делаем это видимым").

ООО Карл Цейсс: 107005, **Москва**, Денисовский пер., 26 (☎ 495-933-51-67); 191104, **Санкт-Петербург**, ул. Жуковского, 3(☎ 812-272-13-51); 630055, **Новосибирск**, ул. М. Джалиля, 11 , оф. 730 (☎ 383-339-70-71); Украина, 04050, **Киев**, ул. Герцена, 10 (☎ +38-044-581-29-00); Узбекистан, 700000, **Ташкент**, квартал Ц-1, 32/1а (☎ + 998-71-36-76-69); Казахстан, 480008, **Алматы**, ул. Шевченко, 146, оф.1 (☎ + 7-3272-709-806)



ООО “Выставочная фирма Мир Камня”

Россия, Санкт-Петербург,
Васильевский остров, Большой пр., д.83
ДК им. С. М. Кирова, офис 335

Тел./факс: (812) 327-42-75 , 327-42-76
E-mail: info@gemworld.ru <http://www.gemworld.ru>
Для корреспонденции: 191028, Санкт-Петербург,
а/я 49

Выставочное объединение “Мир камня” проводит в Санкт-Петербурге ювелирно-минералогические выставки-ярмарки с апреля 1992 года.

Все организаторы “Мира камня” - профессиональные геологи, поэтому им хотелось бы видеть на выставках-ярмарках больше разнообразных коллекционных минералов. Коллекционирование - это не только сохранение уникальных минеральных образований, но и широкая дорога в мир знаний и общения с близкими по духу людьми.

«Мир камня» - единственное в стране выставочное коммерческое объединение, которое проводит просветительную работу по геологии. Один из наших проектов - «Взгляд в будущее» - связан с просветительской работой среди детей и подростков. Постоянно действующая познавательная программа «ГЕО-ШОУ» создана для любознательных детей и взрослых на базе Выставочного объединения «Мир камня» усилиями сотрудников ВСЕГЕИ, преподавателей и студентов Университета и Горного института. Увлекательно о серьезном – девиз программы. Происхождение планеты Земля и жизни на ней, разнообразие минералов, горных пород, свойства минералов и методы их изучения, использование природных материалов человеком, памятники природы – вот темы, освещаемые нашей программой.

Сотрудники Всесоюзного геологического института, Санкт-Петербургского университета и Горного института знакомят посетителей со всеми стадиями существования минералов от природных форм, до невероятных метаморфоз, которые происходят, когда с камнем работает настоящий художник. На Геологическом Шоу можно поработать на промывке золотого песка, увидеть в микроскоп, всё, что видит минералог, попробовать отколоть кусок породы геологическим молотком, подержать в руках каменные орудия доисторического человека, послушать рассказы

бывалых рудознатцев. На последней выставке в апреле 2006 года посетители впервые смогли увидеть «скрытое свечение камня» на стенде, демонстрирующем люминесценцию минералов (организованном кафедрой минералогии, кристаллографии и петрографии Горного Института).

Насыщенная информацией программа выставки позволяет привлечь посетителей, интересующихся естественными науками, готовых к активному восприятию знаний. Для многих горожан выставки «Мир Камня» это не только возможность приобретения оригинальных украшений и изделий из натуральных камней, но и возможность познакомиться с многообразием минералов и горных пород.

В рамках научно-просветительских программ на выставках «Мир камня» мы готовы претворить в жизнь Ваши самые смелые проекты.

Контактный тел / факс (812) 327-42-76; тел. 327-42-75

E-mail: info@gemworld.ru
<http://www.gemworld.ru>