



**ВОПРОСЫ  
ГЕОХИМИИ,  
МИНЕРАЛОГИИ,  
ПЕТРОЛОГИИ  
И РУДООБРА-  
ЗОВАНИЯ**

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР  
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И ФИЗИКИ МИНЕРАЛОВ

550.4+549+552.11+553.2

ВОПРОСЫ ГЕОХИМИИ,  
МИНЕРАЛОГИИ, ПЕТРОЛОГИИ  
И РУДООБРАЗОВАНИЯ

887

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКОВА ДУМКА»  
КИЕВ-1974



В сборнике помещены статьи о распределении и распространении элементов в водах, донных отложениях, магматических и метаморфических породах различных регионов. Приведены материалы о структурных особенностях минералов с применением резонансных методов и термо-э.д.с. и новые данные об условиях равновесия минералов и изоморфизма, исследованы гидротермальные причины образования кремнеземов.

Описаны условия образования осадочных, магматических, метасоматических и метаморфических пород. Изложены новые методы определения химических элементов, физических свойств минералов и пород, математические методы для решения проблемы идентификации геологических объектов. Описано новое экспериментальное оборудование для синтеза минералов при высоких параметрах. Некоторые статьи посвящены новой проблеме автоматизации экспериментов.

Ответственный редактор  
академик АН УССР Н.П.Семеновко

Редакция информационных изданий

В 0292 -639  
M221(04)-73

© Институт геохимии и физики минералов АН УССР, 1973 г.

ИЗОТОПНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОЛОГИИ  
ЧЕРНОГО МОРЯГ. Н. Бондаренко, Н. Н. Ковалюх,  
И. Ф. Доронин

Одним из основных вопросов гидрологии Черного моря является оценка интенсивности вертикального водообмена во всей толще вод. Данные температурных измерений, определения плотности, солености, содержания кислорода свидетельствуют о том, что перемешивание вод Черного моря происходит на всех глубинах. Однако надежных экспериментальных данных, численно определяющих скорость вертикальной циркуляции по всем глубинам моря, пока нет.

Современные представления о структуре вод Черного моря заключаются в том, что три слоя водных масс отделены друг от друга двумя переходными зонами. Верхняя водная масса имеет три модификации: летнюю, зимнюю и мелководную. Последняя может быть выделена в самостоятельную водную массу, определяющуюся от верхней фронтальной области, идущей от поверхности почти вертикально вниз [1].

Верхняя черноморская водная масса охватывает слой толщиной 60–80 м, нижняя граница его совпадает с поверхностью минимальной температуры воды в холодном промежуточном слое. В центральной части Черного моря эта поверхность залегает на глубине 60–70 м и на 100–125 м на периферии. В этом слое обмен вод происходит в результате зимней вертикальной циркуляции, сползания вод с береговых участков и летней молекулярной и турбулентной температуропроводности.

Зональная трансформация в Черном море имеет два вида. Климатические различия между восточной и западной частями моря в зимний период приводят к значительному изменению характеристик формирующейся в западной части моря зимней модификации верхней черноморской водной массы по мере ее продвижения с запада на восток.

Первоначально она представляет собой однородный слой толщиной 50-75 м с температурой воды 6-7<sup>0</sup>С и соленостью 18,3-18,5%.

Второй вид зональной трансформации осуществляется весь год в районе северо-западного мелководья.

Верхней границей промежуточной черноморской водной массы является слой постоянных больших градиентов плотности, нижняя граница которого находится на глубине 800-1000 м. Промежуточный слой водной массы характеризуется медленным горизонтальным перемещением вод, уменьшением уже на горизонтах 125-150 м количества растворенного кислорода до нуля, появлением на этих же глубинах сероводорода, количество которого с глубиной возрастает. Промежуточная водная масса не испытывает зональной трансформации. Сезонная трансформация в какой-то степени затрагивает глубины до 200-300 м.

Глубинная черноморская водная масса располагается в слое от 1000 м до дна. Здесь наблюдается придонная конвекция, которая, осуществляясь непрерывно, значительно влияет на формирование температуры придонных вод: на больших глубинах Черного моря преобладает циклическое перемещение вод. Горизонтальная скорость этого движения убывает с глубиной. Вертикальные градиенты скорости в придонном слое, по-видимому, незначительны.

Одним из методов, позволяющих дать количественную оценку скорости вертикальной конвекции, является определение удельной активности  $C^{14}$ , который образуется в основном в верхних слоях атмосферы [2]. Ядерно-физические свойства  $C^{14}$  приемлемы для хронологии вертикальной конвекции в морских и океанических водах, которая характеризуется сотнями и тысячами лет. Возраст глубинных вод Черного моря достигает трех тысяч лет [3,4].

Средняя концентрация органического углерода в воде Черного моря почти вдвое превышает концентрацию его в водах Атлантического океана, хотя ежегодная продукция фитопланктона в расчете на  $1 \text{ м}^2$  в этих бассейнах одинакова [5].

Органический углерод приносится в Черное море также гумусами терригенного происхождения. Содержание углерода с глубиной убывает, за исключением слоя около 200 м, где наблюдается некоторое увеличение его концентрации.

Соотношение между ионами в черноморской воде несколько отли-

чается от океанической воды. В ней по сравнению с океаном несколько повышено относительное содержание Са, Mg и  $\text{HCO}_3^-$ , т.е. главных компонентов речного стока [6]. С глубиной наблюдается накопление  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ .

Во время 21-го рейса нис "Михаил Ломоносов" отобраны пробы черноморской воды с различных глубин для определения удельной активности  $\text{C}^{14}$  /таблица/. Каждая проба представлена 200 л морской воды. Вода из батометра фильтровалась в цельнометаллическую емкость, подкислялась серной кислотой для перевода бикар-

Распределение  $\text{C}^{14}$  в водах Черного моря

Номер станции	Горизонт	Удельная активность расп./мин	Возраст, лет
I627	0	-	-
I627	500	17,80	280
I627	1000	17,90	260
I627	1500	9,35	2720
I627	2000	9,27	2830
I629	0	-	-
I629	1000	14,70	930
I629	1500	12,90	1600
I630	0	22,50	-
I630	1500	8,70	3070
I632	0	21,56	-
I632	1000	13,70	800
I635	0	22,70	-
I635	500	17,10	380
I635	2000	9,00	2910
I636	0	22,20	-

бонатов в  $\text{CO}_2$  и барбогировалась азотом [7]. Выделенный углекислый газ поглощался гидроксидом стронция. Для предотвращения попадания атмосферной углекислоты или углерода морских взвесей применялись специальные меры.

Поскольку содержание радиоуглерода измерялось сцинтилляционным методом, углерод переводили в бензол, для чего карбонат стронция разлагают при действии серной кислоты. Выделившийся углекислый газ при нагревании взаимодействовал с металлическим литием образуя его карбид. Последний разлагали водой. Тримеризацию ацетилена проводили на силикагеле, активированном в газовой фазе мелкодисперсной пятиокисью ванадия. Активность радиоуглерода в

пробах измеряли на низкофоновой установке, ообранной по схеме быстрогомедленных совпадений. Установка имела фон 2,15 имп/мин. Количество бензола, синтезированного из  $\text{CO}_2$  морских проб, варьировало от 1,5 до 2 мл. Этот бензол разбавляли мертвым криоскопическим бензолом до 9,6 мл. В качестве эталона использовали бензол, синтезированный из древесины 100-летнего возраста. Эталон бензола объемом 9,6 мл давал счетность без фона 52,9 имп/мин.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что перемешиванию подвержена в основном верхняя водная масса. Возраст промежуточных вод в центральной части Черного моря составляет в среднем 300 лет, глубинных же на порядок выше, что свидетельствует о их консервативности.

#### Л и т е р а т у р а

1. Фишиппов Д.М. Циркуляция и структура вод Черного моря. "Наука", М., 1968.
2. Вальтер А.К. Введение в физику элементарных частиц. Изд-во Харьковского ун-та, 1960.
3. Broecker W.S., Tucek G.S., Olson E.A. Radiocarbon analysis on oceanic  $\text{CO}_2$ . - *Appl. Radiation and Isotopes*, 1959, vol.7.
4. Wooster S.W., Ketchum B.N. Transport and dispersal of radioactive elements in the Sea, ch. 4. National Academy of Sciences, 1957.
5. Скопинцев Б.А. Сборник докладов, подготовленных ко 2-му международному конгрессу. "Наукова думка", К., 1967, с.182.
6. Алейкин О.А. Химия океана. Гидрометеиздат, Л., 1966.
7. Касьянов А.В. - В кн.: Морские гидрофизические исследования, №3/45/, Севастополь, 1969, с.181.

#### ИЗОТОПНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВОД В РАЙОНЕ ЛИОНСКОГО ЗАЛИВА

И.Ф.Доронин, Г.Н.Бондаренко,  
Н.Н.Коввалех

Для исследования режима циркуляции морских и океанических вод, установления зональности вод, их возраста, скорости седиментации и других процессов используются радиоактивные изотопы. Одним из удобных трассеров для исследований является  $\text{C}^{14}$ . Это обусловлено тем, что период полураспада радиоуглерода по порядку величины приближается к продолжительности ряда процессов в мировом океане.

Гидрологический режим Средиземного моря определяется взаимодействием атлантических вод минимальной солености и собственно средиземноморских вод, соленость которых выше. Характер распределения водных масс в различных районах определяется системой течений.

Рассматриваемый район Средиземного моря характеризуется наличием Алжиро-Прованского циклического круговорота, в котором выделяются локальные замкнутые завихрения в Лигурийском море и Лионском заливе. В центральной части циклонических систем в результате дивергенции течений наблюдается поднятие глубинных вод [1].

В Лионском заливе гидрологический режим определяется циклоническим круговоротом вод, в результате которого происходит горизонтальное и вертикальное перераспределение основных гидрологических характеристик /температура, соленость, плотность/. Интенсивные атмосферные процессы, и в частности, мистраль, являются основной причиной динамики гидрологических характеристик в верхнем слое водных масс.

В центральной части исследуемого района Средиземного моря отчетливо прослеживаются три водные массы.

1. Поверхностная водная масса, основная роль в формировании которой принадлежит водам атлантического происхождения, имеет пониженную соленость. В летний период поверхностный слой прогревается до температуры  $25,5^{\circ}\text{C}$  и благодаря интенсивному испарению соленость его достигает  $37,78 - 38,26\%$ . Нижняя граница поверхностной водной массы в исследуемом районе располагалась на глубинах  $75-200$  м, где наблюдался температурный минимум  $12,88-13,22^{\circ}\text{C}$ .

2. Промежуточная водная масса повышенной солености формируется в северных районах моря Леванта. Ядро этих вод располагается на глубинах  $250-510$  м, где достигается максимум солености  $38,49-38,51\%$ . Нижняя граница выражена менее определенно. Ее можно определить как глубину, на которой исчезают вертикальные градиенты температуры и солености. В исследуемом районе нижняя граница промежуточной водной массы находилась на глубине  $700-900$  м.

3. Глубинные воды формируются в результате сильного земного охлаждения поверхностных вод в северных районах Алжиро-Прованского бассейна и перемешивания их с более солеными промежуточными водами. Эта водная масса обладает почти постоянными значениями со-

лености / 38,41-38,45%. Температура с глубиной уменьшается, достигая минимума /12,9-12,96°/ на 1200-1500 м, затем растет и в придонных слоях достигает /12,94-13,12°/.

Один из способов определения скорости вертикальной циркуляции вод - измерение их возраста методом радиоуглеродного датирования. Этот же метод успешно использовался зарубежными исследователями [2].

В 1969 г. отобраны пробы морской воды в районе Лионского залива. Из них выделили  $CO_2$ , который переводили в бензол [3],  $\beta$  - активность  $C^{14}$  измеряли на низкофоновой сцинтилляционной установке /таблица/.

Распределение  $C^{14}$  по глубине

Номер станции	Глубина, м	Образец, имп/мин	Эталон, имп/мин	Эфф	Удельная активность расп. мин/г	Возраст, лет
I844	0	84,4	52,9	47,8	23,3	-
I844	500	53,7	52,9	47,8	13,8	-
I844	1500	21,8	27,0	24,6	10,3	865
I828	0	69,8	52,9	47,8	17,3	-
I828	200	59,7	52,9	47,8	14,8	-
I828	500	28,1	27,0	24,6	13,5	-
I837	500	71,1	52,9	47,8	17,6	-
I837	1000	31,5	27,0	24,6	15,2	-
I837	2300	23,5	27,0	24,6	11,3	550
I835	200	67,5	52,9	47,8	16,7	-
I835	1000	69,8	52,9	47,8	17,1	-
I835	2400	25,4	27,0	24,6	12,7	190
I824	500	27,2	27,0	24,6	13,1	-
I824	1000	26,8	27,0	24,6	13,9	130
I824	2000	51,3	52,9	47,8	12,7	190
I824	2300	23,7	27,0	24,6	11,4	625

Полученные результаты свидетельствуют о том, что возраст вод, залегающих на глубине более 1500 м, в несколько раз больше возраста выше расположенных вод. Эти данные согласуются с гидрологическими представлениями района Лионского залива. Станции I824 и I837 расположены близко к району подъема вод, поэтому возраст вод здесь выше, чем в примыкающих районах на тех же глубинах. Весь район Лионского залива характеризуется сравнительно высокой ско-

- ростью вертикальной циркуляции. Среднее значение возраста глубинных вод по  $C^{14}$  на тех же горизонтах примерно в 3 раза меньше возраста вод в Черном море [4] и океане [5,6].

#### Л и т е р а т у р а

1. Забурдаев В.И., Иванов А.Ф., Параничев Л.Г. - В кн.: Морские гидрофизические исследования. Севастополь, 1972.
2. Severas J., Vigneaux M. - C.r.Acad. sci. D268, 1969, N I.
3. Scharpenseel H., Pietig F. - Atompraxis, 1970, vol. 16, N 3.
4. Бондаренко Г.Н., Ковалюх Н.Н., Доронин И.Ф. - См. настоящий сборник.
5. Brodie Y.W., Burling R.W. - Nature, 1959, vol. 181, N 4602.
6. Broecker W.S., Tucek C.S., Olson E.A. - Appl. Radiation and Isotopes, 1959, vol. 7.

#### КОСМИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В ЛЕДНИКОВЫХ ВЗВЕСЯХ

Г.Н.Бондаренко, Т.И.Коромысличенко,  
Н.Н.Ковалюх

Высокогорные ледники аккумулируют космическую пыль наряду с атмосферной и индустриальной. Из всей массы космической пыли, выпадающей на Землю /от  $3 \cdot 10^4$  до  $2,4 \cdot 10^2$  т ежегодно/, удается индивидуализировать по морфологическим признакам лишь черные магнитные шарики размером 10-100 мк, доля которых составляет 2-10% [1], поэтому определить степень разбавления космической пыли земным материалом трудно.

Мелкодисперсное космическое вещество можно идентифицировать по содержанию в нем космогенных радиоактивных изотопов, таких, как  $Be^{10}$ ,  $Al^{26}$ ,  $C^{14}$  [2], которые образуются по реакциям скалывания при взаимодействии космических лучей с веществом при движении пыли в космосе. При оценке степени космогенности материала, разбавленного земным, за исходные величины принимают содержание этих изотопов в метеоритах. При этом содержание, например, радиоуглерода в каменных метеоритах [3] в среднем  $63 \pm 10$  расп. /мин./кг. Для железных метеоритов эта величина составляет 1,66-

1,8 расп-ман/кг. Следовательно, определение космогенности по радиоуглероду более приемлемо для силикатной части изучаемого материала. Однако при этих оценках необходимо учитывать неопределенность, обусловленную образованием  $C^{14}$  в верхних слоях атмосферы.

Известны также оценки степени космогенности по химическому составу материала. Наиболее широко используется концентрация никеля. Для доказательства космического происхождения магнитных шариков Гехт и Петаак [4] использовали отношение  $Fe$  к  $Ni$ , а Смола [5], кроме того, отношение  $Ni$  к  $Co$  и  $Ni$  к  $Si$ . При оценке содержания мелкодисперсного космического вещества в земном необходимо учитывать фоновое содержание никеля, а также частичное растворение никельсодержащего космического материала в воде.

По-видимому, возможна оценка степени космогенности изучаемых объектов до концентрации платиноидов, поскольку, например, в основных породах содержание осмия на два порядка ниже его распространенности в метеоритах.

Летом 1971 г. ИГФМ АН УССР совместно с Радиевым институтом им. В. Г. Хлопина АН СССР проводил работы по выделению взвесей и гидролизующихся элементов из талых вод ледника Гарабаши.

Ледник Гарабаши, из талой воды которого проводилось выделение взвесей, стекает с южного склона Эльбруса. Последний расположен в центральной части Большого Кавказа, в геологическом отношении находится в северной части кристаллического Кавказа [6]. Ледник Гарабаши расположен между лавовыми грядами, поднимающимися над поверхностью ледника не более чем на 200 м. Конец ледника висит на уступах лав в виде широко расчлененных лопастей. Ниже ледника Гарабаши распространены породы нижнего палеозоя-протерозоя, метаморфические породы, прорванные палеозойскими интрузиями. Встречаются и лавовые потоки. В геологическом отношении они представлены туфовой пачкой пород.

Схема выделения взвесей и гидролизующихся элементов из талой ледниковой воды представлена на рисунке.

Процесс концентрирования взвесей основан на адсорбции взвешенных частиц, коллоидов и псевдоколлоидов на высокоразвитой поверхности гидроокиси железа. Поступавшая из трещины ледниковая вода подавалась на установку, где при концентрации железа

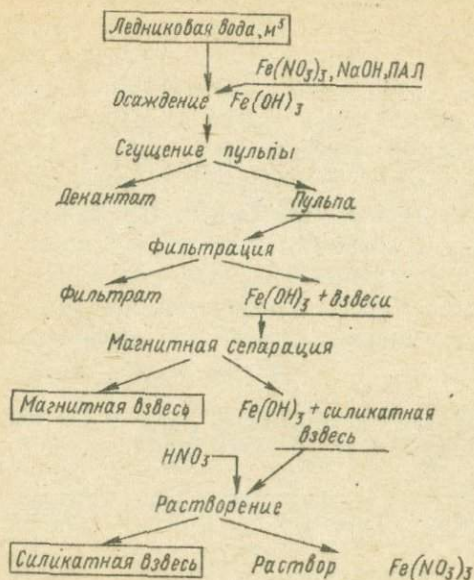


Схема выделения ледниковых взвесей.

приблизительно 20 мг/л, концентрации NaOH до pH = 8,0 + 8,5, полиакриламида – до 2 мг/л и с добавкой NaCl проводилось осаждение в динамических условиях с последующим отстаиванием и декантацией осветленной части или с последующей фильтрацией. Для учета химического и минералогического фона собраны пробы коренных пород и дельвиальных отложений со стоков ледника Гарабаши.

Гидроокись железа, полученную в результате обработки 100 м<sup>3</sup> талой ледниковой воды доставили в институт и дальнейшие операции проводили в лабораторных условиях. Прежде всего пульпа гидроокиси железа подвергалась магнитной сепарации для выделения магнитной части взвеси, для чего сконструирован сепаратор, имеющий следующие характеристики: при отношении Т:Ж, равном 1:10, и скорости 50 мл/мин выделялось приблизительно 70% магнитных частиц. Затем гидроокись железа растворяли в азотной кислоте и путем отстаивания и центрифугирования / с промывкой бидистиллированной водой / выде-

для силикатную часть взвеси с размером частиц более 5-10 мк.

Таким образом, в результате обработки пульпы гидроокиси железа выделено 8,02 г магнитной части взвесей и 860 г силикатной.

В магнитной части взвесей, составляющей меньше 1%, содержание никеля оказалось равным 0,083%. Химический состав образцов туфа /усредненный для трех образцов/, делювия из р.Гарабаши и силикатной части взвеси по содержанию железа, никеля, кобальта, меди и осмия идентичен. Химический состав взвесей, делювия и коренных пород / в процентах/ приведен в таблице. Во взвеси из ледниковой воды обнаружены также магнитные шарики. Шлифы показали, что некоторые из них являются полыми. По морфологическим признакам они аналогичны найденным в полярных льдах и морских отложениях [7,8] .

Образец	Э л е м е н т				
	Fe	Ni	Co	Cu	Os
Туфы		$6,0 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-7}$
Делювий	1,4	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-7}$
Силикатная фракция	1,4	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$
Магнитная фракция	17,1	$8,3 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$

Повышенное содержание осмия и никеля в магнитной части взвеси позволяет оценить долю космического вещества в ледниковых взвесах. Концентрация никеля равна 0,083%. Если вычесть фоновое содержание никеля, то при космической распространенности его, равной 0,135%, степень космогенности ледниковой взвеси составляет примерно 0,05%. Принимая содержание осмия в хондритах, равное  $5,6 \cdot 10^{-5}\%$ , за его среднюю космическую распространенность, находим, что доля космического вещества в выделенной взвеси составляет 0,25%.

Доля космического вещества во взвеси ледника Гарабаши составляет  $0,050 \pm 0,20\%$  по концентрации Ni и  $0,025 \pm 0,010\%$  по концентрации Os.

Приведенные данные получены для взвеси размером не менее 5 - 10 мк. В целом же взвесь может иметь несколько большую степень коогенности.

#### Л и т е р а т у р а

1. Иванов А.В., Флоренский К.П. Интенсивность выпадения мелкодисперсного космического вещества на Землю. - *Геохимия*, 1970, №11.
2. Yohoyama Yiji. Accretion rate of cosmic dust estimated from cosmogenic Al<sup>26</sup> - *Nature*, 1968, vol. 220, N 7.
3. Goel P.S., Konman T.P. Cosmogenic carbon-14 in meteorites and terrestrial age of "Finds" and craters. - *Science*, 1962, vol. 136, N 1.
4. Necht and Patzak. - *Astronaut acta*, 1957, vol. 3.
5. Smalls A.A., Mapper D. and Wood A.Y. - *Geochim. et Cosmochim acta*, 1958.
6. Оледенение Эльбруса. Изд-во МГУ, 1968.
7. Richard A., Reil S. and K. Electron microprobe study of spherules from Atlantic Ocean sediments. - *Geochim. et cosmochim acta*, 1966, vol. 30, N 5.
8. Costain B., Fredriksson K. Analyses of cosmic spherules with an X-ray microanalyser. - *Geochim. et Cosmochim acta*, 1958, vol. 14.

#### ГЕОХИМИЧЕСКИЕ АССОЦИАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ УЛЬТРАОСНОВНЫХ ПОРОД И ИХ МЕТАЛЛО- ГЕНИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ

В.Л.Бочаров, В.Н.Левин

Характер геохимического антагонизма и скорость его реализации в зависимости от физико-химических условий в общих чертах определяет направленность магматической дифференциации, последовательность кристаллизации минеральных парагенезисов и закономерность распределения рудообразующих элементов. В связи с этим корреляционный анализ является основным статистическим методом, используемым для выявления характера взаимоотношений породообразующих и рудообразующих элементов и возможности концентрации последних в породах как многокомпонентных системах.

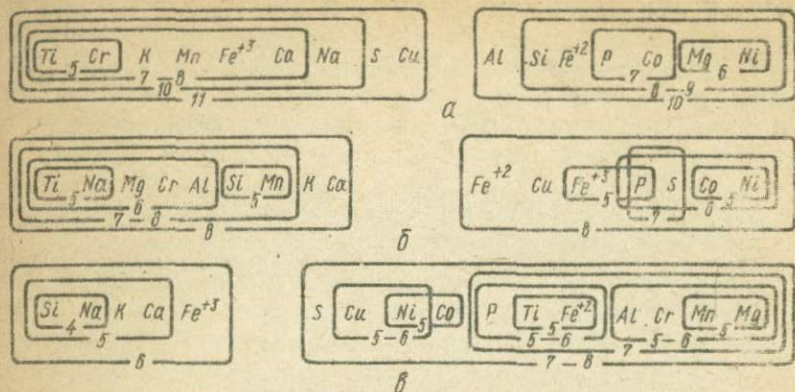
Метод многократной корреляции [1], основанный на анализе корреляционных связей разных порядков, заключается в наиболее полном использовании всей металлогенической информации, заложенной в

химических анализах, — в возможности выявления в пределах каждого конкретного геологического объекта ассоциаций породообразующих и рудообразующих элементов разной степени общности: частные ассоциации, обусловленные связями первого порядка, объединяющие их более общие ассоциации второго порядка, еще более крупные ассоциации третьего порядка и так далее, до выявления наиболее характерных ассоциаций. Внутри ассоциаций взаимоотношения элементов характеризуются степенью положительной корреляционной связи, главной тому порядку, на котором коэффициент корреляции достигает заданного уровня значимости  $/\alpha/$ . Таким образом, наиболее сильные связи характеризуются наименьшим порядковым номером.

Выявленные геохимические ассоциации предопределены физико-химическими свойствами элементов и могут быть близкими к таковым в исходном магматическом расплаве. Состав же расплава, глубина его формирования и геолого-тектоническая позиция являются определяющими в металлогенической специализации конкретных магматических комплексов /формаций/.

Эти положения подтверждаются геохимическими исследованиями ультраосновных пород докембрия Воронежского массива. Для дунит-гарцбургитовой формации /рисунок, а/ характерно присутствие  $Ni$  в составе силикатной ассоциации, где он образует с  $Mg$  максимальную положительную связь. Группа  $Mg-Ni$  положительно коррелируется с  $Fe^{2+}$ ,  $Si$ ,  $Al$ , расположенными по мере ослабления силы связи.  $Cr$ ,  $Ti$ ,  $Fe^{3+}$  образуют самостоятельную группу и резко обособляются от силикатной ассоциации. Состав ассоциаций, а также взаимоотношение элементов внутри их свидетельствуют о поглощении  $Ni$  ранними силикатами  $Mg$  на начальных этапах кристаллизации. Хром же в основной своей массе концентрировался в хромшпинелидах. Отсутствие связи  $Ni$  с  $S$ , а также дефицит последней исключает возможность концентрации сульфидного никеля. Таким образом, возможна концентрация хромитового оруденения и силикатного никеля в основном в корах выветривания.

С ультраосновными породами габбро-норит-гипербазитовой формации связаны все известные на Воронежском массиве месторождения и рудопроявления сульфидного никеля [2]. В никеленосных массивах /рисунок, б/ сульфидная рудообразующая ассоциация четко обособлена от силикатной. В пределах рудообразующей ассоциации максималь-



Геохимические ассоциации элементов ультраосновных пород Воронежского массива /по данным многократной корреляции  $r = 0,017$ : а - дунит-гарцбургитовая формация / $n = 26$ ; б - габбро-норит-гипербазитовая формация /никеленосные массивы,  $n = 26$ ; в - габбро-норит-гипербазитовая формация /безрудные массивы,  $n = 30$ .

ной по силе связью изолируется группа  $Ni-Co$ , минимальной  $-Fe^{2+}-Cu$ . Сера расположена в центре ассоциации, являясь связующим звеном. Такой состав свидетельствует об обособлении сульфидных и силикатных компонентов магмы в процессе кристаллизации расплава. Место же хрома в антагонистической ассоциации указывает на наиболее раннее выделение основной массы хромшпинелидов и относительно слабую зависимость кристаллизации окислов и сульфидов.

В безрудных гипербазитовых массивах нет четкого обособления сульфидной рудообразующей и силикатной ассоциаций /рисунк, в/.  $Ni$  связан с  $Mg$ , но в то время аналогичная по силе связь наблюдается между этим элементом и  $S$ . Исследованием геохимических ассоциаций элементов в ультраосновных породах различной степени рудоносности установлено, что сила связи  $Ni$  с  $S$  и  $Mg$  пропорциональна количеству сульфидов. Это открывает ши-

рокие перспективы применения метода геохимических ассоциаций в качестве надежного поискового критерия на обнаружение скоплений богатых руд.

#### Л и т е р а т у р а

1. Бурков Ю.К. Линейные парагенезисы малых элементов в осадочных золлах как индикаторы седиментогенеза. — В кн.: Физические и химические процессы и фации. "Наука", М., 1968.
2. Чернышов Н.М. Сульфидные медно-никелевые месторождения юго-востока Воронежского кристаллического массива. Изд-во Воронежск.ун-та, 1971.

#### О РУДОЛОКАЛИЗУЮЩЕЙ РОЛИ ДВУХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА НАТРИЕВЫХ МЕТАСОМАТИТОВ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ СВЯЗАННЫХ С НИМИ РУДОПРОЯВЛЕНИЙ УРАНА

В.А.Зинченко, В.П.Иваницкий

Натриевые метасоматиты, с которыми связаны рудопроявления урана, развиты по гранитоидам и гнейсам в зоне региональной разрывной структуры и представлены альбититами, сиенитоподобными десилицированными и слабо щелочными породами. Урановое оруденение размещается в основном в апогранитовых и апогнейсовых альбититах — продуктах наиболее полного метасоматического замещения исходных пород. Из урановых минералов в составе руд установлены уранотитанаты, настуран, уранинит, коффинит и другие минералы, содержащиеся в незначительных количествах. Наиболее распространенными являются уранотитанаты [1]. Прозрачные минералы в рудах представлены альбитом, эгирином, рибекитом, хлоритом, гидрослюдай, эпидотом, карбонатом, кварцем, цирконом /малаконом/ и апатитом. Из непрозрачных минералов присутствуют в основном магнетит, гематит, пирит, халькопирит, галенит. В развитии основных породобразующих и урановых минералов устанавливается две — три генерации [1].

Урановая минерализация является в основном наложенной и незначительной по объему. Она рассеяна в виде мелкой вкрапленности и прожилкообразных скоплений в катаклазированных альбититах и обычно ассоциирует с эгирином, рибекитом, хлоритом и гидробиститом.

Двухвалентное железо восстанавливает переносимый в растворах шестивалентный уран до четырехвалентного, способного к активному минералообразованию, а само при этом переходит в трехвалентную форму [3]. Поэтому отношение  $Fe_2O_3/FeO$  в рудных и безрудных апогранитовых и апогнейсовых альбититах представляет интерес для выяснения рудокализующей роли  $Fe^{2+}$  при формировании в натриевых метасоматитах рудопоявлений урана, поскольку дополнительное количество железа при рудообразовании почти не привносилось.

887  
Определение средних содержаний окиси и закиси железа и их отношения в альбититах показывает, что в безрудных апогнейсовых разностях по пяти пробам отношение  $Fe_2O_3/FeO$  составляет 1, а в рудных апогнейсовых альбититах по семи пробам - 1,7. Для апогранитовых безрудных альбититов это отношение по 12 пробам характеризуется значением 1,7, а для их рудных разностей по 16 пробам - 2,2. Сопоставление абсолютных значений отношения окиси железа к его закиси для безрудных и рудных альбититов позволяет сделать вывод о переходе части двухвалентного железа в трехвалентное, что способствовало восстановлению шестивалентного урана и его минералообразованию.

При микроскопическом изучении распределения урановой минерализации в альбититах установлено, что она наблюдается преимущественно в ассоциации с темноцветными минералами. Последние обычно содержат минералы урана в виде пятен, прожилкообразных скоплений и вкрапленности. Нередко наблюдается замещение темноцветных минералов урановыми, образование уранотитанатами псевдоморфов по эгирину и рибекиту, частое повторение форм их выделения. Это указывает на существенную роль темноцветных минералов в локализации уранового оруденения.

Влияние темноцветных минералов на формирование в ассоциации с ними урановой минерализации обусловлено прежде всего химическим составом эгирина, рибекита и хлорита. Химические анализы образцов фракций этих минералов, выделенных из рудных, слабо оруденевших



безрудных альбититов, показывают, что они различаются по содержанию  $FeO$  и  $Fe_2O_3$  /табл.1/. В монофракциях агирина, рибекита и хлорита, отобранных из безрудных и слабо оруденелых альбититов, отношение  $Fe_2O_3/FeO$  изменяется от 0,4 до 2,1, а в монофракциях этих же минералов из рудных разностей достигает 3,1 - 5,0, так как часть закисного железа в процессе уранового рудообразования перешла в окисную форму.

Для выявления возможных генетических /структурных/ особенностей железа и уточнения отношения  $Fe^{3+}: Fe^{2+}$  для некоторых из перечисленных минералов использован метод ядерного гамма-резонанса /эффект Мессбауэра/.

Исследования проводились на установке электродинамического типа с использованием анализатора АИ-256. Источником служил  $Co^{57}$  в матрице  $Cr$ . Разделение спектров производилось визуально. Изомерные сдвиги приведены к нержавеющей стали.

Параметры исследованных минералов, а также данные по содержанию в них  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , вычисленные на основании графического разделения спектров, приведены в табл.2.

Установлено [6], что железо в рибеките распределяется по трем неэквивалентным структурным октаэдрическим позициям М /1/, М /2/ и М /3/, причем ионы  $Fe^{2+}$  занимают позиции М /1/ и М /3/, а ионы  $Fe^{3+}$  - позицию М /2/. Структурное соотношение между положениями двухвалентного железа определяется выражением М /1/ : М /3/ = 2:1. Исключения составляют случаи значительного упорядочения катионов по структурным позициям. Для ионов  $Fe^{2+}$  в окисленных рибекитах с высоким соотношением  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  существует слабовыраженная тенденция занимать преимущественно позицию М /1/ [5].

Полученный спектр рибекита состоит из трех квадрупольных дублетов с соотношением интенсивностей и параметрами, удовлетворительно согласующимися с ранее полученными данными [6]. Дублет с большими значениями изомерного сдвига и квадрупольного расщепления соответствует поглощению ионов  $Fe^{2+}$  в позиции М /1/. Несколько меньшие значения  $\delta$  и  $\Delta$  характерны для ионов  $Fe^{2+}$  в позиции М /3/. Соотношение между заселенностями позиций М /1/ и М /3/ несколько отклоняется от ожидаемого значения 2:1 в сторону увеличения. В мессбауэровском спектре хлорита выделены два квад-

Таблица I.

Результаты химических анализов монофракций и  
определение в них отношения  $Fe_2O_3/FeO$

Минерал	Порода, из которой отобрана монофракция	Содержание компонентов, %												Сумма	$\frac{Fe_2O_3}{FeO}$
		$SiO_2$	$TiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$FeO$	$MnO$	$MgO$	$CaO$	$Na_2O$	$K_2O$	$H_2O$	П.п.п.		
Эгирин	Апогранитовый альбитит слабо оруденелый	50,73	1,30	3,00	13,09	6,60	0,25	8,14	9,24	5,22	0,10	0,10	1,96	99,73	2,0
"	Апогранитовый альбитит рудный	52,00	0,71	2,68	14,19	2,87	0,08	12,85	3,08	5,90	0,70	0,08	4,90	100,04	5,0
Рибекит	Апогранитовый альбитит слабо оруденелый	53,50	1,45	1,45	13,89	6,60	0,19	11,31	3,22	5,98	0,30	0,06	2,44	110,39	2,1
"	То же	53,55	1,66	0,77	12,71	9,76	0,14	10,10	1,06	6,08	0,40	0,12	3,82	100,20	1,3
"	Апогранитовый альбитит рудный	54,48	1,21	1,13	14,06	4,59	0,14	12,90	0,92	6,40	0,40	0,02	3,58	99,84	3,1
"	Апогнейсовый альбитит рудный	-	-	-	20,26	4,31	-	-	-	-	-	-	-	-	4,7
Хлорит	Апогнейсовый альбитит безрудный	30,45	1,76	19,44	6,34	15,51	0,26	13,57	0,63	0,40	1,60	0,08	9,90	99,94	0,4

Параметры мессбауэровских спектров исследованных  
минералов

Таблица 2

Минерал	$Fe_I^{2+}$				$Fe_{II}^{2+}$				$Fe^{3+}$				$Fe^{3+}/Fe^{2+}$
	$\delta$	$\Delta$	$\Gamma$	%	$\delta$	$\Delta$	$\Gamma$	%	$\delta$	$\Delta$	$\Gamma$	%	
Рибекит	1,25	2,88	0,39	22,7	1,23	2,58	0,39	10,7	0,48	0,49	0,39	66,6	2
Хлорит	1,27	2,75	0,29	57,3	1,22	2,52	0,29	14,3	0,46	0,76	0,5	28,4	0,4
Эгирин	1,08	2,72	0,39	18,9	1,2	2,21	0,39	15,1	0,48	0,43	0,39	66,0	2,0
"	1,05	2,74	0,44	17,2	-	-	-	-	0,48	0,57	0,44	82,8	4,8

Примечание:  $\delta$  - изомерный сдвиг относительно нержавеющей стали, мм/сек;  $\Delta$  - квадратное расщепление, мм/сек;  $\Gamma$  - ширина линии на половине высоты; % - поглощение /интенсивность линии/ ионов Fe в данной структурной позиции по отношению к общему поглощению  $Fe(Fe^{2+} + Fe^{3+})$ .

рупольных дублета, соответствующие поглощению ионов  $Fe^{2+}$ , и один, соответствующий ионам  $Fe^{3+}$ . Параметры спектров характерны для октаэдрического окружения ионов железа и не противоречат данным [7].

Спектр железа в эгирине, выделенном из слабооруденелого апогранитового альбитита, состоит из трех квадрупольных дублетов, два из которых принадлежат структурно-неэквивалентным положениям  $Fe_I^{2+}$  и  $Fe_{II}^{2+}$  и один — положению ионов  $Fe^{3+}$ . Ионы железа находятся в шестерной координации, причем полиэдр вокруг позиции  $Fe_{II}^{2+}$  значительно искажен по отношению к окружению  $Fe_I^{2+}$ .

В спектре эгирина из рудного апогнейсового альбитита выделено одно структурное положение  $Fe_I^{2+}$  и одно положение  $Fe^{3+}$  с несколько большей, чем в предыдущем образце, шириной линии. Рост квадрупольного расщепления для  $Fe^{3+}$  характеризует увеличение степени искажения его координационного полиэдра. Отличие в распределении железа по структурно неэквивалентным позициям, увеличение искажения координационного полиэдра и ширины линии, по-видимому, может быть связано с процессами восстановления урана, с воздействием урансодержащих растворов и ионизирующего излучения.

Отсутствие второго положения  $Fe_{II}^{2+}$  указывает на то, что процесс окисления железа шел в основном за счет этого положения, обладающего, вероятно, меньшей энергией ионизации. Уширение линии и увеличение искажения окружения ионов  $Fe^{3+}$ , по-видимому, можно связать с изменениями в кристаллической структуре эгирина вследствие образования дефектов под влиянием радиационного излучения. Возможность подобных структурных изменений допустима [2].

Таким образом, месбауэровские данные по определению соотношения  $Fe^{3+} / Fe^{2+}$  для всех исследованных образцов согласуются с данными химических анализов, что подтверждает преобладание  $Fe^{3+}$  или  $Fe^{2+}$  в рудных альбититах по сравнению со слабо оруденелыми разностями. В процессе локализации уранового оруденения двухвалентное железо разрушающихся темноцветных минералов первой генерации переходило в трехвалентную форму, способствуя восстановлению шестивалентного урана и его накоплению в ассоциации с темноцветными минералами как первой, так и второй ге-

нерации. Процесс восстановления и накопления урана сопровождался существенными структурными изменениями в темноцветных минералах.

#### Л и т е р а т у р а

1. Гречишников Н.П., Ракович Ф.И., Зинченко В.А., Крамар О.А. - Геол. журн., 1971, т.31, №1.
2. Гюнтер Хопле. К проявлению радиоактивных двориков в биотите. - В кн.: Минералог. сб. Львовск. геол. о-ва, вып. №16, 1962.
3. Тугаринов А.И. - В кн.: Основные черты геохимии урана. Изд-во АН СССР, М., 1963, с.137.
4. Bancroft G.M., Burns R.G., Stone A.J. Applications of the Mössbauer effect to silicate mineralogy II. Iron silicates of unknown and complex crystal structures. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1968, vol.32.
5. Burns R.G., Prentice F.I. Distribution of iron cations in the crocidolite structure. - Amer. Mineral., 1968, vol. 53.
6. Taylor G.L., Ruotsala A.P., Keeling R.O. - Clays and clay minerals, 1968, vol.16, N 5.
7. Ernst W.G. and Wai C.M. Mössbauer, infrared, x-ray and optical study of cation ordering and dehydrogenation in natural and heat-treated sodic amphiboles. - Amer. Mineral, 1970, vol.55, N7-8.

#### МЕДЬ, НИКЕЛЬ И КОБАЛЬТ В ТРАППАХ НОРИЛЬСКОГО РУДНОГО УЗЛА

Н.С. Стеценко, М.Е. Стеценко

Выяснение характера связи сульфидных медно-никелевых месторождений с породами трапповой формации важно при поисках новых месторождений в Норильском районе и оценке перспектив южной части Енисейской никеленосной провинции /Курейско-Северореченский район/, а также других районов с проявлениями траппового магматизма. В связи с этим представляют интерес данные по металлоносности траппов Норильского района для сравнения с менее изученными районами Сибирской платформы и других подобных регионов.

В процессе крупномасштабного геологического картирования площади Норильского рудного узла /1965-1967 гг./ проведено система-

тическое геохимическое опробование интрузивных и эффузивных траппов, за исключением объектов, являющихся промышленными месторождениями /Норильск-І, Норильск-ІІ, гора Черная/. Содержания меди, никеля и кобальта в траппах Норильского рудного узла по результатам полукOLIчественного спектрального анализа, выполненного в спектральной лаборатории Норильской комплексной геолого-разведочной экспедиции в 1965-1967 гг., около 1500 точечных проб, приведены в таблице. Породы каждой фации расположены в порядке их образования от молодых к древним, сверху вниз.

Породы	Содержание, вес. %			Количество определений
	медь	никель	кобальт	
<u>Интрузивные</u>				
1. Оливиновые габбро-долериты, долериты и микропорфириты молодых недифференцированных интрузий, силлов, даек / $T_1$ /	0,027	0,024	0,006	370
2. Породы дифференцированного интрузивного комплекса / $T_1$ /:				
а/ габбро-долериты и габброиды фланговых апофиз и сигнальных даек;	0,027	0,025	0,006	220
б/ безоливиновые и оливиновые габбро-долериты/центральная и верхняя части интрузий/;	0,026	0,025	0,006	245
в/ габбро-долериты пикритовые и такситовые /нижняя часть интрузий/;	0,32	0,21	0,01	155
г/ габбро-долериты слабодифференцированных интрузивных тел и интрузий отдельных дифференциатов.	0,029	0,029	0,006	180
3. Пойкилофитовые горючатые долериты древних недифференцированных интрузий / $P_2 - T_1$ /?	0,021	0,021	0,006	75
4. Субщелочные долериты с титанистым звигитом / $P_2 - T_1$ /	0,008	0,006	0,003	25

Породы	Содержание, вес. %			Количество определений
	медь	никель	кобальт	
<u>Эффузивные</u>				
1. Базальты афировые /T <sub>I</sub> /	0,022	0,025	0,006	18
2. Базальты полифировые и плагиофировые /T <sub>I</sub> /	0,020	0,020	0,006	32
3. Базальты пикритовые /T <sub>I</sub> /	0,025	0,080	0,008	18
4. Базальты плагиофировые и оливинплагиофировые /T <sub>I</sub> /	0,010	0,012	0,004	40
5. Базальты толеитовые и пойкилофитовые /T <sub>I</sub> /	0,008	0,009	0,004	55
6. Базальты порфировые лабрадорские /лабрадорский порфирит/ /P <sub>2</sub> /	0,010	0,007	0,003	24
7. Базальты с титанистым свгитом /трахиандезито-базальты/ /P <sub>2</sub> /	0,008	0,007	0,004	41
Кларковые содержания/по А.П.Виноградову, 1956/:				
в основных породах	0,014	0,016	0,0045	-
в ультраосновных породах	0,008	0,020	0,0200	-

Анализ этих данных с учетом микроскопического излучения и петрохимии пород выявляет определенные закономерности и позволяет сделать некоторые выводы.

По устойчивому содержанию меди, никеля и кобальта траппы обеих фаций могут быть разделены на две группы. В пределах каждой эффузивные и интрузивные образования имеют одинаковые содержания металлов. Выдержанные во времени низкие содержания /ниже кларковых/ металлов в породах раннего этапа траппового магматизма свидетельствуют о бедности магмы медью, никелем и кобальтом и об отсутствии или слабом проявлении тенденции к их накоплению. Резкое /в два-четыре раза/ повышение содержания металлов в эффузивах, залегающих выше горизонта пикритовых базальтов, свидетельствует о внезапном появлении источника металлов и резкой смене

химизма магмы. По содержанию меди, никеля, кобальта и некоторых других микроэлементов от этих базальтов не отличаются прорывающие их интрузивные габбро-долериты, в том числе не содержащие сульфидов дифференцированного комплекса, что подтверждает генетическую общность /региональную комагматичность/ основной массы интрузивных траппов и базальтов средней и верхней части разреза. Значительный временной разрыв между образованием базальтов и текущих их интрузий, а также выдержанность содержания металлов в относительно разновозрастных интрузиях и в мощной /около 1000 м/ толще базальтов свидетельствуют об отсутствии четко выраженных процессов глубинной дифференциации вещества на этом этапе траппового магматизма. Данные о содержании меди, никеля и кобальта в отдельных интрузивных телах, в том числе и дифференцированных, показывают отсутствие перераспределения металлов по разрезу, т.е. внутрикамерной дифференциации.

Наиболее вероятным источником металлов в траппах средних и поздних этапов магматизма следует считать глубинные проявления магмы ультраосновного состава, производными которой являются горизонты пикритовых базальтов и субультраосновные породы дифференцированных интрузий. Правомерность такого предположения подтверждается геохимическими /см. таблицу/ и петрохимическими особенностями указанных пород, по которым они довольно резко выделяются среди прочих трапповых образований.

Основная масса меди, никеля и кобальта в интрузивных и эффузивных траппах, в том числе и в пикритовых разностях, рассеяна в виде изоморфной примеси в породообразующих силикатах /оливин, пироксен/, окислах /магнетит, ильменит/ и сульфидах /пирротин, пирит/, где они замещают магний и железо, о чем свидетельствуют результаты микроскопического изучения пород и анализы монофракций породообразующих минералов.

Аномально высокие /даже по сравнению с пикритовыми базальтами/ содержания металлов в пикритовых и такситовых габбро-долеритах дифференцированных интрузий обязаны своим происхождением сульфидной вкрапленности пентландит-халькопирит-пирротинового состава. Установлена четкая пространственно-генетическая связь сульфидов /и особенно промышленных сульфидов/ с такситовыми габбро-долеритами и другими такситовыми породами пегматоидного и габброидного облика.

При отсутствии в разрезе дифференцированных интрузий такситовых разностей пикритовые габбро-долериты оказываются практически безрудными или содержат убогую рассеянную вкрапленность интерстиционного и сидеронитового характера при значительных содержаниях металлов в породе, что свидетельствует о преобладании рассеянной /силикатной/ формы нахождения металлов в габбро-долеритах вообще и в пикритовых габбро-долеритах в частности. Концентрация меди, никеля и кобальта в сульфидах происходит при процессах такситизации /дебазификации/. Это подтверждает наличие горизонтов значительной сульфидной вкрапленности в кровле некоторых дифференцированных интрузий среди такситовых пород габброидного облика /так называемых верхних такситовых габбро-долеритов и лейкократовых габбро/.

При такситизации и обособлении сульфидов концентрация меди повышается. В пикритовых базальтах никель преобладает над медью и отношение  $Cu : Ni$  значительно меньше единицы /0,3/. В основной массе траппов /интрузивных и эффузивных/ это отношение близко к 1, а в сульфидоносных горизонтах интрузия уже медь преобладает над никелем, и отношение  $Cu : Ni$  достигает 1,5. Такой характер поведения меди служит косвенным подтверждением того, что процессы такситизации и образования сульфидов являются процессами позднего послемагматическими.

В отличие от меди никель и кобальт проявляют тесное геохимическое родство на всех стадиях, вплоть до послемагматической.

Таким образом, данные о содержании и распределении меди, никеля и кобальта не подтверждают прямой генетической связи сульфидного медно-никелевого оруденения с трапповыми интрузиями. Взаимоотношения оруденения с габбро-долеритами сложные, имеют, вероятно, глубинную природу и парагенетический характер, где наличие трапповых интрузий благоприятное, но недостаточное условие для образования промышленных медно-никелевых месторождений.

# ОЛОВОРУДНЫЕ ФОРМАЦИИ ЯНО-БОРУЛАХСКОГО МЕЖДУРЕЧЬЯ И ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАЗМЕЩЕНИЯ ОРУДЕНЕНИЯ

В.И. Бейгуленко

Территория Яно-Борулахского междуречья расположена в центре западной части Верхояно-Колымской складчатой системы, являющейся важнейшей частью Верхояно-Чукотской складчатой области и обрамляющей с запада Колымский срединный массив.

Оловорудные проявления Яно-Борулахского района разнообразны по минеральным ассоциациям, текстурно-структурным признакам руд и условиям залегания.

При изучении месторождений и рудопроявлений района в основу положены классификации С.С.Смирнова /1937/, Е.А.Радкевич /1956/, и С.Ф.Лугова /1965/. По С.С.Смирнову, образование оловорудных месторождений различных формаций обусловлено следующими причинами: положением месторождения по отношению к магматическому очагу, особенностями развития рудовмещающей структуры, составом вмещающих пород и изменением состава рудообразующих растворов во времени и пространстве.

Основные причины образования различных типов оловянных месторождений и рудопроявлений:

- 1/ петрохимические и геохимические особенности оловяносных гранитоидов и геолого-структурные условия их формирования;
- 2/ эволюция состава оловяносных формаций в истории развития земной коры;
- 3/ глубина формирования и возраст оловянного оруденения.

При образовании оловорудных месторождений различных формаций важное значение имеют локализация оруденения относительно рудоносного источника, существовавшие тектонические условия в период формирования месторождения, возраст рудоносных магматических комплексов.

Под термином "рудные формации" подразумевается оруденение сходного минерального состава, возникшее в определенной обстановке формирования геологической структуры и в связи с гранитоидными комплексами определенного возраста, и сходного петрохимического и геохимического состава.

Формационная принадлежность рассматриваемых месторождений важна при решении вопросов прогнозирования оруденения, глубины его распространения, технологии переработки руд.

В пределах Яно-Борулахского междуручья среди гранитоидов Яно-Борулахского поперечного ряда выделены два магматических комплексов: нижнемеловой и верхнемеловой.

С каждым из выделенных комплексов гранитоидов Яно-Борулахского ряда связаны пространственно и генетически оловянные месторождения различных формаций. Так, для гранитоидов нижнемелового комплекса характерны рудопроявления касситерит-кварцевой формации, а для гранитоидов верхнемелового комплекса месторождения и рудопроявления касситерит-кварцевой формации имеют подчиненное значение. Наибольший промышленный интерес из месторождений и рудопроявлений, генетически и пространственно связанных с гранитоидами верхнемелового комплекса, для Яно-Борулахского междуручья представляют оловянные месторождения касситерит-сульфидной формации /хлоритовый тип/. Как правило, рудопроявления и месторождения касситерит-кварцевой формации, связанные с гранитоидами нижнемелового комплекса, локализуются в пределах роговиков и ороговикованных пород, абсолютные отметки их колеблются в пределах 650-750 м. Рудопроявления и месторождения касситерит-кварцевой формации, связанные с гранитоидами верхнемелового комплекса, локализуются среди гранитов интрузивов или в их эндоконтактной части. Абсолютные отметки их колеблются в пределах 700-900 м.

По геофизическим и геохимическим данным месторождения касситерит-сульфидной формации генетически и пространственно связаны с нескрытыми на дневной поверхности гранитоидными интрузиями верхнемелового возраста.

Касситериты из рудопроявлений и месторождений различных формаций отличаются по элементам-примесям, химическому составу, морфологии зерен, микротвердости, термо-э.д.с., отражательной способности и другим признакам.

## ЗОЛОТО-СУЛЬФИДНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ ПОРОД ВЕРХНЕЙ СВИТЫ КРИВОРОЖСКОЙ СЕРИИ

Н. К. Ширинбеков, А. А. Юшин, В. А. Семка

Содержание золота в породах и рудах Криворожья устанавливалось неоднократно [3, 4], в большинстве случаев оно составляет доли грамма на тонну, в отдельных же пробах достигает /по данным ЦНИГРИ/ I - 8 и даже 12 г/т.

Для определения перспектив золотосности пород верхней свиты криворожской серии исследованы породы, вскрытые глубокой /1373,3 м / скв. 11676 на участке рудника им. Фрунзе. Изучение карна позволило выделить мощную /до 300 м/ зону сульфидной минерализации, приуроченную к контакту пород углисто-карбонатной / $K_2^2$ / и кварцито-конгломератовой / $K_3^3$ / подсвит верхней свиты [2].

Зона минерализации характеризуется значительным вертикальным размахом, карбонатизацией, слабым окварцеванием, развитием безрудных кварцевых жил в висячем боку, неравномерным распределением рудных минералов и почти согласным залеганием с вмещающими породами.

Метапесчаники в пределах зоны расслаиваны, прокварцованы и разбиты сетью трещин, нередко выполненных кварцем, карбонатами и рудными минералами. Наблюдается локальное замещение рудным веществом цемента метапесчаников и конгломератов.

Повсеместно отмечаются проявления карбонатного метасоматоза, интенсивность которого значительно повышается с приближением к подстилающему горизонту доломитовых мраморов, а также развитие минеральных новообразований граната, турмалина и полевых шпатов. Кроме того, в пределах зоны отмечаются производные более высоких ступеней метаморфизма, представленные кварцево-карбонатно-амфиболовыми сланцами.

Проявление карбонатного метасоматоза нередко сопровождается почти полным выносом кремнезема. В таких случаях обнаруживается приуроченность амфиболов к реликтам кварца, вызванная дефицитом кремнезема.

Для детального изучения зоны сульфидной минерализации отобрано более 400 проб, в которых определялось содержание золота пробирным и спектрохимическим методами. Результаты анализов по типам пород приведены в таблице.

Тип породы	Количество проб	Содержание золота, г/т							
		не обнаружено	Следы	0,003	0,003-0,01	0,01-0,03	0,03-0,1	0,1-0,3	0,3
Метапесчаники	282	256	22	I	-	3	-	-	-
Конгломераты	112	68	20	II	6	6	6	-	-
Доломитовые мраморы	56	14	14	4	I	17	6	-	-
Сланцы	13	4	3	3	-	I	I	-	I

Как видно из таблицы, в метапесчаниках и конгломератах в большинстве проб содержание золота меньше 0,003 г/т, а в некоторых и вовсе отсутствует. Отдельные пробы с содержаниями золота более 0,003 г/т приурочены только к маломощным зонам окварцевания, карбонатизации и сульфидной минерализации.

Относительно повышенными содержаниями золота отличаются пробы из сланцев и особенно доломитовых мраморов, из которых почти половина содержит более 0,001 г/т золота, достигая 0,3 г/т. В сланцах и особенно доломитовых мраморах по сравнению с конгломератами и метапесчаниками резко увеличивается количество пирита и пирротина, которыми часто сцементирован катаклазированный арсенопирит.

При изучении образцов в отраженном свете установлено, что широко распространены арсенопирит, пирит и пирротин, в подчиненных количествах отмечаются халькопирит, марказит, сфалерит, галенит.

Детальным микроскопическим исследованием рудных минералов установлено тонкодисперсное золото как в сростании с сульфидами, так и в виде самостоятельных выделений в жильных минералах. В одном из аншлифов в агрегате арсенопирита размером 6-7 мм зафиксировано 14 золотин размером от I - 5 до 50 мк.

Морфология золота весьма разнообразна, обычно таблитчатые, тонкопластинчатые и проволокообразные формы. Сравнительно крупные зерна отмечаются, как правило, в сростании с арсенопиритом.

Диагностика золота производилась обычными оптическими мето-

дами. Одновременное попадание в поле зрения микроскопа нескольких сульфидных минералов, различающихся цветом, отражательной способностью и твердостью полирования, значительно облегчало однозначную диагностику золота. Определение золота подтверждено также локальным рентгеноспектральным анализом, проведенным в лаборатории микрорентгеноспектрального анализа ИГФМ АН УССР на приборе МАР-1. Установлено, что развитие процесса рудного минералообразования происходило в несколько стадий, роль которых в привносе рудогенных элементов, в том числе и золота, не одинакова.

Минералами наиболее ранней стадии процесса являются пирротин-I и халькопирит, которые чаще всего отмечаются в сростаниях. Доля их, как и всей первой стадии минералообразования, в формировании зоны сульфидной минерализации невелика.

Вторая стадия гидротермального процесса характеризуется значительным привносом мышьяка. Арсенопирит образует шестоватые, брусковидные и клиновидные зерна, нередко отмечаются скелетные формы. Густая вкрапленность арсенопирита отмечается в зонах брекчирования, где он катаклазирован и цементируется более поздними жильными минералами и реже сульфидами. С этой стадией минералообразования связаны проявления интенсивного карбонатного метасоматоза. В толще метапесчаников и конгломератов отмечаются многочисленные прожилки и линзы, сложенные карбонатами, арсенопиритом, биотитом и графитом.

Третья стадия поступления рудоносных гидротерм фиксируется по появлению пирротина-2 в сростаниях с халькопиритом, сфелеритом и галенитом. Они образуют каемки вокруг зерен арсенопирита, а также цементируют его обломки в зонах катаклаза.

Завершающая, четвертая, стадия характеризуется развитием крупных метакристаллов пирита и колломорфных пирит-марказитовых агрегатов. В дежачем боку зоны минерализации отмечается замещение арсенопирита пирит-марказитовым агрегатом.

Выделение золота связано с арсенопиритом второй и сульфидами третьей стадии рудного минералообразования.

Из сопоставления результатов анализов проб на золото и минералогических исследований следует, что привнос золота во вторую стадию был незначителен, к тому же оно оказалось расплывленным в огромном объеме арсенопирита, образуя локальные концентрации. В силу локализации основной массы арсенопирита в метапесчаниках и

конгломератах содержание золота в этих породах в большинстве проб ничтожно или вовсе отсутствует. Основной привнос золота связан, очевидно, с отложением сульфидов третьей стадии, концентрация которых отмечается в основном в сланцах и доломитовых мраморах. Этим же породам присущи и наиболее высокие содержания золота, причем все золосодержащие пробы приурочены к контактным зонам толщ мраморов, что обусловлено, очевидно, резким изменением физико-химических условий в этих зонах.

Стратиграфическое несогласие [I] для пород средней и верхней подсвит верхней свиты криворожской серии также способствовало локализации золото-сульфидной минерализации.

Таким образом, наиболее перспективными в трехсотметровой толще следует, вероятно, считать зоны преимущественного развития сульфидной минеральной ассоциации, представленной пирротином, сфалеритом, халькопиритом, галенитом и золотом, положение которых контролируется структурно-литологическими факторами.

## Л и т е р а т у р а

1. Доброхотов М.Н. Стратиграфия раннего докембрия и начальные этапы геологического развития Украинского щита. — В кн.: Проблемы осадочной геологии докембрия, вып. 2. "Недра", М., 1967.
2. Каляев Г.И. Тектоника докембрия Украинской железорудной провинции. "Наукова думка", К., 1965.
3. Писемский Г.В., Ганжа Л.М., Болотова Н.Я. Предварительные результаты изучения золотоносности докембрийских конгломератов в районах Кривого Рога и Курской магнитной аномалии. — В кн.: "Проблема металлогенности древних конгломератов на территории СССР." "Наука", М., 1968.
4. Рожков И.С., Писемский Г.В. и др. О золотоносности железных руд Кривого Рога. — ДАН СССР, 1971, т. 196, № 4.

## ЭЛЕМЕНТЫ-ПРИМЕСИ В БИОТИТАХ ИЗ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОД ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ УКРАИНСКОГО ЩИТА

И.М.Лесная, В.П.Куч

Биотиты являются главными минералами-концентраторами и в отдельных случаях минералами-носителями ряда редких элементов, что

объясняется многими причинами и в первую очередь особенностями структуры данного минерала, кристаллизацией на заключительных этапах становления кристаллических пород из расплавов, обогащенных редкими элементами, и т.д. Поэтому спектроскопической характеристике биотитов уделено значительное внимание. При этом детально изучалось распределение редких элементов в биотитах из пород магматогенного и метасоматического генезиса и на основании полученных результатов сделаны важные выводы по критериям оловянности гранитоидов геохимической специализации среди минералообразования, возрастной корреляции гранитоидных пород, температурам образования и степени метаморфизма пород. Роль биотитов в концентрации редких элементов метаморфических пород изучена недостаточно.

Нами изучено распределение редких элементов в биотитах из разнообразных по составу гнейсов, амфиболитов, мигматитов /табл. I/. Для сравнения использованы биотиты из гранодиоритов, гранитов, пегматитов, а также гнейсов Приазовской части Украинского щита. Сопоставление содержаний редких элементов в биотитах с кларковыми /табл. I/ и с содержаниями в других минералах /табл. 2/, а также в некоторых случаях в исходных породах показало, что рассматриваемые минералы являются концентраторами никеля, кобальта, титана, ванадия, хрома, цинка, олова, галлия, ниобия, лития, бария и иногда молибдена, германия, серебра и редкоземельных элементов.

По содержанию элементов группы железа /никеля, кобальта, ванадия, хрома/ биотиты из биотитовых, пироксеновых и амфиболовых гнейсов не имеют резких различий. Близки по содержанию никеля к гнейсам биотиты из мигматитов, гранодиоритов и бердичевских гранитов. В биотитах из амфиболитов и габбро-амфиболитов никеля в два-три раза меньше, чем в биотитах из отмеченных выше пород. Кларк концентрации /КК/ никеля /отношение содержания элемента в минерале к кларковому для породы/ в биотитах из гнейсов составляет 2 - 2,5. Для кобальта он самый низкий /среди элементов группы железа/ - 1 - 1,2. Более высокие КК в биотитах у ванадия /2,2 - 6,5/ и хрома /4,5 - 7,0/, а содержания этих элементов колеблются в значительных пределах /100 - 1000 г/т/ и обычно более высокие, чем в сосуществующих с ними роговых обманках, пирок-

Средние содержания редких элементов в биотитах из пород западной части Украинского щита\*

Породы	Количество определений	Э л е м е н т ы, г/т											
		Ni	Co	V	Cr	Cu	Pb	Zn	Sn	Ga	Sc	Nb	Ba
Гнейсы биотитовые, гранато-биотитовые	18	130	22	350	500	8	2	120	3,0	20	15	35	2200
Гнейсы пироксеновые	5	120	22	600	400	5	1	100	2,5	15	25	20	6000
Гнейсы биотито-амфиболовые	3	130	20	220	600	3	1	100	2,5	20	15	15	2000
Амфиболиты	7	90	15	300	350	7	4	100	2,5	20	12	30	2000
Габбро-амфиболиты	2	35	20	350	180	25	2	200	2,5	20	11	25	4000
Мигматиты	3	150	30	200	200	5	-	130	2,5	20	12	10	5000
Гранодиориты	3	150	40	350	300	20	-	200	2,5	25	14	10	1000
Бердичевские граниты	5	170	30	400	400	5	-	200	3,5	15	20	25	1700
Пегматиты	2	80	10	600	400	6	2	210	10,0	50	35	100	600
Гнейсы Приазовья	15	160	60	200	100	8	6	150	5,0	30	30	60	300
Кларковые содержания / по А.П.Виноградову, 1962/	-	58	18	90	83	47	16	83	2,5	19	10	20	650

\* По данным приближенно-количественного спектрального анализа.

Содержание редких элементов в м.нералах  
метаморфических пород

Минерал	Э л е м е н т ы, г/т											
	Ni	Co	V	Cr	Cu	Pb	Zn	Sn	Ba	Sc	Nb	Ba
Гранато-биотитовый гнейс с пироксеном, с.Жезлеу												
Биотит	150	30	600	1000	5	1	100	1	20	20	40	6000
Гранат	1	-	80	40	3	-	100	-	10	100	-	-
Пироксен	150	20	100	400	100	-	200	-	10	40	-	-
Роговообманково-биотитовый гнейс, с.Крошня												
Биотит	200	30	300	800	2	-	100	-	20	3	-	500
Роговая обманка	60	10	200	300	8	-	200	-	10	40	-	300
Плагиоклаз	3	-	4	20	50	3	-	-	30	-	-	800
Пироксеновый гнейс /сланец/ с.Липовец												
Биотит	40	20	600	100	3	-	100	1	10	10	20	1
Пироксен	-	-	1	-	4	6	-	-	-	-	-	200
Амфиболит, с.Згар												
Биотит	200	20	600	800	30	3	150	3	10	10	10	1
Роговая обманка	60	20	400	200	1	20	100	-	40	40	-	-
Пироксен	50	20	150	200	20	-	300	-	10	40	-	-
Гранат	20	-	80	200	3	-	200	-	10	20	-	-
Плагиоклаз	1	-	1	-	3	10	-	-	80	-	-	100

сенах и гранатах /табл.2/. В биотитах из амфиболитов ванадия и хрома приблизительно, в 1,5 раза меньше, чем в биотитах из гнейсов, что объясняется /как и для никеля/ значительной ролью в амфиболитах роговой обманки, которая, хотя в среднем и содержит меньше элементов группы железа по сравнению с биотитом, благодаря

резкому преобладанию в породе выступает главным минералом-носителем никеля, ванадия и хрома. Такие же содержания, как и в амфиболитах, рассматриваемых элементов в биотитах из магматитов, гранодиоритов и бердичевских гранитов.

Свинец и медь не характерны для биотитов, имеют очень низкие значения КК и концентрируются преимущественно в пироксенах и полевых шпатах.

Биотиты из всех изученных типов метаморфических пород имеют близкие значения содержания цинка /100 - 130 г/т/, олова /2,5/, галлия /12 - 25 г/т/ и несколько уступают по содержанию биотитам из гранитоидов /200 ; 2,5 - 10 ; 14-35 г/т соответственно/. Такая же закономерность отмечается и для скандия, который более характерен для гранатов, пироксенов и роговых обманок, причем максимальные концентрации скандия отмечаются в минералах из пегматитов.

Повышенные содержания ниобия /35 г/т/ отмечаются в биотитах из биотитовых разностей гнейсов, где биотит выступает главным минералом-концентратором и минералом-носителем данных элементов. В остальных изученных материалах из метаморфических пород ниобия в 5 - 10 раз меньше.

Сопоставление средних содержаний редких элементов в биотитах из гнейсов данного района с биотитами Приазовья показало, что последние несколько обогащены свинцом, цинком, скандием, ниобием, т.е. элементами, характерными для более кислых пород. Это объясняется тем, что гнейсы Приазовья представлены биотитовыми разностями, обычно более кислыми по сравнению с амфиболовыми и пироксеновыми.

#### НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ РУДОНОСНОСТИ БОБРИКОВСКОГО РУДОПРояВЛЕНИЯ В НАГОЛЬНОМ КРЯЖЕ /ДОНБАСС/

Ю.А.Кузнецов, С.В.Кузнецова,  
А.И.Резников

Нагольный кряж, на территории которого расположено Бобриковское золото-свинцово-цинковое рудопроявление, находится в месте

пересечения крупнейших тектонических структур Донбасса — субширотного Осевого глубинного разлома и сопряженной с ним Главной антиклинали с поперечным Ровенецким поднятием.

Оруденение на Бобриковском участке концентрируется главным образом в присводовой части и на южном крыле одноименной антиклинальной складки, сложенной нижнекаменноугольными отложениями терригенной подугленосной формации.

Главной формой контроля в размещении оруденения является структурный. Стратиграфо-литологический фактор, не существенный в региональном плане, важен в распределении оруденения в пределах отдельных зон и рудных тел.

Наиболее изученная рудная зона по предварительным данным приурочена к сетчатой жильной зоне, образованной сложным сочетанием трех систем рудовмещающих трещин. Она имеет крутое падение /70-80°/ на северо-восток в сторону ядра складки и протягивается вдоль оси антиклинали на расстояние 1,5-2 км при ширине 150-300 м. Рудопроявление характеризуется очень большим вертикальным размахом оруденения, установленным по данным бурения параметрической скважины и составляющим для золота не менее 2120 м, для полиметаллической минерализации — 3500 м. Промышленные концентрации золота фиксируются как в зоне окисления, так и на значительных глубинах.

Золотое и свинцово-цинковое оруденение локализуется в кварц-анкерит-сульфидных жилах и прожилках: золото, кроме того, связано с метакристаллами арсенопирита и пирита и линзами осадочно-диагенетического перекристаллизованного пирита во вмещающих породах. Жилы в основном секущие, реже послонные мощностью I-10, в единичных случаях 20-40 см с раздувами до I м. Зальбанцы жил резкие. Встречаются ветвящиеся жилы и штокверкообразные участки. По составу жилы кварц-анкеритовые или кварц-анкерит-сульфидные. Мономинеральные жилы крайне редки.

Жильная минерализация представлена кварцем, анкеритом, пиритом, сфалеритом, галенитом, арсенопиритом, бурнонитом, халькопиритом, тетраэдритом, золотом, пиррофиллитом, Li-содержащим донбасситом и куккеитом, апатитом, киноварью. Среди рудных минералов пирит доминирует над арсенопиритом, сфалерит в незначительной степени над галенитом. Количество сульфидов в жилах от единичных зерен до 90%. Околорудная минерализация вмещающих пород выражена

пиритизацией, арсенопиритизацией, серицитизацией, анкеритизацией, окварцеванием, флоренситизацией и др.

Таким образом, свинцово-цинковое оруденение представлено преимущественно жильным типом, а золотое — прожилково-вкрапленным с кварц-сульфидной минерализацией.

Самородное золото — главный полезный компонент на рудопроявлении. Основными минералами-концентра́тами его являются пирит и арсенопирит. По размерности золото относится к мелкому и пылеватому классам /по Н.В.Петровской/. Характерные формы золотин — комковатые амебовидные, каплевидные, проволокообразные, пластинчатые, кристаллы /кубы, октаэды, ромбододекаэды/. В алеврито-глинистых сланцах в зоне окисления золото представлено пластинчато-кружевными формами. Пробность его на рудопроявлении колеблется от 140 до 859, основной примесью является серебро.

Галенит и сфалерит образуют гипидиоморфные выделения в жилах совместно с кварцем, анкеритом, другими сульфидами, составляя иногда до 50% и более жильной массы. Галенит является единственным концентратором серебра на рудопроявлении /до 2000 г/т/. Арсенопирит содержится как в жилах совместно с другими минералами, так и образует вкрапленность кристаллов и сростков размером 1-40 мм во вмещающих жилах породах, главным образом в песчаниках. Пирит слагает линзы осадочно-диагенетического происхождения, иногда частично или полностью перекристаллизованные, образует метакристаллы, приуроченные преимущественно к песчаным разностям, и слагает совместно с другими сульфидами, кварцем, анкеритом и другими минералами жилы и прожилки. Концентрации золота в пиритах разных морфогенетических типов колеблются от следов до 48 г/т.

При минералообразовании на Бобриковском рудопроявлении золото выделялось, по-видимому, как в начальную стадию рудогенеза /мелкодисперсное в пирите и арсенопирите ранних генераций/, так и в период формирования собственно полиметаллического оруденения, ассоциируя парагенетически наиболее тесно с галенитом. Нижняя возрастная граница жильных образований по данным радиологических определений относится к завальской фазе герцинского орогенеза /250 млн. лет/.

## ДВОЙСТВЕННАЯ ПРИРОДА ИНФОРМАТИВНОСТИ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРИЗНАКОВ ПРИ ГЕОЛОГИ- ЧЕСКОМ ПРОГНОЗИРОВАНИИ

В.В.Сквордов

Геологическому прогнозированию как самостоятельному направлению практической геологии присущи конкретность объектов прогноза, преимущественная крупномасштабность, широкое использование количественных методов обработки информации. Прогнозирование сводится к оценке вероятности встречи месторождения конкретного типа в заданной области /точке/ геологического пространства.

Важным в геологическом прогнозировании является вопрос об информативности используемых признаков. Возможны два подхода к его решению: априорно-теоретический и формально-эмпирический. Первый реализуется в начальной стадии прогнозирования при выборе рациональной системы признаков, а второй - в процессе собственно прогнозирования и состоит в описании реально существующих связей признаков с объектами прогноза.

В комплексе геолого-прогнозных исследований геохимические методы играют особую роль. Из всей совокупности используемых признаков геологического пространства геохимические наименее косвенны и частично прямо отражают процессы формирования месторождений как процессы сугубо геохимические. С другой стороны, геохимические признаки универсальны - их пространственная изменчивость обусловлена в общем неограниченным кругом геологических процессов и явлений.

Методической основой прогнозных геохимических исследований является геохимическое картирование, принципы которого определяются вероятностной постановкой задачи прогнозирования. Осуществляемое при решении поисковых задач геохимическое картирование, связанное с выделением аномальных областей /точек/, неприемлемо для прогнозирования, так как не дает возможности оценить величину картируемого признака в остальных /не аномальных/ точках пространства. Необходимо использовать такие методики картирования, которые позво-

ляют оценивать иррегулярный признак в любой точке исследуемого пространства с одновременным анализом структур наблюдаемых полей. Такие методики существуют.

В силу универсальности геохимических признаков структура соответствующих полей определяется множеством факторов. Одним из них /часто не самым существенным/ является участие химических элементов в процессе концентрации полезного ископаемого. Структура геохимических полей определяется также геохимическими особенностями геологической среды.

Таким образом, информативность геохимических признаков обладает двойственной природой. С одной стороны, она определяется поведением химических элементов в процессе формирования месторождений и отражает генетическую связь признаков с полезным ископаемым. С другой же, информативность обуславливается геохимической спецификой тех деталей геологического строения, которые в целом могут характеризоваться как факторы локализации полезного ископаемого, и не имеет прямого генетического смысла.

Двойственная природа информативности может быть свойственна единичному признаку. Целесообразно введение понятия "частной информативности" для характеристики информационного вклада связи признака с полезным ископаемым или отдельным фактором его локализации в общую/наблюдаемую/информативность; последняя в принципе представляется как равнодействующая частных информативностей.

Исследованием природы информативности геохимических признаков при крупномасштабном геологическом прогнозировании толазо-морфиновых пегматитов Коростянского плутона /УЩ/ установлена обусловленность информативности геохимических признаков как: участием ряда элементов в процессах пегматитогенеза, так и геохимической спецификой некоторых факторов локализации пегматитов: приуроченность пегматитов к контактам вмещающих их гранитов с породами гибридной фации /?/ эндоконтакта интрузива; пространственной и генетической связью пегматитового поля с областями метасоматической переработки гранитоидов; определенным положением пегматитового поля в вертикальной зональности интрузива в сочетании с тектонически-блоковым строением района.

Изложенное дает основание пересмотреть априорно-теоретический подход к оценке информативности геохимических признаков, предпо-

лагающий наличие прежде всего генетической связи признаков с полезным ископаемым /выбор элементов-индикаторов/. Априорно-теоретический подход, очевидно, должен включать и предположение о вероятной обусловленности поведения геохимических признаков различными элементами геологического строения, которые могли играть известную роль в локализации объектов прогноза. Недооценка указанной двойственности природы информативности геохимических признаков может привести к неверному выбору системы признаков и серьезным ошибкам геологической интерпретации эмпирических данных, полученных непосредственно в ходе прогнозных исследований.

## МЕТАЛЛОНОСНОСТЬ ЭФфуЗИВНЫХ ПОРОД

### РАЙОНА р.СОБЬ

Д.И.Юрьев, Э.Г.Маловичко,  
В.М.Скобелев

В пределах Западного склона Украинского щита, в бассейне р.Собь, установлены два региональных разлома: Верхнебугский и Джурин-Немиров-Ильинецкий соответственно северо-западного и северо-восточного простирания. К этим тектоническим зонам приурочены эффузивные породы раннепалеозойского времени.

Вмещающими породами для вулканогенных образований являются докембрийские кристаллические породы, которые в генетическом отношении можно разделить на три группы:

метаморфические породы, представленные мигматитами с полосчатой структурой /вишицитами/ и гнейсами биотито-плагиоклазовыми, биотито-амфиболо-плагиоклазовыми, биотито-амфиболо-пироксено-плагиоклазовыми, расположенными среди гранитов, гранодиоритов и мигматитов в виде ксенолитов и небольших полос;

интрузивные гибридные породы /диориты и гранодиориты/, выделенные как особая разновидность средних роговообманковых пород мондонитового комплекса /событы/, составляющие периферийные зоны гранитного массива, образуя вокруг гранитов полосу шириной до 2 км;

граниты - серые биотитовые граниты житомирского типа и розовые аплиты-пегматоидные и порфириовидные граниты уманского типа.

Эффузивные породы вскрываются обнажениями и скважинами на площади до 40 км<sup>2</sup>, образуя прерывистую цепочку, вытянутую вдоль простирания разломов. Наиболее крупное эффузивное тело установлено в месте пересечения двух разломов Верхнебугского и Джурин-Немиров-Ильинецкого.

Буровыми скважинами околонтурен вулканический аппарат кратерного типа и окаймляющая его жерловина - кольцевая кальдера. Жерло вулкана находится в 1,5 км к северо-востоку от с. Луговая в долине р. Собь. Форма его в плане - неправильная, вытянутая в юго-восточном направлении на 650 м, при ширине до 400 м. Строение жерла отражает неоднократное проявление вулканической деятельности, что выразилось в развитии вулканических брекчий, туфов и туфобрекчий. Об этом также свидетельствуют подводные каналы, четко фиксируемые лавами и лавобрекчиями трахитового состава, сохранившимися в виде даек среди вулканических брекчий. Среди эффузивных пород исследуемого района наибольший интерес представляют туфолавы, туфобрекчии и туфы, с которыми связана полиметаллическая минерализация.

**Ту ф о л а в а** представляет собой однородную массивную породу, плотную тонкозернистую, напоминающую роговики с мелкими порами. Цвет породы на глубине темно-серый до черного, в обнажениях более светлый. Порода имеет плитчатую отдельность, образование которой объясняется застыванием и растрескиванием расплавленной лавы. Установлено, что порода представлена стекловато-слабораскристаллизованной массой /80%/ , в которой рассеяны игольчатые частицы гидротетита, в подчиненном количестве плагиоклаз /15%/ и кварц /5%/ .

**Ту ф о б р е к ч и я** представляет собой серую, розовато-серую, голубовато-серую породу, содержащую в основной массе множество обломков перекристаллизованных пород и минералов: мигматита, милонита, кварцита, платоклаза, микроклина. Обломочный материал составляет до 70% породы. Структура ее брекчиевидная, текстура полосчатая вследствие параллельно расположенных прожилков розового полевого шпата.

Установлено, что цемент по своему составу соответствует ортофиру, в котором преобладают обломки ортоклаза /80-85%/ , в подчиненном количестве кварц /15 - 10%/ и гидротетит /5%/ .

Туфы представляют собой темно-серую до черного цвета породу, в которой едва различимы мелкие зерна полевого шпата, микроклина, кварца, биотита. В обнажениях туфы настолько выветрелись, что состав основной массы и обломков определить нельзя. Породы имеет глинистый или землистый вид, светло-бурая, светло-серая и розовая. Под микроскопом она порфириковой структуры, в основном трахитоидной. Основная масса сложена тонкими лейстами санидина /60%/, кварцем /25%/, и стеклом /15%/.

Внимание к эффузивным породам района р.Собь привлечено в связи с выявлением в западной части Ущ проявлений рудной минерализации - молибдена, галенита, халькопирита, сфалерита, пирита, а также барита и флюорита. Учитывая, что эффузивные породы района претерпели гидротермальные изменения: окварцевание, серпентизацию, хлоритизацию и каолинизацию, можно ожидать здесь и соответствующие типы оруденения.

Лабораторными исследованиями /полуколичественный спектральный анализ и другие/ эффузивных пород, отобранных из обнажений и неглубоких скважин /до 100 м/, установлено относительное возрастание с глубиной геохимического фона таких элементов, как *Mn, Ni, Co, Cr, Ti, V, Zr, Cu, Pb, Ba* и др. Кроме того, обнаружены *Mo, Be, Sc, La, Ce, Ga*. Полуколичественным спектральным анализом эффузивных пород, вскрытых глубокой /более 300 м/ скв. 2100, пробуренной в предполагаемой жерловине вулкана, обнаружено повышенное содержание молибдена. По отношению к кларковому содержанию молибден увеличивается с глубиной в два-четыре, а в отдельных случаях в шесть-восемь раз. Кроме того, в породе обнаружены *Zn, Pb, V, Ni, Co, Ba*.

В результате изучения искусственных шлихов, сделанных из проб эффузивных пород, взятых в обнажениях и скважинах, установлена сульфидная минерализация свинца, цинка, меди и других металлов. В шлихах определены также такие сульфидные минералы, как пирит, марказит, халькопирит, галенит, сфалерит, молибден. Кроме того, обнаружены барит, самородный висмут и флюорит.

Дальнейшее изучение эффузивных пород позволит выявить новые рудопроявления цветных и редких металлов.

ЭФФЕКТ МЕССБАУЭРА НА ЯДРАХ  $Fe^{57}$  В ПРИРОДНЫХ СУЛЬФИДАХ - ПЕНТЛАНДИТЕ И ХАЛЬКОПИРИТЕ И ИХ ТЕРМО-Э.Д.С.

В.П.Иваницкий, М.Е.Стеценко

В связи с широким использованием сульфидов в промышленности, приборо- и аппаратуростроении они стали важным объектом исследования в физике, химии и геологии. Мессбауэровская /ЯГР/ спектроскопия в сочетании с другими физическими методами занимает видное место в изучении железосодержащих сульфидов, имеющих сложное строение и широкий диапазон химической связи, сложный характер валентности и изменяющиеся в широких пределах магнитные и электрические свойства. Параметры мессбауэровских спектров /изомерный сдвиг -  $\delta$ , квадрупольное расщепление -  $\Delta$ , локальное магнитное поле на ядре -  $H_{\text{лок}}$ / дают возможность определить валентность и координационное число железа, установить его различные структурно-неэквивалентные положения и характер  $Fe-S$ -связи, т.е. найти простые и эффективные решения многих вопросов физики, кристаллохимии и минералогии сульфидов железа.

Изучены мессбауэровские спектры образцов природного пентландита и халькопирита из сульфидного медно-никелевого месторождения Норильск-I и сделана попытка увязать их с данными кристаллохимии и термоэлектрическими свойствами.

Образец пентландита для исследования получен из крупного монокристалла в пентландит-кубанитовой жильной руде. По третицам и октаэдрической спайности он прорастает кубанитом, халькопиритом, пирротинном и магнетитом.

Мессбауэровский спектр пентландита представляет собой квадрупольный дублет  $[1,2]$  обусловленный ионами двухвалентного железа в четвертой координации -  $Fe_4^{2+}$ . Полученный спектр /рис.1/ представляет собой асимметричный квадрупольный дублет с более интенсивным высокоскоростным пиком. Эта асимметрия не вызывается желе-

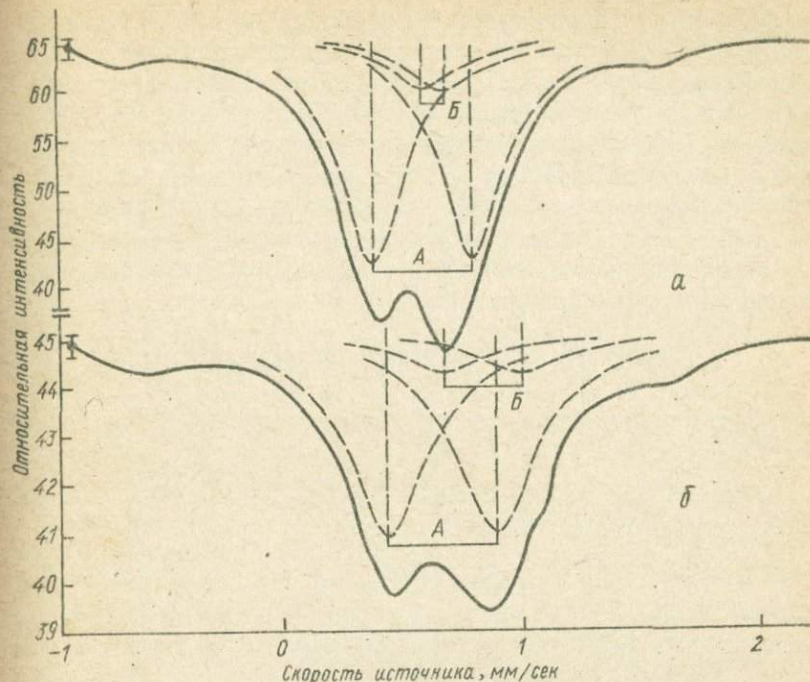


Рис. I. Мессбауэровские спектры  $Fe^{57}$  в природном пентландите:

а - при  $T = 300^{\circ}K$ ; б - при  $T = 80^{\circ}K$ .

вом в примесях, так как последние имеют самостоятельные проявления в спектре /пики малой интенсивности по обе стороны от основного квадрупольного дублета на рис. I/ и ни один из пиков примесных минералов не ложится в диапазон скоростей, занимаемых дублетом пентландита. Поэтому спектр пентландита можно разделить на два квадрупольных дублета А и Б, соответствующих двум неэквивалентным положениям железа в структуре пентландита. Параметры более интенсивного дублета А /таблица/ хорошо согласуются с ранее полученными [1,2], что дает возможность отнести его к поглощению ионов двухвалентного железа в тетраэдрическом окружении

-  $Fe_4^{2+}$ . Второй квадрупольный дублет характеризуется большим значением изомерного сдвига и незначительным квадрупольным расщеплением, которое при температуре жидкого азота значительно возрастает. Большее значение изомерного сдвига для дублета Б по сравнению с А характеризует в общем случае увеличение расстояния Fe-S и увеличение ионности связи, а меньшее значение квадрупольного расщепления - увеличение симметрии окружения. По значениям параметров и их сильной температурной зависимости данный дублет, вероятно, следует отнести за счет ионов двухвалентного железа к октаэдрической координации -  $Fe_6^{2+}$ .

Параметры мессбауэровских спектров  $Fe^{57}$  в пентландите и халькопирите и их термо-з.д.с.

Минерал	Ион	T <sup>0</sup> , К	$\delta$	$\Delta$	H <sub>лок</sub>	$\alpha$	
						Знак	Беличина
Пентландит А	$Fe_4^{2+}$	300	0,57	0,41	-	-	$6 \pm 0,3$
Пентландит Б	$Fe_6^{2+}$	300	0,61	0,08	-	-	$6 \pm 0,3$
Пентландит А	$Fe_4^{2+}$	80	0,64	0,47	-	-	$6 \pm 0,3$
Пентландит Б	$Fe_6^{2+}$	80	0,88	0,38	-	-	$6 \pm 0,3$
Халькопирит	$Fe_4^{3+}$	300	0,37	0,00	358	-	$300 \pm 20$

Примечание:  $\delta$  - изомерный сдвиг относительно  $Fe^{57}$  в нерезонансной стадии, мс/сек;  $\Delta$  - квадрупольное расщепление, мс/сек; H<sub>лок</sub> - локальное магнитное поле, кэрст;  $\alpha$  - коэффициент термо-з.д.с. минерала относительно бериллиевой бронзы /BrB3/, мкв/град /при  $\Delta T - 40^\circ C$ ,  $T_1 - 65^\circ C$ ,  $T_2 - 25^\circ C$ /.

Такая интерпретация согласуется с данными кристаллохимии. В сложной своеобразной структуре пентландита  $(Fe, Ni)_9 S_8$  из девяти формульных атомов металлов восемь занимают одинаковые положения в решетке и находятся в тетраэдрическом окружении атомов серы, а девятый - в октаэдрическом [3]. Такое более высокосимметричное окружение и шестерная координация увеличивают расстояние Fe-S и повышают степень ионности связи, что хорошо увязывается с параметрами мессбауэровского спектра. Если считать вероятность эффекта Мессбауэра равной для обеих координаций железа, то соотношение площадей, занимаемых квадрупольными дублетами А и Б,

дает отношение железа в тетраэдрических и октаэдрических позициях. В данном случае это соотношение близко 5:1, что несколько отклоняется от ожидаемого по структурным данным - 8:1. Это расхождение, по-видимому, частично объясняется неточностью визуального разделения спектра или же предпочтительным по сравнению с никелем заселением октаэдрических позиций железом. При полном замещении никеля железом в октаэдрических позициях это соотношение было бы 4:1. Такое допущение не покажется маловероятным, если учесть склонность железа к октаэдрической координации / проявляющуюся в пирротине/, а никеля - к тетраэдрической / проявляющуюся в пентландите и моносulfиде никеля -  $Ni_9S_8$  / вследствие особенностей строения их электронных оболочек [3,4] .

Аномальное поведение железа в исследованном образце вызывается значительным дефицитом серы, который устанавливается по относительно большой абсолютной величине термо-э.д.с., при почти полном отсутствии ее в случаях стехиометрического состава. Дефицит серы обуславливает, вероятно, уменьшение количества  $Ni(Fe)$ -тетраэдров за счет появления дополнительных / к стехиометрии / октаэдрических позиций, занимаемых в первую очередь железом, что отражается на характере мессбауэровского спектра. С другой стороны, это приводит к общему ослаблению металлического характера связи, что выражается в заметном повышении величины термо-э.д.с.

Дефицит серы в пентландите вызван, очевидно, специфическими условиями рудообразования, которые привели к появлению сравнительно малораспространенной минеральной ассоциации пентландит-кубанит, вместо обычно наблюдаемой - пентландит-халькопирит, где халькопирит является меньшим потребителем серы, чем кубанит.

Халькопирит /  $Cu Fe S_2$  / для исследования взят из основной массы жильной пентландит-халькопиритовой руды. Судя по величине термо-э.д.с., в нем ощущается обычный для халькопирита дефицит серы.

Хотя тетрагональная структура халькопирита, образованная из кубической ячейки сфалеритового типа изучена сравнительно полно, вопрос о форме нахождения железа не решен, так как составу ячейки отвечает как  $Cu^+ Fe^{3+} S_2$ , так и  $Cu^{2+} Fe^{2+} S_2$ .

Мессбауэровский спектр изученного халькопирита представлен систетом магнитной сверхтонкой структуры /рис.2/ и хорошо согласуется с литературными данными [1,2,5]. Параметры спектра характерны для ионов  $Fe^{3+}$ , однако некоторая асимметрия линий с

учетом близости параметров  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  допускает возможность существования в незначительных количествах железа в двухвалентной форме.



Рис. 2. Мессбауэровский спектр  $Fe^{57}$  в природном халькопирите.

Сопоставление изомерных сдвигов пентландита и халькопирита дает представление об изменении расстояния  $Fe - S$ . В халькопирите оно уменьшается вместе с уменьшением изомерного сдвига и связь  $Fe - S$  увеличивается в сторону более ковалентных значений.

#### Л и т е р а т у р а

1. Марфунин А.С., Мкртчян А.Р. Мессбауэровские спектры  $Fe^{57}$  в сульфидных минералах. - Геохимия, 1967, №10.
2. Горчаговский Б.Ф. и др. Исследование сульфидов железа при помощи гамма-резонансной спектроскопии. - Изв.АН СССР, сер. хим., 1968, 6.
3. Минералы. Справочник. Т.1. Изд-во АН СССР, М., 1960.
4. Белов Н.В., Победимская Е.А. Характерные особенности кристаллохимии сульфидов, сульфосолей и их аналогов. - В кн.: Минералог. сб. Львовск. геол. о-ва, 1966, т. 20, №3.
5. Гончаров Г.Н., Останевич Ю.М., Томилов С.Б. Исследование сульфидов железа с помощью эффекта Мессбауэра. - Изв.АН СССР, сер. геол., 1970, 8.

#### ХИМИЧЕСКИЙ СДВИГ ЯМР $F^{19}$ В ИСКУССТВЕННОМ ФТОРФЛОГОЛИТЕ

А.С.Литовченко, С.П.Сулейманов

Ядра, обладающие магнитным моментом, представляют собой тончайший естественный зонд, помещенный в электронную систему

кристалла, при помощи которого методами ЯМР можно получать уникальную информацию о свойствах этой системы. При помещении атома с таким ядром в магнитное поле напряженностью  $H_0$ , магнитные моменты электронов и ядра прецессируют вокруг направления поля в соответствии с законами электромагнитной индукции.

Токи, обусловленные электронами, индуцируют магнитное поле  $H^1$ , направленное противоположно приложенному полю  $H_0$ , в результате ядро находится во внешнем поле, уменьшенном на величину  $H^1$  по сравнению с тем, которое действовало бы в отсутствии электронного облака. Поэтому для осуществления ядерного магнитного резонанса диамагнитно экранированных ядер значение внешнего резонансного поля для ядер с различным электронным окружением должно быть различным. Смещение резонанса под влиянием электронного окружения называется химическим сдвигом.

Если химические сдвиги превышают ширину линий, то спектр вещества или смеси состоит из отдельных линий ЯМР. Получение спектров возможно при использовании специальных радиоспектрометров с напряженностью магнитного поля 5-25 кгс стабильных и однородных в объеме образца до  $10^{-8}$  -  $10^{-9}$  номинальной величины.

Химические сдвиги измеряются в относительных единицах - миллионных долях /м.д./ приложенного поля /или частоты/ относительно эталонного вещества.

Спектр ЯМР вследствие экранирования резонансного ядра наблюдается в поле

$$H = H_0 / (1 - \sigma) ,$$

где  $\sigma$  - константы экранирования. Для диамагнитных атомов величина  $\sigma$  зависит от количества орбитальных электронов и их состояния. Так, для фтора  $\sigma$  больше на несколько порядков, чем для протонов ( $\sigma \approx 10^{-6}$ ), благодаря наличию у фтора мощной электронной оболочки.

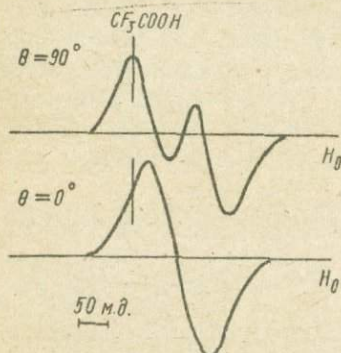
Константу экранирования  $\sigma$  записывают в виде суммы диамагнитной  $\sigma^d$  и парамагнитной  $\sigma^p$  составляющих. Обычно диамагнитная составляющая экранирования при переходе от соединения к соединению мало изменяется.  $\sigma^p$  зависит от угла между направлением внешнего поля и направлением связи.

Таким образом, химический сдвиг ЯМР - основной параметр спектра, несущий информацию об электронной структуре диамагнитного кристалла.

Измерение химических сдвигов ЯМР F в парамагнитных кристаллах затруднено. Например, в природных слюдах /циннвальдиты/ наблюдаются сдвиги линий ЯМР F, которые обусловлены как парамагнитными ионами железа /парамагнитный сдвиг/, так и собственными электронами фтора /химический сдвиг/. Однако разделить эти сдвиги по данным эксперимента трудно.

Для оценки величины химического сдвига ЯМР F в слюдах отобран искусственный диамагнитный монокристалл фторфлогопита.

Спектры ЯМР F записывались на радиоспектрометре мостового типа "Tesla BS-487B" на частоте  $f_0 = 80$  Мгц /стабильность частоты генератора  $5 \cdot 10^{-9}$  / при частоте модуляции 35 гц с амплитудой 0,47 гс. Спектры записывались при комнатной температуре. Скорость развертки 160 гц/сек. Сдвиг линий ЯМР F измерялся относительно  $CF_3COOH$  /внешний эталон/.



На рисунке приведены спектры ЯМР F, характерные для фторфлогопита при различных значениях  $\theta$  / $\theta$  - угол между приложенным полем  $H_0$  и плоскостью спайности  $[001]$ /. Наблюдаемая дублетность спектра обусловлена диполь-дипольным взаимодействием, возникающим между ядрами фтора, локализованными в структуре парами.

Величина дублетного расщепления линий ЯМР F зависит от угла  $\theta$ . Центр дублета линий ЯМР F смещен в сторону больших полей на  $95,5 \pm 4$  м.д. Величина сдвига не зависит от угла вращения образца относительно внешнего магнитного поля  $H_0$  /образец вращался вокруг оси  $b$ /. В структуре фторфлогопита окружение фтора анизотропно, однако из анализа экспериментальных данных анизотропия экранирования ядер фтора равна нулю. Изотропность химического сдвига ЯМР F в исследуемом монокристалле фторфлогопита, по-видимому, обусловлена небольшим различием интегралов перекрытия F - Mg, F - K и т.д., причем она дополнительно компенсируется вкладом перекрывания взаимодействий F - F, F - O.

Подобные выводы сделаны для перовскита, в структуре которого окружение фтора также анизотропно.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОМОРФИЗМА МЕДИ В  
 АДАМИНЕ  $Zn_2(OH)AsO_4$  МЕТОДОМ ЭПР  
 В.В.Мазыкин

Изоморфное замещение  $Cu^{2+}-Zn^{2+}$  широко известно в природных минералах /деклуазит, смитсонит, гидроцинкит, оливинит, миксит, фостит, госларит, аурихальцит и др./; он обусловлен одинаковым характером координационных полиэдров цинка и меди в структурах минералов. Однако в каждом конкретном случае изоморфное замещение  $Cu^{2+}-Zn^{2+}$  требует экспериментального подтверждения.

Методом ЭПР проведено исследование природного адamina, содержащего, по данным спектрального анализа, значительные количества меди /до 3%/.

Адaмин  $Zn_2(OH)AsO_4$  - ромбическая сингония, пространственная группа  $D_{2h}^{12}-P_{nmm}$ , в своей структуре имеет два типа атомов цинка, различающихся по характеру координации. Половина атомов цинка находится в октаэдрической координации  $[Zn-O_4(OH)_2] = 2,08/2; 2,29/2; 2,08/2//$ . Координационный полиэдр атомов цинка второго типа - слегка искаженная тригональная дипирамида, в вершинах которой находятся атомы кислорода и гидроксильная группа. Атом цинка несколько смещен от центра этого пятивершинника:

$$Zn-O_4OH = 1,84/2; 1,99; 2,19; 1,91.$$

Октаэдрические полиэдры атомов цинка соединяются общими ребрами, образуя цепочки, параллельные 001 и связанные между собой  $Zn$ -пятивершинниками и тетраэдрическими группами  $AsO_4$ .

Поликристаллические светло-зеленые образцы адamina из Греции изучались на приборе РЭ-1301  $/\lambda \sim 3,2$  см/ при температурах 290 и 77°К.

В спектре ЭПР адamina можно выделить пять неэквивалентных положений ионов  $Cu^{2+}$ . Спектр с минимальным расщеплением  $I g_1 = 2,078 \pm 0,001$ ,  $g_{II} = 2,276 \pm 0,001$  может быть приписан иону  $Cu^{2+}$ , изоморфно замещающему  $Zn^{2+}$  в октаэдрической позиции. Это значение  $g$ -фактора ионов  $Cu^{2+}$  в адамине близко к таковому для  $Cu^{2+}$  в кальците, где атомы меди находятся в сильно искаженной шестерной координации /Бершов и др., 1968/.

Остальные четыре спектра со значениями  $g$ -факторов

$\bar{I}$	$g_I = 2,066 \pm 0,001$	$g_{II} = 2,308 \pm 0,001$
$\bar{II}$	$g_I = 2,066 \pm 0,001$	$g_{II} = 2,355 \pm 0,001$
$\bar{IV}$	$g_I = 2,066 \pm 0,001$	$g_{II} = 2,450 \pm 0,001$
$\bar{V}$	$g_I = 2,066 \pm 0,001$	$g_{II} = 2,558 \pm 0,001$

следует связать с ионами меди, изоморфно замещающими цинк в позициях искаженных дипирамид. Данные ЭПР позволяют предположить наличие четырех неэквивалентных положений меди в дипирамидальной координации, что возможно в случае более низкой, чем ромбическая, сингонии адамина.

### ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ОКРАСКА ДЫМЧАТОГО КВАРЦА Г.В.Морозов, В.В.Кушеев

Природа окраски дымчатого кварца изучалась многими исследователями. Однако эта проблема еще не решена.

Природа центров захвата /ЦЗ/ и центров окраски /ЦО/ в дымчатом кварце идентична [1]. В работе [2] приводится модельное представление о строении ЦО, по которому замещение  $Si^{4+}$  на  $Al^{3+}$  в кремнекислородном тетраэдре кварца вызывает появление активаторных уровней, расположенных несколько выше валентной зоны. Возникающий при этом дефект заряда компенсируется ионами щелочных металлов. Последние создают в запрещенной зоне ЦЗ электроны. При облучении кристалла ионизирующим излучением электроны с уровней активатора и валентной зоны через зону проводимости попадают в ЦЗ. При облучении кристалла светом захваченные электроны возбуждаются, что приводит к поглощению света в оптическом диапазоне.

При нагревании электроны покидают ЦЗ и рекомбинируют с ионизированными активаторными центрами. Процесс девозбуждения центров сопровождается излучением света — термолюминесценцией.

Термолюминесценция окрашенного рентгеновским излучением кварца характеризуется несколькими максимумами свечения /при 90, 178, 290°C/. Два первых пика быстро разрушаются при комнатной температуре. Следовательно, можно предположить, что исчезновение окраски дымчатого кварца при нагревании должно быть связано с высвечи-

ванием пика термоллюминесценции при  $290^{\circ}\text{C}$ , а интенсивность этого пика должна быть пропорциональна плотности окраски. Однако исследование взаимосвязи термоллюминесценции и окраски природной, а также наведенной рентгенизацией не подтверждает это предположение.

Исследованы кристаллы дымчатого кварца различной плотности окраски из камерных пегматитов Волини. Плотность окраски замерялась на пластинах кварца одинаковой толщины регистрацией степени поглощения монохроматического пучка, проходящего через пластину. Затем у тех же образцов снимались кривые термоллюминесценции. В результате исследований установлено:

1. Природная дымчатая окраска кварца не связана с определенным пиком термоллюминесценции, высвечивание которого сопровождалось бы обесцвечиванием кристалла.

2. Интенсивность термоллюминесценции не пропорциональна, как можно было предположить, плотности окраски. У мориона по сравнению с кварцем средней плотности окраски интенсивность свечения значительно ниже, хотя примесного алюминия /по литературным данным/ в морионе больше, чем в дымчатом кварце.

3. У обесцвеченного нагреванием и рентгенизированного кварца плотность окраски и интенсивность термоллюминесценции /пик при  $290^{\circ}\text{C}$ / пропорциональны продолжительности облучения, хотя запасание светосумы происходит со значительно большей скоростью, чем увеличение плотности окраски. Это, однако, не свидетельствует о связи окраски, наведенной рентгенизацией, с термоллюминесценцией. Некоторые неокрашенные образцы дают весьма значительную термоллюминесценцию с пиком при  $290^{\circ}\text{C}$ .

4. Изучение термообесцвечивания природной и наведенной рентгенизацией окраски показало, что облученные образцы теряют окраску при температурах значительно выше  $300^{\circ}\text{C}$ .

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о различной природе центров захвата и центров окраски в дымчатом кварце.

## Л и т е р а т у р а

1. Ченцова Л.Г. К вопросу о природе красящих центров дымчатого кварца. - Кристаллография, 1956, т.1, вып.4.
2. Батрак Е.Н. О модельном представлении центров окраски и свечения в кварце. - Кристаллография, 1958, т.3, вып.5.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОДИФФУЗИИ ПЕРЕХОДНЫХ  
ЭЛЕМЕНТОВ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ  
СВОЙСТВА КВАРЦА

А.И.Серебренников, В.Г.Максимчук

Проведены эксперименты в вакууме по электролитическому введению в решетку кварца таких элементов, как  $Cu$ ,  $Al$ ,  $Ti$ ,  $Cr$ ,  $Ni$ ,  $V$ ,  $Co$ ,  $Mn$  и  $Au$ . Чистые металлы напылялись на одну сторону пластинки кварца, обращенную к положительному электроду. В качестве отрицательного электрода использовался высокочистый вольфрамовый электрод. Нагревание производилось молибденовой пластинкой высокой чистоты, используемой одновременно в качестве положительного электрода, чтобы исключить попадание неконтролируемых примесей.

Электролитическое введение марганца в решетку кварца вызывает появление новой полосы излучения в спектрах рентгено- и термолюминесценций /РЛ и ТЛ/, расположенной в красной области спектра с максимумом при 690 нм. В образцах с напылением  $Mn$ , но не подвергавшихся действию электрического поля и находившихся в одинаковых температурных условиях, эта полоса отсутствует, а интенсивность полосы 470 нм остается одинаковой с полосой природного образца. На кривых ТВ кварца с примесью  $Mn$  наблюдаются пики при 60, 135, 190 /наиболее интенсивный/ 250 и 315<sup>0</sup>С. Излучение высокотемпературных пиков ТВ 250 и 315<sup>0</sup>С происходит в основном в красной области, а низкотемпературных - через полосы при 360 и 470 нм. Кварцы с введенным  $Ti$  приобретают слабую розовую окраску, которая исчезает при облучении и заменяется дымчатой. На кривой ТВ фиксируются пики 60, 125, 145, 320<sup>0</sup>С. Пик 180<sup>0</sup>С полностью подавляется, а пик 320<sup>0</sup>С по интенсивности превышает все остальные более чем на порядок. В спектрах РЛ и ТВ наблюдаются три полосы. Полоса 360 нм характерна для низкотемпературных пиков до 150<sup>0</sup>С. Красная полоса / $\lambda = 700$  нм/ немного сдвинута в сторону длинных волн и достигает максимума при 320<sup>0</sup>С. Пик 320<sup>0</sup>С имеет комплексный характер. Излучение происходит через голубую и красную области спектра, но интенсивность красной на несколько порядков выше голубой. Это указывает на то, что излучение производится через два различных центра свечения, устойчивых при температурах свыше 300<sup>0</sup>С. Кварцы с элект-

ролитически введенными ионами  $Al$  имеют кривые ТВ, аналогичные природным облученным образцам. В спектрах излучения присутствует одна лишь полоса 470 нм, интенсивность которой меняется пропорционально каждому пику ТВ. В случае одновременного введения  $Al$  и  $Mn$  красная и УФ-полосы отсутствуют. Это показывает, что  $Al$  не создает новых дефектов в структуре кварца и в отличие от  $Mn$  в первую очередь замещает кремний в решетке  $SiO_2$ . При введении в кварц ионов  $Cu$  наблюдалась очень сильная его диффузия в решетку. Ионы  $Cu$  легко проходят сквозь пластинку кварца и оседают в виде пленки на противоположной стороне, полностью отображая рисунок напыленной поверхности. Присутствие интенсивного пика  $180^\circ C$  свидетельствует о том, что ионы  $Cu$  эффективно замещают щелочи и выполняют роль центров захвата. При облучении кристалла рентгеновскими лучами имеет место переход с переносом заряда  $Cu^+ + e \rightleftharpoons Cu^0$ , а при нагревании - обратный переход. При введении  $Cu$  сильно уменьшается пик ТВ  $310^\circ C$ , что объясняется конкуренцией за захват электрона между ионами  $Cu^+$  и кислородной вакансией и, вероятно, эффективное сечение захвата ионов  $Cu$  значительно превышает сечение захвата вакансии. В спектрах излучения присутствуют полосы 360 и 470 нм. Следует указать также на высокую электродиффузию  $Au$  в кварце. Как и в случае диффузии  $Cu$ , наблюдается пленка  $Au$  на противоположной стороне пластинки. Необлученный образец с  $Au$  имеет розовый цвет, который при облучении сменяется серовато-зеленой окраской. Нагревание до  $450^\circ C$  сопровождается максимумами ТВ при 185, 185, 230 и  $325^\circ C$  и восстановлением розовой окраски. Это указывает на то, что происходит изменение валентности  $Au$  согласно переходу  $Au^+ + e \rightleftharpoons Au^0$ . При электродиффузии переходных элементов  $Cr$ ,  $V$ ,  $Ni$ ,  $Co$  существенного различия в спектрах РЛ и ТВ не наблюдалось. Кривые ТВ характеризуются различным соотношением интенсивностей. Различаются они и по температурному положению пиков.

Таким образом, при электролитической обработке на воздухе и в вакууме происходят структурные изменения кварца; щелочные элементы могут быть удалены из кристалла или замещены одновалентными ионами  $Cu^+$  и  $Au^+$ . Трех- и четырехвалентные ионы создают дополнительные искажения в решетке, а некоторые из них ( $Mn$ ,  $Ti$ ) вызывают появление красной полосы излучения.

ТЕРМОВЫСВЕЧИВАНИЕ КВАРЦА, ПОДВЕРГ-  
НУТОГО ЭЛЕКТРОЛИЗУ НА ВОЗДУХЕ И В  
ВАКУУМЕ

А.И.Серебренников

Центры дымчатой окраски в кварце изучались методами оптической спектроскопии и ЭПР. Установлено, что появление дымчатой окраски обусловлено наличием дырочного  $Al$  - центра, модель которого, на основе данных ЭПР, впервые предложил О"Брайен. При облучении кварца ионизирующей радиацией электрон отрывается от одного из атомов кислорода тетраэдра, в котором кремний замещается алюминием и локализуется на ионе щелочного металла, располагающегося поблизости в структурном канале. Ионы щелочных металлов  $Li, Na$ , а также  $H$  и  $Ca$  служат центрами захвата электронов. С одной стороны, электрон, захваченный щелочным металлом, может переходить внутри ловушки в возбужденное состояние и обуславливает поглощение света в видимой области спектра, которое характеризуется двумя полосами абсорбции при 450 и 620 нм. С другой, в образцах после электролиза в вакууме эти полосы остаются неизменными, что свидетельствует о наличии дырочных  $Al$  -центров, не возмущенных щелочными ионами-компенсаторами. Образцы, обработанные электролизом в вакууме, не поглощаются в ультрафиолетовой области  $\lambda < 300$  нм/. Окрашивание их облучением /т.е. формирование дырочных центров/ вновь сопровождается образованием эквивалентного числа электронных центров, полосы поглощения которых лежат в ультрафиолетовой области.

В настоящей работе исследованы кристаллы дымчатого кварца с интенсивной почти черной окраской из Волинского месторождения, который по данным спектрального анализа отличается повышенным содержанием  $Al$  и щелочей, особенно  $Li$ . Из кристаллов приготовлены полированные пластинки размерами  $10 \times 10 \times 1$  мм, вырезанные перпендикулярно к оси  $C$ . Чтобы учесть и исключить влияние эффектов высокотемпературного обжига, в каждом опыте использовались две пластинки, одна из которых подвергалась электролизу, а другая - находилась рядом в тех же температурных условиях. Электролиз проводился между вольфрамовыми и молибденовыми электродами с напылением на пластинку  $Ca, Cr, Ti, Al, Au, Mn, V, Co, Ni, Zn$ , а при выносе щелочей - между графитовыми электродами. Условия опы-

тов на воздухе и в вакууме, облучение и термовысвечивание /ТВ/ проводилось с одинаковыми параметрами.

Многими авторами отмечалась очень слабая интенсивность ТВ темноокрашенных разновидностей дымчатого кварца-морриона. Для исследованного кварца также наблюдалась слабая термолуминесценция с тремя плохо разрешенными максимумами при 250, 285 и 310°C. При облучении природного непрогретого образца рентгеновскими лучами от трубки с вольфрамовым анодом / $U = 55$  кв,  $I = 18$  ма/ интенсивность излучения повышается незначительно /не более 5 раз/. На кривой термовысвечивания /КТВ/ появляется дополнительный интенсивный максимум при 180°C. После обесцвечивания кристалла при 450°C и повторном облучении одинаковой дозой интенсивность увеличивается примерно в тысячу раз. Особенно это характерно для максимума 310°C. Аналогичная картина наблюдается и при высокотемпературном отжиге на воздухе. Отжиг при 600°C в условиях глубокого вакуума еще значительно, порядка  $10^5$  раз, увеличивает интенсивность пика ТВ при 310°C относительно интенсивности природного образца. Пик ТВ 310°C отождествляется с наличием кислородной вакансии, захватившей электрон, так как в этом температурном интервале исчезает сигнал ЭПР от E-центра, отождествленного с кислородной вакансией. Значительное увеличение интенсивности ТВ дымчатого кварца-морриона при рентгеновском облучении его после обесцвечивания можно объяснить исходя из уменьшения интенсивности наведенной окраски относительно природной. Для дымчатого кварца одна из полос поглощения располагается при 450 нм и, как будет показано ниже, в этой же области находится полоса излучения дымчатого кварца. Поэтому часть излученных квантов в интенсивно окрашенных кварцах будет поглощаться самим материалом.

Интересные результаты получены при нагреве пластинок кварца в постоянном электрическом поле напряженностью 600 в/мм. При нагревании под током при температуре 600°C в течение 1 ч без напыления металлов как на воздухе, так и в вакууме, наблюдается появление пика ТВ 185°C и исчезновение максимума ТВ при 180°C, который обычно связывается с наличием щелочных металлов. Это указывает, что щелочи выносятся электрическим полем из кристалла по структурным каналам кварца. При этом кристаллы кварца, обработанные электролизом на воздухе, перестают окрашиваться рентгеновскими

лучами. Согласно измерениям поглощения в Ик-области, исчезновение окраски при электролизе на воздухе связывается с вхождением водорода, который препятствует окрашиванию кварца. В то же время при электролизе в вакууме образцы приобретают дымчатую окраску без облучения ионизирующей радиацией. Центры окраски дают спектр поглощения в Уф-области 250–180 нм и для них наблюдается характерный спектр ЭПР с явно выраженной анизотропией. Кроме того, у образцов, обработанных электролизом, появляются две полосы излучения в спектрах ТВ. Уф-полоса с максимумом при 360 нм преобладает в низкотемпературных пиках ТВ. Голубая /470 нм/ полоса присутствует во всех пиках ТВ, достигая максимального значения при температуре 310°С. Иначе выглядит спектр излучения кварца, подвергнутого электролизу в течение 8 ч в вакууме при температуре 600 С и напряженности поля 600 в/мм при отсутствии напыленных металлов. В спектрах рентгенолюминесценции и термовысвечивания полоса 470 нм, характерная для природных образцов кварца, полностью замещается Уф-полосой ( $\lambda = 360$  нм) очень большой интенсивности. Пик ТВ 180°С исчезает и в дальнейшем не восстанавливается, максимум же 310°С сильно увеличивается. Следовательно, электролиз кварца при высоких температурах производит структурные изменения, приводящие к перераспределению центров захвата и свечения.

#### ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЛЕНИТОВ НЕКОТОРЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

В.К.Куделя

К фотоэлектрическим эффектам относятся различные изменения электрических свойств или появление э.д.с. в полупроводнике под действием света. Изучение этих эффектов дает возможность определять рекомбинационные параметры и параметры зонной структуры полупроводников.

Фотоэлектрические свойства галенита изучались многими исследователями, поскольку сульфид свинца широко используется в технике обнаружения и измерения инфракрасного излучения. Автором сделана попытка использовать фото-э.д.с. галенита в геологических целях, Г.И.Князев, В.К.Куделя, 1965/.

В галените можно наблюдать фотопроводимость и фотовольтаический эффект на потенциальных барьерах, представляющий собой проявление фото-э.д.с. благодаря разделению инжектированных светом электронно-дырочных пар электрическим полем барьера. В настоящей работе измерялась фото-э.д.с., появляющаяся на барьере вблизи точечного контакта металла с полупроводником. Для достижения большой амплитуды фото-э.д.с. вместо опак-иллюминатора использовался осветитель ОИ-19. Регистрирующим прибором служил транзисторный милливольтметр постоянного тока чувствительностью 0,5 мВ, сконструированный на базе однокаскадного балансного усилителя тока. Измерения проводились в полированных образцах, отобранных из различных месторождений.

Фото-э.д.с. в галените проявляется не всегда и по своей величине значительно уступает термоэлектродвижущей силе. Максимальные значения фото-э.д.с. наблюдаются в галенитах Береговского месторождения, минимальные — в галенитах Раховского. Знак фотозлектродвижущей силы может быть положительным и отрицательным. Переменный знак фото-э.д.с. встречается в галенитах Береговского месторождения. Галениты остальных изученных месторождений характеризуются положительными значениями фото-э.д.с.

На Береговском месторождении, изученном наиболее детально, обнаружена изменчивость фотозлектрических свойств галенитов с глубиной. На глубоких горизонтах месторождения/550-740 м от поверхности/галенит обладает положительной фото-э.д.с. порядка 12-15 мВ. С продвижением вверх величина фото-э.д.с. уменьшается и на верхних горизонтах становится отрицательной. На верхних горизонтах месторождения, где галениты обладают переменным знаком термо-э.д.с., фотозлектродвижущая сила в большинстве случаев имеет положительные значения и лишь типичные р-галениты характеризуются отрицательной фото-э.д.с. Смена знака фото-э.д.с. выражена менее четко по сравнению с термо-э.д.с., так как среди галенитов с положительной фото-э.д.с. иногда встречаются галениты с отрицательной, и наоборот. Вблизи тектонических нарушений, где породы интенсивно раздроблены и изменены, галенит из вкрапленных руд обладает положительной термо-э.д.с. и высокой отрицательной фото-э.д.с.

В случае омических контактов появление фото-э.д.с. в минерале связано с неоднородностью либо освещения, либо полупроводника. При

этом возникает градиент концентрации фотоносителей, что вызывает их диффузию, в результате чего появляется фото-э.д.с., известная под названием эффекта Дембера. Знак фото-э.д.с. определяется подвижностью электронов и дырок и их концентрацией в различных участках освещенной поверхности. При измерении разности потенциалов между электродом, помещенным на освещенной поверхности образца и на его неосвещенной части, величина и знак фото-э.д.с. определяются разностью подвижностей электронов и дырок. При одинаковой подвижности носителей противоположного знака фото-э.д.с. не обнаруживается. В случае примесной фотопроводимости э.д.с. Дембера является функцией концентрации и подвижности носителей одного знака. Наблюдаемый фотоэлектрический эффект в известной мере аналогичен явлению термо-э.д.с. И в том, и другом случае измеряется разность между уровнем Ферми в невозмущенной области и квазиуровнем Ферми вблизи зонда.

Кроме фото-э.д.с. Дембера при использовании точечного металлического контакта возможно появление вентильного фотоэффекта. При освещении контактной области светом все генерируемые электроны будут задерживаться контактным полем и оставаться в  $n$ -полупроводнике, а дырки достигнут  $p$ - $n$ -перехода и под действием контактного поля перейдут в металл. В результате через  $p$ - $n$ -переход пойдет фототок, что создаст разность потенциалов в пропускном направлении и понизит потенциальный барьер. Полученная разность потенциалов представляет собой фото-э.д.с. холостого хода.

Таким образом, в галените  $n$ -типа должна наблюдаться отрицательная фото-э.д.с., т.е. темновой электрод должен заряжаться отрицательно. Изучение образцов показало, что в галените с электронной проводимостью, как правило, обнаруживается положительная фото-э.д.с., что связано с появлением туннельного эффекта. Когда концентрация примесей и свободных носителей в полупроводнике достаточно велика, то на контакте с металлом образуется очень тонкий запирающий слой. В этом случае ток в запирающем направлении начинает возрастать более резко и при меньших напряжениях, чем в пропускном направлении, и, по существу, мы имеем обращенный диод, т.е. запирающее направление становится пропускным, а пропускное — запирающим. В этом случае электроны из полупроводника будут легко переходить в металл до тех пор, пока возникающая разность потенциалов не урав-

новесит образовавшийся градиент концентраций. При этом в *n*-галените темновой электрод будет заряжаться положительно, а в *p*-галените — отрицательно.

С изменением степени легирования галенитов меняется и их вольт-амперная характеристика. Исследования показали, что в *n*-галенитах проводимость в обратном направлении составляет около  $10^{-1}$  сим, а в прямом — не более  $10^{-4}$  сим. Поскольку туннельный эффект связан с концентрацией носителей, то в различных образцах возможно появление то положительной, то отрицательной фото-э.д.с. Однако в *n*-галенитах положительная фото-э.д.с. резко преобладает, что объясняется большой концентрацией доноров в естественных кристаллах сульфида свинца. В *p*-галенитах чаще наблюдается положительная фото-э.д.с. /туннельный эффект отсутствует/ и только в дырочных галенитах с высокой концентрацией носителей фото-э.д.с. приобретает отрицательный знак.

При освещении полированного шлифа происходит незначительное нагревание электрода и образца, в результате чего в цепи кроме фото-э.д.с. появляется термо-э.д.с. Ее величина составляет около 10–30 мкв, тогда, как фото-э.д.с. в галенитах из изученных месторождений колеблется от 500 до 20000 мкв. Следовательно, при освещении галенита возникает комбинированная фото-термо-э.д.с., однако по сравнению с фото-э.д.с. величина термоэффекта на два-три порядка ниже. В данном случае нецелесообразно учитывать термоэлектрический потенциал, поскольку его величина меньше относительной ошибки измерений /0,5%/. Кроме того, время отклика фотоэффекта много меньше, чем время инерционности тепловых явлений, что позволяет даже при сопоставимых величинах отделять фотоэлектрические эффекты от тепловых.

Таким образом, фото-э.д.с. в галенитах из рипогенных месторождений возникает вследствие образования запирающего слоя на точечном контакте. Фото-э.д.с. Дембера характеризуется значительно меньшими величинами или вообще отсутствует, так как подвижность электронов и дырок в галените примерно одинакова. Изучение фотоэлектрических свойств галенитов позволяет выяснить некоторые детали рудной зональности полиметаллических месторождений.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНЫХ  
ЦЕНТРОВ В СУЛЬФАТЕ КАЛЬЦИЯ, АКТИ-  
ВИРОВАННОМ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕ-  
МЕНТАМИ

Г.В.Кузнецов, В.В.Мазыкин

Для изучения центров захвата в природных ангидритах и связи их с редкоземельными примесными элементами в кристаллической решетке последних потребовался синтез активированного сульфата кальция. Сведения о спектроскопических свойствах синтетического  $\text{CaSO}_4$  -TR недостаточно полны. Ранее в основном изучались соединения, активированные *Sm* и *Sm, Mn*. Термолюминесценция /ТЛ/ синтетических ангидритов изучалась лишь в области низких температур.

В последнее время появились сообщения о высокотемпературной ТЛ  $\text{CaSO}_4$  - *Ti* и  $\text{CaSO}_4$  - *Dy*. В то же время методами фото- и рентгенолюминесценции в природных ангидритах нами было обнаружено присутствие ряда редкоземельных ионов:  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{2+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ .

Для получения более полной картины синтезирован ряд соединений, активированный *Ce*, *Pr*, *Nd*, *Sm*, *Eu*, *Gd*, *Tb*, *Dy*, *Ho*, *Er*, *Ti*, *Yb*. Активация проводилась по следующей методике. Порошок сульфата кальция смешивался с окислами TR в количествах, соответствующих содержанию активатора 0,5%, и тщательно перетирался до пудрообразного состояния. Затем смесь заливалась концентрированной серной кислотой, выдерживалась сутки и после выпаривания прокаливалась в течение 1,5 ч при температуре 1000°C. Тем же операциям подвергался и неактивированный  $\text{CaSO}_4$ , используемый в дальнейшем для сравнения с активированными образцами.

ТЛ полученных фосфоров исследовалась по общепринятой методике в температурном интервале 20-600°C со скоростью нагрева 0,4°/сек. Возбуждение образцов производилось рентгеновскими лучами в течение 15 мин. Для ряда образцов, активированных элементами, обладающими свечением в видимой и ультрафиолетовой областях спектра, получены спектры ТЛ.

Эле- менты	Температура, °C											
	$T_1 = 80$	$T_2 = 125$	$T_3 = 180$	$T_4 = 240$	$T_5 = 275$	$T_6 = 300-310$	$T_7 = 340$	$T_8 = 470-420$	$T_9 = 440$	$T_{10} = 470$	$T_{11} = 540$	$T_{12} = 580$
<i>Ce</i>	I	0,8	-	-	-	0,4	0,5	0,8	-	I	-	-
<i>Pr</i>	I	0,4	-	I	-	0,5	-	0,5	-	-	-	-
<i>Nd</i>	I	0,4	-	0,5	-	0,2	-	I	-	-	-	-
<i>Sm</i>	I	0,4	-	0,4	-	0,2	-	I	-	0,4	-	-
<i>Eu</i>	-	I	0,8	I	0,6	-	-	0,5	0,5	-	-	-
<i>Gd</i>	I	0,5	-	0,2	-	-	I	I	-	-	-	-
<i>Tb</i>	I	0,5	-	0,5	-	I	-	0,3	-	-	-	-
<i>Dy</i>	I	0,4	-	0,3	-	-	I	0,8	-	-	0,4	-
<i>Ho</i>	I	0,3	-	0,3	-	0,4	-	I	-	-	-	-
<i>Er</i>	I	0,5	-	I	-	-	-	0,9	-	-	-	-
<i>Tm</i>	I	0,4	-	I	-	0,4	-	0,9	0,2	-	-	0,3
<i>Yb</i>	I	0,8	-	-	-	-	I	-	-	-	-	-
<i>Lu</i>	0,3	I	-	0,5	-	-	0,4	I	0,8	-	-	-

Результаты эксперимента сведены в таблице. Для сравнения приведена ТЛ чистого  $\text{CaSO}_4$ . Интенсивности отдельных максимумов даны в относительных единицах, причем за единицу принималась величина самого интенсивного максимума отдельно в низкотемпературной /20 - 200°C/ и в высокотемпературной /200 - 600°C/ области. Это связано с различной стабильностью во времени и различным порядком интенсивностей в указанных областях температур.

Характерно, что за некоторыми исключениями положения максимумов ТЛ в активированных образцах соответствуют положениям основных максимумов неактивированного  $\text{CaSO}_4$ : 80 - 125 - 240 - 300 - 420°C. Следует отметить, что все эти максимумы зафиксированы и в природных ангидридах из различных месторождений.

Кроме этих основных максимумов проявляется максимумы свечения, характерные для отдельных ТК:  $T_3$  (Eu),  $T_{10}$  (Ce, Sm),  $T_{11}$  (Dy),  $T_{12}$  (Tm).

Показательно, что все эти максимумы отмечены лишь для элементов, обладающих люминесценцией в видимой или ближней ультрафиолетовой областях спектра.

Активирующие элементы, которым свойственна люминесценция в дальней ультрафиолетовой и инфракрасной областях, дополнительных максимумов не создают ( $Nd$ ,  $Gd$ ,  $Yb$ ).

Влияние ионов  $IR$  обнаруживается также в подавлении и даже полном исчезновении отдельных максимумов свечения, характерных для чистой основы  $CaSO_4$ : не проявляется самый низкотемпературный максимум  $T_1 - Eu$ ;  $T_4 - Ce$ ;  $T_8 - Pr, Eu$ .

Наиболее сложный участок кривой ТЛ - 280-340°C с большими сдвигами максимума свечения. Это связано с наложением нескольких максимумов, обладающих и различным спектральным составом свечения, что обнаружено при исследовании спектров ТЛ. В естественных ангидридах наблюдается та же картина, причем в этой области у них запасается основная светосумма.

Рассмотрены также спектры ЭПР, полученные на серийном радиоспектрометре РЭ-1301 ( $\lambda \sim 3,2$  см). Спектры возбужденных образцов записывались вначале при комнатной температуре, затем образцы последовательно выдерживались в течение 10 мин при температурах 100 - 450°C через каждые 50 град с промежуточным охлаждением, после которого регистрировался сигнал ЭПР.

Во всех образцах зафиксированы при комнатной температуре два центра с параметрами линий:  $g_1 = 2,012 \pm 0,001$  и  $g_2 = 2,004 \pm 0,001$ .

Соотношение интенсивностей линий для различных  $TR$  колеблется в широких пределах.

Температурная обработка выявила различную термическую стабильность центров. Интенсивность обеих линий падает с повышением температуры до полного исчезновения: первая линия исчезает при 220 - 250°C, вторая - в области 400°C.

Таким образом, в результате проведенных исследований отмечается существование двух различных групп центров захвата - решеточных, т.е. свойственных самой кристаллической основе  $CaSO_4$ , и активаторных, связанных с замещением основного катиона решетки  $Ca^{2+}$  ионами  $TR$ . Решеточные центры относительно неизменны. Влияние активатора на них сказывается лишь в большем или меньшем изменении запасаемой ими светосуммы, причем максимальное подавляющее воздействие оказывают элементы, обладающие наибольшей спо-

способностью к потере электронов /окислению до состояния  $TR^{4+}/$  -  
Ce, Pr, Tb.

Отмеченные парамагнитные центры связываются именно с такими решеточными центрами захвата, соответствующими максимумам ТЛ 240 и 410-420<sup>0</sup>С, и определяются как  $SO_2^-$  и  $O_2^{3-}$  соответственно.

Высокотемпературные максимумы ТЛ, по-видимому, обусловлены замещением ионами Eu, Sm, Dy, Tm ионов  $Ca^{2+}$ , которые при радиационном воздействии /кроме Dy/ способны восстанавливаться до двухвалентного состояния с запасанием определенной светосуммы.

### МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ КВАРЦА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ Б.М.Мицюк

Кварц - наиболее распространенный породообразующий минерал. Кроме того, он образует самостоятельные месторождения, представляющие собой продукт кристаллизации кварцевых тел /блоков/ из пересыщенных гидротермальных растворов. Кварц относится к наиболее стабильной форме существования кремнезема как в достаточно глубинных, так и поверхностных зонах земной коры. Поэтому он является конечной стадией кристаллизации полуаморфных и аморфных форм кремнезема, образующихся в процессе выветривания пород, а также при осаждении кремневой кислоты из поверхности и подземных вод.

Как показало изучение состава и свойств сосуществующих фаз газовой-жидких включений в кристаллах кварца различного генезиса, маточные растворы, из которых происходило образование кварца, имеют обычно щелочную реакцию и содержат соли щелочных элементов. Жильный и пегматитовый кварц возник в области температур 200-450<sup>0</sup>С и давлений 400-700 ат.

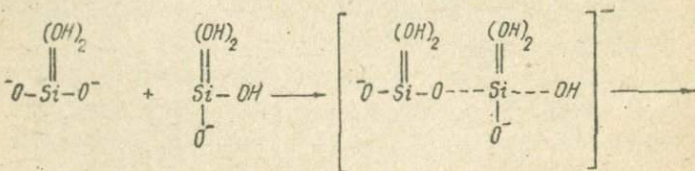
Из экспериментальных работ, относящихся к синтезу кварца, в частности к выращиванию монокристаллов на затравках, следует, что кварц наиболее активно растет из щелочной среды, тогда как в нейтральной он образуется с большим трудом /при высоких значениях температуры и давления/. В кислой среде кварц возникает только в присутствии фтористоводородной кислоты.

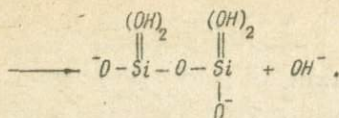
Таким образом, процесс синтеза кварца является каталитическим и катализируется ионами  $\text{OH}^-$ . Исходя из электроноакцепторных свойств атома кремния и электронодонорных свойств атома кислорода в гидроксильной группе нами предложен механизм образования кварца.

Электроноакцепторные свойства кремния обусловлены наличием у него незаполненных довольно низких по энергии  $\alpha$ -орбиталей, благодаря которым соединения кремния /особенно органические/ могут участвовать в донорно-акцепторных взаимодействиях с различными активными молекулами и ионами. Этим объясняется также склонность ортокремниевой кислоты к полимеризации в водных растворах.

Образование кварцевой фазы и представляет собой случай полимеризации кремниевой кислоты, наблюдающийся, однако, в условиях, благоприятствующих ее ионизации и поликонденсации, что способствует образованию преобладающего количества силоксановых связей типа  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ . В то же время простая полимеризация, протекающая с большой скоростью в кислой, нейтральной и слабощелочной среде, дает сильно гидроксильрованный продукт /гель поликремниевой кислоты/. Для его кристаллизации наряду с дегидратацией вещества требуется дополнительная перестройка структуры.

В щелочной среде молекулы ортокремниевой кислоты значительно ионизированы, что облегчает их конденсацию с образованием кварцевой структуры. В качестве примера представим следующую упрощенную схему процесса поликонденсации, например для ионов типа  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  и  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{--}$ :





Отщепляющийся при этом ион  $\text{OH}^-$  является катализатором процесса и используется в дальнейшей ионизации кремниевой кислоты. Подсиликатные ионы, а также ионизированная поверхность затравки являются теми активными центрами/центрами типа  $\equiv\text{Si} - \text{O}^-$ , которые атакуют атомы кремния растворенных мономерных и слабо полимеризованных ионов и извлекают их из растворов. Последнее обусловлено различием донорно-акцепторных свойств связи  $\text{Si}-\text{O}$  в мономерном и полимерном состоянии.

Как видно из схемы, важным и необходимым условием образования силоксановой связи  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ , а следовательно, и кварца, является наличие в силикатных ионах гидроксильных групп. Поэтому при полной ионизации кремниевой кислоты в сильнощелочных средах ее поликонденсация невозможна. В слабощелочных и нейтральных растворах степень ионизации кремниевой кислоты невысока, что сказывается на ее склонности к поликонденсации. Поэтому процесс кварцеобразования в этих случаях затруднен. В кислых средах он вообще не происходит, за исключением растворов фтористоводородной кислоты, в которых ион фтора ведет себя в некоторой степени аналогично ионам  $\text{OH}^-$ , способствуя перераспределению электронной плотности на атомах кремния кремниевой кислоты.

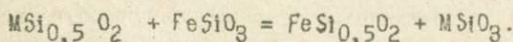
ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ Ca, Mn, Co  
и Ni НА УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ ГИПЕР-  
СТЕНА С ОЛИВИНОМ И КВАРЦЕМ

В.А.Курепин

Парагенезис железомagneзиального ортопироксена, оливина и кварца является потенциальным геобарометром. Однако применение экспериментальных данных по системе  $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$  к природ-

ным минеральным парагенезисам требует учета возможного влияния дополнительных компонентов и в частности Ca, Mg, Co и Ni. Сведения о равновесиях оливинов /Ол/, пироксенов /Пи/ с модификациями кремнезема /Кв/ позволяют оценить это влияние.

Известны PT-условия равновесия Ол + Кв = Пи в системах FeO - SiO<sub>2</sub> и CoO - SiO<sub>2</sub> [1,2], а также составы фаз Fe / (Fe+M) равновесий Ол + Пи + Кв при атмосферном давлении: в системах MgO - FeO - SiO<sub>2</sub> [3,4], MnO - FeO - SiO<sub>2</sub> при 1150°C [5], CaO - FeO - SiO<sub>2</sub> при 1080°C [6]. Согласно термодинамическому расчету /В.А.Курепин, наст. сб./, при 1100°C давление метастабильного равновесия Ол + Кв = Пи в системе NiO - SiO<sub>2</sub> близко к 35 кбар. По этим данным построена PX-диаграмма равновесий Ол + Пи + Кв в системах MO - FeO - SiO<sub>2</sub>, где M = Ca, Mg, Co, Ni, для температуры 1100°C/рисунок/. В каждой тройной системе составы Ол и Пи равновесия Ол + Пи + Кв образуют "оливиновую" и "пироксеновую" линии, соединяющие точки равновесий Ол + Кв = Пи в бинарных системах FeO - SiO<sub>2</sub> и MO - SiO<sub>2</sub>. Равность отношений  $X = Fe / Fe + M$  в равновесных оливинах и пироксенах, достигающая наибольшего значения при  $X_{Ол} + X_{Пи} \approx 1$ , зависит от величины свободной энергии  $\Delta G^{MFe}$  обменной реакции



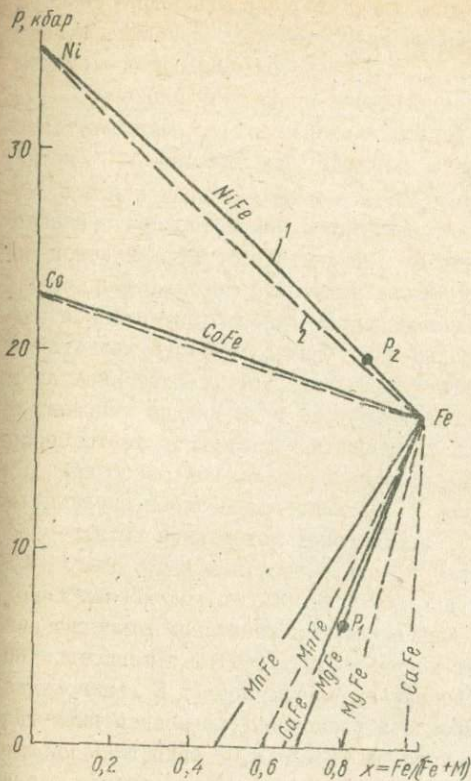
Эта величина определяется уравнением

$$\Delta G^{MFe} = \Delta G^M - \Delta G^{Fe} = \Delta V^M / P - P^M / - \Delta V^{Fe} / P - P^{Fe} /,$$

где  $\Delta G^M$  и  $\Delta G^{Fe}$  - свободные энергии реакции  $MSi_{0,5}O_2 + 1/2 SiO_2 = MSiO_3$  и  $FeSi_{0,5}O_2 + 1/2 SiO_2 = FeSiO_3$  при давлении P;  $\Delta V^M, \Delta V^{Fe}$ ,  $P^M, P^{Fe}$  - объемные эффекты и давления равновесий Ол + Кв = Пи.

Допуская идеальность твердых растворов, находим, что максимальное различие значений  $X_{Ол}$  и  $X_{Пи}$  в системах CoO - FeO - SiO<sub>2</sub> и NiO - FeO - SiO<sub>2</sub> составляет 0,02 и 0,05 соответственно.

Пироксены MgSiO<sub>3</sub>, MnSiO<sub>3</sub> и CaSiO<sub>3</sub> устойчивы при 1 ат, а соответствующие равновесия Ол + Кв = Пи могут относиться к мнимой области отрицательных давлений. Поэтому положение "оливиновых" и "пироксеновых" линий тройных систем определяем, соединяя составы фаз равновесий Ол + Пи + Кв при 1 ат с точкой равновесия Ол + Кв = Пи в системе FeO - SiO<sub>2</sub>. Следует отметить противоречи-



Зависимость от давления состава фаз равновесий Ол+Пи+Кв в системах  $MO - FeO - SiO_2$  при  $1100^\circ C$ :  
 1 - состав пироксена; 2 - состав оливина.

ному значению, когда свободные энергии  $\Delta G_{N^1M^2}$  невелики, твердые растворы идеальны, а "пироксеновые" и "оливиновые" линии близки к прямым, соединяющим точки равновесий Ол+Кв=Пи. В противном случае расчет дает ориентировочные величины смещения равновесия. Изменение давления равновесия железомagneзиальных пироксена и оливина с кварцем при вхождении 1 мол. %  $MSiO_3$  в Пи или 1 мол. %  $MSi_0,5O_2$  в Ол приведено в таблице.

вость сведений о предельном составе железомagneзиально-го пироксена и равновесно-го с ним оливина при 1 ат. При построении PX-диаграммы использованы данные [8].

Пусть давление равновесия Ол+Пи<sub>x</sub>+Кв с определенным отношением  $Fe/(Fe+M)$  в пироксене /или оливине/ составляет  $P_1$  в системе  $M^1O - FeO - SiO_2$  и  $P_2$  в системе  $M^2O - FeO - SiO_2$ . При замещении части компонента  $M^1$  в первом парагенезисе компонентом  $M^2$  давление равновесия сместится в сторону  $P_2$  и достигнет его при полном замещении компонента  $M^1$ . Можно допустить, что это смещение пропорционально отношению  $M_2/(M_1+M_2)$  в пироксене /или оливине/. Тогда при замещении  $n$  мол. % компонента  $M^1$  компонентом  $M^2$  в пироксене /или оливине/ определенного состава  $X$  давление равновесия Ол+Пи+Кв изменится на  $n(P_2 - P_1)/100(1-X)$ . Эта оценка близка к реаль-

Минерал	Изменение давления равновесия Ол + Пи + Кв, кбар			
	Са	Мп	Со	Мп
Пироксен / Fe, Mg / SiO <sub>3</sub>	+ 0,04	+ 0,2	+ 0,6	+ 0,7
Оливин / Fe, Mg / Si <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>	- 3,0	+ 0,4	+ 0,9	+ 1,0

Вхождение Са и Мп в пироксен мало изменяет давление равновесия Ол + Пи + Кв, вхождение Со и Мп в пироксен и оливин увеличивает, а вхождение Са в оливин сильно уменьшает давление равновесия. Содержание кобальта и никеля в природных пироксенах ничтожно, поэтому влиянием этих компонентов можно пренебречь. Так как смещение равновесия из-за вхождения Са и Мп в пироксен незначительно, состав пироксена в парагенезисе Ол + Пи + Кв хорошо отражает условия образования горной породы. И наоборот, состав Са-содержащего оливина из этого парагенезиса не используется для геобарометрии.

При уточнении составов фаз равновесия Ол + Пи + Кв в системе MgO - FeO - SiO<sub>2</sub> при высоких температурах возможны исправления расчетных величин. Однако оценка влияния дополнительных компонентов на смещение равновесия Ол + Пи + Кв существенно не изменится. Полученные ориентировочные величины могут служить для характеристики смещения равновесия и при более низких температурах.

### Л и т е р а т у р а

1. Lindsley D.H. Ferrosilite. - Year Book Carnegie Inst. Wash., 1965, N 64.
2. Akimoto S. et al. Polymorphic transitions of pyroxenes FeSiO<sub>3</sub> and CoSiO<sub>3</sub> at high pressures and temperatures. - J. Geophys. Res., 1965, vol. 70, N 2.
3. Bowen N.L. and Schairer J.F. The system MgO - FeO - SiO<sub>2</sub>. - Amer. J. Sci., 1935, vol. 229.
4. Kitayama K. and Katsura T. Activity measurements in ortho-silicate and metasilicate solid solutions. - Bull. Chem. Soc. Japan, 1948, vol. 41, N 5.
5. Schwerdtfeger K. and Muan A. Activities in olivine and pyroxenoid solid solutions in the system Fe - Mn - Si - O at 1150° C. - Trans. Met. Soc. AIME, 1966, vol. 236.
6. Johnson R.E. and Muan A. Activity-composition relations in solid solutions of the system CaO - FeO - SiO<sub>2</sub> in contact with metallic iron at 1080° C. - Trans. Met. Soc. AIME, 1967, vol. 239, N 12.

# НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СТАРЕНИЯ КРЕМНЕЗЕМА ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКЕ

Б.М. Мицок

Огромные количества аморфного кремнезема, образующиеся при осаждении растворенной кремниевой кислоты из поверхностных вод химическим или биогенным путем, а также в результате выветривания и вулканогенной деятельности и пр., претерпевают при старении значительные изменения, превращаясь в кварц и его разновидности.

Начальный этап этих превращений — образование полимерных форм кремниевой кислоты /гелей/. Эти системы характеризуются огромной удельной поверхностью и высокой степенью гидратации. Однако в процессе гидротермального старения уже при относительно невысоких температурах происходит уплотнение аморфного кремнезема, сопровождающееся сокращением удельной поверхности, ростом частиц и увеличением степени конденсации поликремниевой кислоты с образованием силоксановых связей  $Si-O-Si$ . Особенно интенсивно эти процессы протекают в щелочной среде.

При старении первичные полимерные частицы укрупняются за счет более мелких частиц, обладающих высокой свободной поверхностной энергией и, следовательно, растворяющихся в первую очередь. В результате образуются крупные глобулы, в полостях между которыми может отлагаться кремнезем. Глобулы достигают размеров 1000–3000 Å. Крупноглобулярный /опаловидный/ кремнезем обладает специфическими свойствами, в частности пониженной скоростью растворения и относительно невысокой предельной растворимостью. Это обусловлено значительной поликонденсацией кремнеземного вещества за счет интенсивного образования внутримолекулярных связей типа  $Si-O-Si$  и малой реакционной способностью вследствие этого внутренних атомов кремния.

Гидротермально состаренный кремнезем при более глубокой обработке /особенно в щелочной среде/ претерпевает качественно новые превращения — происходит внутреннее структурное упорядочение, приводящее к образованию кристаллических разновидностей кремнезема.

Показано, что первой стадией таких превращений аморфного кремнезема является образование промежуточной кристаллической фазы: X- или Y-кремнезема. Первая, хотя и сильно разупорядочен-

ная, получена ранее, вторая – синтезирована нами впервые. Обе формы отличаются пластинчатым строением, содержат структурные гидроксильные группы и имеют другие специфические особенности. Рентгенографическое и ИК-спектроскопическое исследования, выполненные в лаборатории А.И.Растрenenko и Л.И.Горогоцкой, указывают на существенное отличие этих форм кремнезема от других, известных в литературе. Однако некоторые данные проведенных исследований указывают на присутствие в этих структурах элементов кварца, что позволяет считать их промежуточной стадией синтеза последнего.

В некоторых работах указывается на образование в качестве промежуточных форм низкотемпературного кристобалита, тридимита, китита и др. Вероятно, это имеет место в присутствии в реакционной среде примесей, в частности ионов поливалентных металлов.

Кинетика образования X- и Y-форм кремнезема и последующего перехода их в кварц определяется физико-химическими условиями, в которых протекают эти превращения. В первую очередь она зависит от температуры, давления, природы и pH среды, наличия солей щелочных элементов и пр. В присутствии некоторых многозарядных катионов эти переходы затруднены, что связано с влиянием их на растворимость кремнезема и ингибирующим действием на центры кристаллизации.

#### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ПИРОКСЕНОВ $FeSiO_3$ , $CoSiO_3$ и $NiSiO_3$

В.А.Курепин

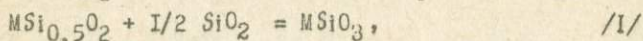
Изучение устойчивых пироксенов при высоких и сверхвысоких давлениях важно для познания состояния вещества глубинных частей Земли. Экспериментальными исследованиями установлены условия равновесия  $Ol + Kz = Pi^*$  в системах  $FeO - SiO_2$  и  $CoO - SiO_2$ , определяющие минимальные давления устойчивости пироксенов  $FeSiO_3$  и

---

\*Кв – кварц, Ко – коусит, Ол – оливин, Пи – пироксен, Ст – стшовит, Тр – тридимит, Фа – фаялит, Фс – ферросилит.

$\text{CoSiO}_3$  [1,2]. Попытки синтезировать пироксен  $\text{NiSiO}_3$  при 800 - 1200°C и давлении до 40 кбар были безуспешны. При давлении около 100 кбар отмечено разложение пироксенов  $\text{FeSiO}_3$  и  $\text{CoSiO}_3$  на шпинель и стивовит [2,3].

В настоящей работе предпринята попытка исследовать условия устойчивости пироксенов  $\text{FeSiO}_3$ ,  $\text{CoSiO}_3$  и  $\text{NiSiO}_3$  методом термодинамического расчета. Для этого использованы сведения с свободной энергии  $\Delta G_I^M$  и объемном эффекте  $\Delta V_I^M$  реакций

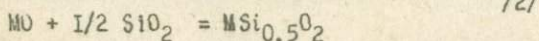


где  $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ , и по формуле

$$(\Delta G_I^M)_{P_2} = (\Delta G_I^M)_{P_1} + \Delta V_I^M (P_2 - P_1)$$

вычислены значения свободной энергии  $\Delta G_I^M$  для давлений до 100 кбар. При этом принято широко используемое допущение, что объемные эффекты  $\Delta V_I^M$  реакций /1/ не зависят от  $T$  и  $P$ .

Надежную характеристику свободных энергий реакций в системах  $\text{MO} - \text{SiO}_2$ , где  $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Ca}$ , дают экспериментальные данные об активности компонентов в равновесных твердых растворах. Анализ этих данных показывает, что при  $T \sim 1100^\circ\text{C}$  и 1 ат между свободной энергией  $\Delta G_I^M$  реакций /1/ и свободной энергией  $\Delta G_2^M$  образования оливина из окислов



существует линейная зависимость

$$\Delta G_I^M = 0,42 \Delta G_2^M + 1,5 \text{ ккал.}$$

Таким способом по экспериментальным значениям  $\Delta G_2^M$  найдены приближенные значения свободных энергий  $\Delta G_I^{\text{Fe}}$ ,  $\Delta G_I^{\text{Co}}$  и  $\Delta G_I^{\text{Ni}}$  реакций  $\text{Ol} + \text{Tr} = \text{Pi}$ , равные 0,7; 0,9 и 1,3 ккал соответственно. С учетом поправки на разность свободных энергий образования кварца и тридимита две первые величины хорошо согласуются со значениями  $\Delta G_I^{\text{Fe}}$  и  $\Delta G_I^{\text{Co}}$ , которые определены по  $P\text{T}$ -условиям равновесий  $\text{Ol} + \text{Kv} = \text{Pi}$  и их объемным эффектам [4]. Для дальнейших расчетов значения  $\Delta G_I^{\text{Fe}}$ ,  $\Delta G_I^{\text{Co}}$  и  $\Delta G_I^{\text{Ni}}$  реакций  $\text{Ol} + \text{Kv} = \text{Pi}$  при 1100°C и 1 ат приняты равными 0,6; 0,8 и 1,3 ккал соответственно.

Для нахождения объемных эффектов реакций /1/ использованы значения молярных объемов оливинов, шпинелей  $M\text{SiO}_{1,5}\text{O}_2$ , ортопироксенов, модификаций кремнезема, заимствованные из новейших литературных источников. Анализ фактического материала показал, что в стандарт-

ных условиях между мольными объемами соединений  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  и  $Ca$  двух кристаллохимических рядов МХ и МУ существует линейная зависимость типа  $V_{MX} = aV_{МУ} + b$ , где  $a$  и  $b$  — коэффициенты. В частности, связь между мольными объемами ортопироксенов  $M SiO_3$  и карбонатов  $MCO_3$  выражается уравнением

$$V_{MSiO_3} = 0,915V_{MCO_3} + 6,84, \text{ см}^3/\text{моль},$$

при помощи которого определяем объем пироксена  $NiSiO_3$  /31,0 см<sup>3</sup>/моль/.

Давления полиморфных переходов при 1100°C ( $\alpha$ -кварц — коусит, коусит — стишовит, переход оливинов в шпинель) определены по экспериментальным данным [6-8].

Термодинамический расчет свободной энергии  $\Delta G_I^M$  реакций  $M Si_{0,5} O_2 + 1/2 SiO_2 = M SiO_3$  при 1100°C как функции давления и фазового состава привел к следующим результатам /рисунок/.

В рассмотренном интервале давлений пироксен  $NiSiO_3$  неустойчив, так как величина  $\Delta G_I^{Ni}$  имеет положительное значение. Устойчивость никелевого пироксена можно предполагать лишь в узкой области давлений /~ 32 кбар/ вблизи полиморфных переходов  $Ni$ -оливин — шпинель и кварц — коусит, если истинные значения  $\Delta G_I^{Ni}$  или  $\Delta V_I^{Ni}$  меньше величин, принятых при расчете. Кроме того, никелевый пироксен может быть устойчив в той же области давлений при более низких температурах, при которых свободные энергии  $\Delta G_I^M$  имеют меньшие значения.

Пироксен  $CoSiO_3$  при 1100°C устойчив от 22 и примерно до 100 кбар, при котором распадается на шпинель и стишовит, что согласуется с экспериментальными данными.

Ферросилит  $FeSiO_3$ , устойчивый при давлении выше 18 кбар, приблизительно при 70 кбар распадается на шпинель и коусит. Значение  $\alpha P/\alpha T$  равновесия  $Фс = Шц + Ко$ , найденное по значениям  $\alpha P/\alpha T$  реакций  $Фа + Кв = Фс$ ,  $Фа = Шп$ ,  $Кв = Ко$  и их объемным эффектам, равно примерно 30 бар/град. Эти выводы находятся в противоречии с экспериментальными данными, согласно которым ферросилит распадается на шпинель и стишовит при давлении около 100 кбар [4]. Однако свободная энергия  $\Delta G_I^{Fe}$  сохраняет отрицательное значение до давления 100 кбар лишь в том случае, если объемные эффекты  $\Delta V_I^{Fe}$  всех реакций /I/ меньше принятых на 0,7 см<sup>3</sup>/моль. Эта величина, очевидно, лежит за пределами погрешности расчета.



3. Ringwood A.E. Phase transformations and the constitution of the mantle. - Phys. Earth Planet. Inter., 1970, vol.3.
4. Akimoto S. and Syono Y. High-pressure decomposition of the system  $\text{FeSiO}_3 - \text{MgSiO}_3$ . - Phys. Earth Planet. Inter., 1970, vol.3.
5. Курепин В.А. Свободные энергии реакций в системах  $\text{M}^{\text{I}}\text{O} - \text{M}^{\text{II}}\text{O} - \text{SiO}_2$  и связь между ними. - Геохимия, 1973, № 1.
6. Boyd F.R. Geological aspects of high pressure research. - Science, 1964, vol.145.
7. Akimoto S., Syono Y. Coesite - stishovite transition. - J. Geophys. Res., 1969, vol.74, № 6.
8. Ringwood A.E., Major A. The system  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{Fe}_2\text{SiO}_4$  at high pressures and temperatures. - Phys. Earth Planet. Inter., 1970, vol.3.

К МЕТОДИКЕ РАСЧЕТА ПАРАМЕТРОВ  
ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ ПРИРОДНЫХ  
КАЛИШПАТОВ  
С.А.Свердлова

Расчет параметров элементарной ячейки для минералов триклинной сингонии связан с громоздкими вычислениями системы уравнений с шестью неизвестными. Для калишпатов, в частности, добавляются свои трудности, связанные с индексацией рефлексов и не всегда четким разрешением пиков. В данной работе на основании многих замеров и вычислений выявлены наиболее удобные рефлексы для расчетов параметров элементарных ячеек калишпатов.

Исследовались образцы калишпатов из гранитоидов средней части Украинского щита.

Съемка образцов производилась на рентгеновском аппарате УРС-50-ИМ, излучение  $\text{Cu K}\alpha$  при следующем режиме работы: скорость движения -  $1/4$  град/мин,  $U = 35$  кв,  $I = 10$  ма, щель расхождения -  $0,5$  мм, щель вхождения -  $0,25$  мм, щель рассеяния -  $0,5$  мм, шкала -  $2$  см/град; диапазон рабочих углов  $2\theta$   $12 - 52^\circ$ . Для более точного определения  $d$  в образец в качестве эталона подмешивался флюорит. Отсчеты брались по середине пиков на высоте, равной приблизительно  $2/3$  высоты пика. Эта величина рекомендована Г. и Дж.Х.Донней как наиболее точная.

В основу индексации рефлексов отражения положен метод Ито с учетом индексационных таблиц Томаса Уайта и Давида Стюарта, предложенных для природных калиевых полевых шпатов с различной степенью упорядоченности.

Так как большинство изученных калишпатов имеет высокую степень триклинности ( $\Delta\rho = 0,87 \pm 1,00$ ), то использовались в основном таблицы индексации для максимальных микроклинов.

Расчеты производились по формуле, выражающей общую зависимость между  $d$  и параметрами обратной ячейки для минералов триклинной сингонии:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^* b^* \cos\gamma^* + 2klb^* c^* \cos\alpha^* + 2lhc^* a^* \cos\beta^*.$$

Формулы перевода параметров обратной ячейки в прямую взяты у Г. и Дж.Х. Донней, предложивших несколько упрощенную форму этого трудоемкого процесса:

$$\cos(180^\circ - \alpha) = \frac{\cos\alpha^* - \cos\beta^* \cos\gamma^*}{\sin\gamma^* \sin\beta^*};$$

$$\cos(180^\circ - \beta) = \frac{\cos\beta^* - \cos\gamma^* \cos\alpha^*}{\sin\gamma^* \sin\alpha^*};$$

$$\cos(180^\circ - \gamma) = \frac{\cos\gamma^* - \cos\alpha^* \cos\beta^*}{\sin\alpha^* \sin\beta^*};$$

$$N^* = \sin\beta^* \sin\gamma^* \sin\alpha^*; \quad N = \sin\beta \sin\gamma \sin\alpha^*;$$

$$a = \frac{\sin\alpha^*}{a^* N^*}; \quad b = \frac{\sin\beta^*}{b^* N^*}; \quad c = \frac{\sin\gamma^*}{c^* N^*};$$

$$V^* = N^* a^* b^* c^*; \quad V = Nabc.$$

Параметры элементарных ячеек исследуемых калишпатов рассчитывались с учетом различного набора рефлексов. При этом в значениях параметров наблюдались некоторые колебания, что, вероятно, связано с влиянием ошибок экспериментального характера, возникающих при измерениях межплоскостных расстояний, а также в случаях плохого разрешения рефлексов.

Для составления расчетных систем уравнений брались следующие наборы рефлексов:

1/ 020,  $\bar{2}01$ , 130, 002, 041,  $\bar{1}50$ ;

2/  $\bar{2}01$ , 130,  $\bar{1}30$ ,  $\bar{1}50$ ,  $\bar{1}13$ , 060;

3/  $\bar{2}01$ , 130,  $\bar{1}30$ , 002, 041,  $\bar{1}13$ ;

4/ 060,  $\bar{2}41$ ,  $\bar{1}31$ , 131,  $\bar{1}32$ ,  $24\bar{1}$ ;

5/ 110, 020, 130, 002,  $\bar{2}04$ , 060.

В результате проведенных вычислений выяснилось, что наиболее удобными для расчета параметров элементарной ячейки кали-

шпатов оказались такие рефлексы: 002 - для вычисления  $c^*$ , 060 - для  $b^*$ , 04 $\bar{1}$  - для  $a^*$ , 130 и  $\bar{1}30$  - для  $a^*$ ,  $\bar{2}01$  - и  $\bar{1}50$  для  $f^*$ , которые можно рекомендовать для подобных расчетов. Указанные рефлексы во всех случаях давали довольно четкие, хорошо проявленные пики значительной интенсивности. Кроме того, они упрощают решение системы уравнений.

Ниже приведены данные дифрактограмм для четырех максимальных микроклинов с различным содержанием ортоклазовой составляющей и результаты расчетов параметров элементарных ячеек для этих же образцов:

Образец I			Образец II		
$hkl$	$2\theta$	$I$	$hkl$	$2\theta$	$I$
020	13,69	8	020	13,65	8
$\bar{2}01$	21,00	5	$\bar{2}01$	21,00	5
111	22,40	5	111	22,36	3
130	28,30	6	130	28,21	6
$\bar{1}30$	24,00	5	$\bar{1}30$	24,00	4
$1\bar{1}2$	25,55	9	$1\bar{1}2$	25,55	8
002	27,51	10	220	26,49	9
131	29,54	6	002	27,50	10
$\bar{1}31$	30,21	6	131	29,42	5
041	30,80	7	$\bar{1}31$	30,21	6
-	32,00-33,00	3	041	30,75	6
-	34,00-35,00	3	$\bar{3}11$	32,21	3
112	35,00	4	$\bar{2}41$	34,20	3
$\bar{1}50$	37,00	1	112	34,91	6
$\bar{1}13$	38,60	3	$\bar{1}50$	37,00	1
060	41,82	9	$\bar{1}13$	38,55	2
-	-	-	060	41,80	8

Образец III			Образец IV		
$hkl$	$2\theta$	$I$	$hkl$	$2\theta$	$I$
020	13,73	8	020	13,65	6
$\bar{2}01$	21,02	6	$\bar{2}01$	20,93	5
111	22,48	5	130	23,16	7
130	23,45	7	$\bar{1}30$	24,01	5

## Образец III

## Образец IV

hkl	$2\theta$	I	hkl	$2\theta$	I
$\bar{1}12$	25,68	9	$\bar{1}12$	25,58	8
002	27,52	10	220	26,48	9
-	$\approx 30,00$	7	002	27,45	10
041	30,81	8	181	29,39	6
311	32,30	5	$\bar{1}81$	30,20	7
112	35,06	7	041	30,75	6
$\bar{1}13$	38,66	4	$\bar{2}41$	34,22	6
060	41,86	9	112	34,86	6
-	-	-	$\bar{1}50$	36,98	8
-	-	-	060	41,75	8

Примечание. Образцы собраны ст. науч. сотр. отдела петрографии ИГиМ АН УССР В.И. Орсой. Образец I - калишпат из мелкозернистого гранита, с. Мишурия Рог. Образец II - калишпат из амфиболитового гранитоида, р. Сось, с. Кальник. Образец III - калишпат из трахитоидного гранита, с. Капустино. Образец IV - калишпат из гранита, р. М. Москвка.

## Размеры элементарной ячейки калишпатов

Образец	От	Ав	Ап	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$V, (\text{Å})^3$
I	86,2	12,0	1,8	8,563	12,910	7,132	$90^{\circ}00'$	$115^{\circ}14'$	$90^{\circ}00'$	695,6
II	78,6	17,4	-	8,000	12,970	7,211	$90^{\circ}42'$	$116^{\circ}13'$	$92^{\circ}21'$	701,8
III	74,0	26,0	-	8,575	12,960	7,237	$90^{\circ}14'$	$116^{\circ}24'$	$91^{\circ}06'$	720,2
IV	68,0	29,0	3,0	8,596	12,990	7,308	$91^{\circ}08'$	$117^{\circ}19'$	$92^{\circ}35'$	723,6

К МИНЕРАЛОГИИ ХОДЖАЙКАНСКОГО  
МЕСТОРОЖДЕНИЯ КАЛИЙНЫХ И КАМЕН-  
НОЙ СОЛЕЙ /ЮГО-ЗАПАДНЫЕ ОТРОГИ  
ГИССАРА/

Д.П.Ишниязов, М.Мирахмедов

Ходжайканское месторождение расположено на юго-восточном склоне Байсун-Кугитангской мегантиклинали.

Минералогический состав месторождения довольно прост и относится к бессульфатному типу.

Главными породообразующими минералами месторождения являются галит, сильвин, карналлит и ангидрит, которые в разрезе гаурдакской свиты образуют мощную /до 400-500 м/ толщу соляных пород. В качестве примеси отмечаются карбонаты, глинистые минералы, кварц и др.

Галит - основной породообразующий минерал соляной толщи гаурдакской свиты, образует мономинеральную породу /пласты каменной соли/ и в парагенезисе с сильвином, карналлитом, ангидритом составляющий сильвинитовую, галит-сильвин-карналлитовую и галит-карналлитовую породы.

Форма зерен галита преимущественно неправильная, с неровными, сильно извилистыми контурами, вблизи и внутри галопелитовых прослоев встречаются хорошо огабранные идиоморфные кристаллы. Кроме того, по отдельным трещинкам карбонатно-глинистой каменной соли отмечаются волокнисто-зубчатые кристаллы галита, относящиеся к вторичным образованиям.

Размеры кристаллов галита от доли миллиметра до 20 мм и более. Крупные /шпатовые/ кристаллы образовались в результате перекристаллизации первичных мелкозернистых масс. Следы первично-зональной структуры отмечаются редко лишь в шлифах.

По окраске галит серый, белый, оранжевый, розовый, красный и редко синий. Изменение окраски галита зависит от микровключений в них: ангидрита, глины, окислов железа и пузырьков рапы и газа.

Сильвин - породообразующий минерал калийных горизонтов. Форма зерен обычно ксеноморфная с извилистыми и вазубренными контурами. Идиоморфные кристаллы с четкими гранями куба встречаются очень редко. Последние обычно крупнокристаллические до 1 x 1,5 см и образовались, по-видимому, в результате перекристаллизации. Наиболее распространенными являются кристаллы размерами от доли миллиметра до 8-10 мм. В зернах сильвина первичных структур не обнаруже-

но. Однако по зональному распределению окраски в мелких кристаллах сильвина, а также многочисленные микровключения галита в сильвине и сильвина в галите указывают на их первичную кристаллизацию из рапы материнского бассейна. Окраска сильвина оранжевая, розовая, красная, молочно-белая и прозрачная.

Из всех разновидностей наиболее распространены красные, которые слагают основную часть третьего, четвертого и пятого промышленных горизонтов /скв.9,14,30,29/. Причина возникновения окраски сильвина аналогично галиту зависит от характера микровключений компонентов.

Микроскопические исследования красных сильвиновых кристаллов показали, что густота их окраски изменяется за счет струйчатого проникновения окислов и гидроксидов железа в сильвиновые зерна по их микротрещинам со стороны карбонатно-глинистых включений, которые свидетельствуют о вторичной природе красной окраски сильвина, обусловленной окислением закисных форм железа, входящих в кристаллическую решетку глинистых минералов.

из минералов-примесей в сильвине отмечаются листочки и таблички магнезита, короткопризматические кристаллы ангидрита и аутигенного кварца.

Карналлит в разрезе соляной толщи Ходжаикана распространен незначительно. Встречается в виде межкристалльных включений /первичные/ и маломощных /I-II см/ жилок /вторичные/ и лишь иногда в парагенезисе с галитом и сильвином образует галит-сильвин-карналлитовую породу значительной мощности - от 2,5 м /скв.14/ до 6,4 м /скв.29/.

Карналлит представлен в виде мелких зерен /от сотых долей миллиметра до 0,5 мм/ угловатой формы и редко неправильных табличек. Иногда встречаются двойники полосчатой и решетчатой формы. Для жильного карналлита характерно волокнистое строение, медово-желтые, оранжевые окраски. Размеры удлиненных кристаллов 0,05 - 0,5 мм. В зернах карналлита отмечаются микровключения сильвина, галита и аутигенного кварца.

Ангидрит - основной породообразующий минерал нижней части гаурдакской свиты. В разрезе соляной толщи имеет резко подчиненное значение. Его мелкие минеральные скопления часто выполняют промежутки в галитовых и сильвинитовых зернах, образуя своеобразные шнуры, протягивающиеся по породе, слагая прослой мощностью 0,1 - 2 мм, которые придают породе слоистую текстуру.

Ангидрит как первичный /сингенетический/ минерал встречается внутри зерен и кристаллов галита, сильвина, карналлита и в крупных пластинках магнезита. Окраска его обычно серая и матово-белая. Форма зерен в основном длинно- и короткопризматическая. Размеры от субмикроскопических до 0,5-0,8 мм. Крупные кристаллы иногда содержат зерна аутигенного кварца и карбонатных минералов, захваченных ими при перекристаллизации.

В зоне гипергенеза /покрывающая гипсоангидритовая толща/ за счет гидратации значительная часть ангидритов превращена в гипс. Отдельные кристаллы гипса пластинчатые, волокнистые, нередко двойники гипса "ласточкина хвоста" размером от 0,1 - 0,2 до 0,5 мм.

Карбонаты /кальцит, доломит и магнезит/ являются постоянными примесями соляных пород. В разрезе соляной толщи отмечается, что кальцит приурочен к нижней некалиеносной части, а доломиты и магнезит - к калиеносным. В отдельных случаях карбонаты заполняют промежутки между минералами галита, сильвина и карналлита, придавая породе петельчатую или шнуровидную структуру.

Магнезит составляет более 80% общего количества карбонатных минералов и встречается в разнообразных кристаллических формах. Наиболее распространенными из них являются листоватые и таблитчатые разновидности размером от 0,1 до 0,6-0,8 мм. Эта форма характерна для калийных горизонтов. Менее распространены псевдооктаэдрические и удлиненно-призматические кристаллы размером от 0,2-0,3 до 2 мм. Цвет магнезитовых кристаллов от бесцветного и слабо розоватого /пластинчатые/ до буровато-красного /призматические и псевдооктаэдрические/.

Доломит менее распространен, чем магнезит, сосредоточен в основном в нижней калиеносной части соляной толщи, где содержание его от веса нерастворимого остатка от 0,25 до 36,5%. Форма кристаллов пелитоморфно-тонкокристаллическая до хорошо ограненных ромбоэдрических размеров от сотых долей миллиметра до 0,6 мм. Показатель преломления  $n_g - 1,681$ ,  $n_p - 1,501-1,507$ .

Кальцит незначительно распространен и представлен в виде пелитоморфной массы в глинистой каменной соли и галопелитах, присутствии которой устанавливается лишь при помощи 2%-ной HCl. Отдельные аутигенные кристаллы /0,1-0,35 мм/ ромбического габитуса встречены в кристаллах галита и сильвина. Показатель преломления

$n_g - 1,658-1,659$ ;  $n_p - 1,486-1,488$ .

Глинистые минералы /гидрослюда, каолинит, монтмориллонит, сепиолит/ широко распространены, встречаются в виде межкристалльных включений в галитах, сильвинах и карналлитах, заполняют простран-

ство между кристаллами, как бы цементируя их, или образуют мало-мощные прослои /0,2-1,0 м/ галопелитов.

Установлена принадлежность глин к гидрослюдам и каолинитам с примесью монтмориллонита, сепиолита и галлуазита, из которых наиболее распространена гидрослюда. На ее долю приходится около 80% глинистых минералов, а каолинита - 15%.

Кварц представлен аутигенными и терригенными зернами.

Аутигенный кварц представлен мелкими /от 0,02-0,03 до 0,4 и реже - 1 мм/ длинно- и короткопризматическими кристаллами с равным развитием граней обоих ромбоэдров, напоминающих горный хрусталь в миниатюре. Обычно бесцветные и прозрачные, редко наблюдаются сростки двух-трех кристаллов /двойников/ кварца.

Иногда в кристаллах кварца отмечаются микровключения ангидрита, карбоната и пузырьков воздуха, являющихся либо центром кристаллизации, либо захвачены при росте.

Терригенный кварц постоянно присутствует во всех образцах и представлен угловато-окатанными зернами размером до 0,2 мм.

Кроме описанных выше минералов в соляной толще Ходжаикана отмечаются минералы окислов и гидроокислов железа /гематит, магнетит и гидрогетит/, встречающиеся как в шлифах, так и в нерастворимом остатке, а также полевые шпаты, турмалин, сфен, рутил, циркон, ставролит, дистен, эпидот, роговая обманка, пирит и др., а также фиксирующиеся спорадически лишь в водонерастворимом остатке соляные породы в виде единичных зерен.

## О ГЕНЕЗИСЕ ИРИЗИРУЮЩИХ ДВУХФАЗНЫХ ФЕНОКРИСТАЛЛОВ ЛАБРАДОРА В ГАББРОИДАХ ВОЛЫНИ

Н.К.Крамаренко

Существование в природе полевых шпатов /ПШ/ с различным структурным состоянием явилось основанием для развития концепции об образовании конечных структур природных ПШ в результате диффузионных превращений в твердом состоянии. Согласно этой концепции в генезисе природных упорядоченных ПШ выделяют два, практически не связанных и последовательно сменяющих друг друга про-

цесса: образование обособления Пш и формирование его структуры путем твердофазовых превращений, происходящих при охлаждении минерала после кристаллизации вплоть до температур дневной поверхности. Относительно природы упорядочения в твердой фазе можно выделить два различных направления: а/ упорядочение путем "сухих" диффузионных превращений и б/ упорядочение диффузией с участием катализатора -  $H_2O$ . Однако в литературе имеются данные, ставящие под сомнение возможность "сухой" диффузии ионов в структурах Пш в природных условиях, и данные, позволяющие трактовать процессы упорядочения с участием воды как новообразования Пш.

Отсутствие единства в генетических представлениях современных исследователей Пш и недостаточная обоснованность исходных принципов обеих концепций являются основной причиной отсутствия методов даже приближенной генетической интерпретации структурного и фазового состояния природных Пш - группы минералов, наиболее перспективных при использовании в качестве индикаторов среды минерало- и породообразования. Эффективные методы генетической интерпретации структур природных Пш могут быть созданы только на основе знаний о наиболее обычном в природных условиях механизме образования Пш с различным структурным и фазовым состоянием.

В связи с этим особое значение при исследованиях природных Пш приобретает получение данных о времени, механизме и факторах, определивших структуру и фазовое состояние Пш в породах различного генезиса. В решении вопроса о способе возникновения структуры Пш важное значение имеет информация о наиболее вероятном времени возникновения обособлений Пш в общей истории формирования породы и их конечного структурного состояния в общей истории существования обособления Пш.

Из возможных способов получения такой информации - общепетрологического и онтогенического - последний, несомненно, эффективнее, а получаемая информация более объективная.

Интересными с точки зрения получения упомянутой информации о Пш являются крупнозернистые габброидные породы Воьни и Корсунь-Новомиргородского плутона, содержащие зональные, иризирующие фенокристаллы лабрадоров.

Все иризирующие плагиоклазы /PI/ представляют субмикроскопические прорастания двух фаз постоянного состава [I-Э]. Переменяющиеся плоскопараллельные пластинки двух типов/фаз/ образуют пластинчатую структуру/ПС/, благодаря которой PI проявляют эффект иризации - явление интерференции света в ПС. Длина волны иризации

однозначно определяется составами фаз и валовым составом образца, благодаря чему окраска иризации чутко реагирует на изменение валового состава. Согласно концепции упорядочения принято считать, что ПС — результат распада первично гомогенного PI в твердом состоянии.

Для выяснения генезиса фенокристаллов и способа формирования их ПС нами предпринято изучение онтогении породообразующих минералов лабрадоритов и габбро-норитов и особенно иризирующих вкрапленников, отличающихся обилием первичных и вторичных онтогенических признаков, позволяющих проследить процесс образования и изменения вкрапленников и их ПС в сложной истории эволюции этих полигенных пород.

В соответствии с концепцией упорядочения проблема генезиса вкрапленников рассматривается как два самостоятельных вопроса: генезис фенокристаллов лабрадоров и способ формирования их конечных ПС.

Генезис первичных кристаллов. Вопрос генезиса иризирующих вкрапленников лабрадоров в габброидах Волыни служит предметом дискуссий. Известны две основные гипотезы образования фенокристаллов: магматическая и метасоматическая.

В результате исследований онтогенических особенностей вкрапленников и минералов основной массы, их взаимоотношений, первичной зональности вкрапленников и изменений состава в их контактовых оторочках установлено следующее:

1. Пироксены в породе представлены двумя генерациями, PI — четырьмя. Остальные минералы представлены, вероятно, одной генерацией.

2. Минералы породы, вероятно, формировались в такой последовательности: а/ идиоморфные простые двойники PI, апатит, титаномагнетит, возможно, оливин; б/ оливин, иризирующие фенокристаллы лабрадора, возможно, первичный пироксен; в/ первичный пироксен /пиконит/, лабрадор основной массы; г/ авгит, амфибол, биотит, эпидот, хлорит. В каждой из групп минералы указаны в наиболее вероятной последовательности их возникновения, однако прямых доказательств этого не обнаружено.

3. Особенности минералов первых трех групп указывают на их кристаллизацию из расплава. Минералы последней группы имеют явно вторичный характер и образовались, несомненно, в результате разложения ранних лабрадоров и темноцветных минералов под действием вложенных постмагматических и /или/ метаморфогенных растворов.

4. Воздействие растворов на иризирующие фенокристаллы помимо их полного растворения приводит к образованию в них: а/ краевых зон деанортитизации – выноса Са и Al, приводящего к снижению основности в этих зонах до № 45–50; б/ изопертитов, представляющих результат более интенсивного выноса Са и Al; в/ вторичных переклиновых полисинтетических двойников, образование которых сопровождается во всех случаях процессом изопертитизации.

Способ образования ПС. Единственный макроскопический признак ПС – иризация, поэтому изучение ее особенностей с точки зрения отношения иризации к результатам процессов образования и изменения обособлений иризирующих РІ является удобным методом оценки времени возникновения ПС в истории существования фенокристаллов.

Первичный зональный рисунок иризации в деталях отражает особенности зональности состава и колебаний состава отдельных зон. В то же время развитие вторичных зон – деанортитизации, изопертитизации и вторичного двойникования – сопровождается исчезновением иризации. Это указывает на то, что все эти процессы воздействия на породу водных растворов приводят к разрушению ПС. Результаты воздействия на вкрапленники водных растворов, с которыми можно было бы связывать образование ПС, в породе не обнаружены. Следовательно, ПС могла возникнуть одним из способов: в момент кристаллизации вкрапленников из расплава или после нее в твердом состоянии в результате "сухой" диффузии. В последнем случае распад должен был предшествовать образованию зон вторичного двойникования, которое, несмотря на значительно большую его легкость в сравнении с распадом, происходит во вкрапленниках после распада и только с участием водных растворов.

Таким образом, ПС в рассматриваемых РІ, очевидно, возникла в момент образования фенокристаллов непосредственной первичной кристаллизацией двухфазных пластинчатых структур из расплава.

## Л и т е р а т у р а

1. Крамаренко М.К. Фізична природа іризації плагіоклазів. – ДАН УРСР, сер.Б, 1971, № 8.
2. Крамаренко Н.Ч. Фазовая природа, состав фаз и иризация плагиоклазов. – Геол.журн. АН УССР, 1971, т.ХХХІ, № 5.
3. Крамаренко Н.К., Русько Ю.А., Платонов А.Н. Определение состава фаз пластинчатых плагиоклазов. – Геол.журн. АН УССР, 1973, т.ХХХІІІ, № 1.

К ХАРАКТЕРИСТИКЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ НАГОЛЬНОГО КРЯЖА

Ю.А. Кузнецов, Д.В. Гуревич,  
Ж.В. Кулик, Я.В. Савиченко

Золоторудные и свинцово-цинковые проявления Нагольного кряжа приурочены к двум обособленным рудоносным зонам: Северной и Южной, существенно различающимся в структурном плане.

Ниже приводятся результаты определений температур жильных и рудных минералов, агрегатного состояния и химизма минералообразующей среды. Исследованы более 500 образцов жил, отобранных на 12 участках обеих рудных зон района. Чаще всего исследовались жилы относительно простого состава: кварцевые, кварц-анкеритовые, кварц-анкерит-пирит-галенит-сфалеритовые. Кроме того, в некоторых образцах отмечаются арсенопирит, бурнонит, тетраэдрит, буланжерит, халькопирит, золото и другие минералы.

Температуры минералообразования определялись методом гомогенизации газовой-жидких включений в кварце, анкерите и сфалерите /более 300 замеров/. Из-за малого количества замеров давлений поправки на него не вводились, чтобы сохранить сопоставимость полученных значений температур. Исследовались в основном первично-вторичные двухфазовые включения. Иногда наблюдались трехфазовые включения с жидкой углекислотой. Размер включений 0,001 - 0,06 мм. Преобладают неправильные изометричные, округлые или овальные формы включений, сравнительно часто негативные формы и редко наблюдаются трубчатые. Газовая фаза обычно составляет 5-30%, несколько реже 30-50%, а в единичных случаях до 80% общего объема включения. В основном гомогенизация происходит в жидкую фазу, но включения с газовым пузырьком 30% и более нередко гомогенизируются в газовую и характеризуются при этом повышенными температурами/свыше 200°C/. Следовательно, минералообразующие растворы были жидкими, а переполнение включений газовой составляющей происходило в момент их вскипания. Температуры гомогенизации газовой-жидких включений изученных минералов колеблются в широких пределах: кварц - 96-415°C, анкерит - 103-305, сфалерит - 90-350°C. Обобщив данные многочисленных замеров для

Нагольного края, можно выделить следующие основные интервалы температур кристаллизации минералов, °С: кварц - 100-140, 150-180, 210-230, 250-280, 320-350; анкерит - 150-180, 200-240, 290-305; сфалерит - 90-120, 124-152, 182-220, 250-350.

Приведенные данные свидетельствуют о частых изменениях температур растворов в процессе минералообразования, а также о "сквозном" характере этих минералов, т.е. кристаллизации их на протяжении всего рудного процесса - от его начала при наиболее высоких температурах до затухания в низкотемпературных условиях. Данные декрипитации /60 замеров/ подтверждают изложенное выше: массовые взрывы включений этих минералов имеют также широкие температурные интервалы, близкие к полученным методом гомогенизации включений. Аналогичны и декриптограммы пирита /40 замеров/ - пики массовых взрывов фиксируются в интервале 110-410°С. В то же время другие рудные минералы имеют более узкие температуры декрипитации, например: галенит - 100-230°С, бурнонит - 140-180, буланжерит 90-100°С. Данные о температурах образования основных жильных и рудных минералов золото-свинцово-цинковых месторождений Нагольного края свидетельствуют о последовательности их кристаллизации. К наиболее высокотемпературным, а следовательно, и ранним относятся пирит и кварц /по данным минералогического изучения и арсенопирит/, затем следуют анкерит, сфалерит, еще позже выделялись галенит, блеклые руды, бурнонит, буланжерит и в заключительный период - киноварь, антимонит и др. Не рассматривая вопрос о парагенезисе минералов и последовательности их образования, отметим лишь, что ведущие минералы жил: кварц, пирит, анкерит, сфалерит и галенит кристаллизовались по данным минералогического анализа на протяжении почти всего или значительной части процесса рудообразования и поэтому характеризуются большим температурным диапазоном.

Данные о температурах образования кварцевых жил в вертикальном разрезе Бобриковского рудопроявления до глубины 3371 м /скв. I/ приведены в таблице.

Температурный режим эндогенного минералообразования в таком большом вертикальном интервале изучен впервые для региона. Результаты измерений необычны тем, что, несмотря на весьма значительную разницу глубин, однотипный жильный кварц имеет скачкообразно изменяющиеся, но близкие для некоторых частей интервала значения температур. Одна из причин этого, вероятно, та, что толща па-

Глубина, м	Температура гомогенизации, °С	Глубина, м	Температура гомогенизации, °С
590-595	176, 211	1760-1765	247
730-735	208	1930-1935	173, 194, 200
855-860	197	2270-2275	176, 208, 218, 250
990-995	205, 262, 284	2315-2320	207
1020-1025	210, 230, 242, 254, 288	2330-2335	254, 304, 360
1340-1345	205	2495	152
1420-1425	192, 218	2520	173
1655-1660	290, 372, 390	3371	350

леозойских пород в пределах складчато-трещинной зоны Главной Донецкой антиклинали, вмещающая описываемые месторождения, в заальскую фазу герцинского орогенеза и на более поздних этапах тектоно-магматической активности Донецкого бассейна относительно равномерно прогревалась на всю мощность, достигающую 10-15 км. Отсюда - отсутствие явного возрастания температур минералообразования с увеличением глубины. Скачкообразные изменения температур объясняются, по-видимому, активной тектонической жизнью зоны на протяжении всего процесса рудообразования: периодическим приоткрыванием старых /дорудных/ трещин и образованием новых, что приводило к частым перепадам давления, а следовательно, и температур минералообразования. Даже по единичным замерам давления на одном и том же горизонте его величина колеблется от 40 до 100 ат. Давление при минералообразовании в гидротермальных жилах Нагольного края - 750-800 ат. Таким образом, начальные температуры эндогенного минералообразования в Нагольном крае не превышали 400-415°C, а оптимальный режим рудообразования характеризуется широким диапазоном температур - 100-350°C. Жильные образования Северной и Южной рудных зон близки по термометрическим параметрам, за исключением того, что низкотемпературные минералы /буланжерит и киноварь/ преимущественно распространены в Северной зоне, а высокотемпературные /пирит и особенно арсенопирит/ - в Южной.

Химизм минералообразующих растворов изучался методом водных вытяжек из кварца. В результате анализа 38 проб установлено, что из анионов существенную роль играли гидрокарбонат ( $\text{HCO}_3^-$ ), сульфат-ион ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) и хлор ( $\text{Cl}^-$ );  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{SiF}_6^{2-}$  не обнаружены. Из катионов доминируют  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ , несколько уступают им  $\text{Li}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  установлен в незначительных количествах,  $\text{Mg}^{2+}$  не обнаружен.

Из анионов обнаружен  $\text{VO}_3^-$ . Из катионов обнаружены также  $\text{Fe}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . Спектральным анализом сухого остатка вытяжки обнаружены в незначительных количествах /тысячные и десятитысячные доли процента/ Ва, Си, Sr, Ti. Таким образом, минералообразующие растворы были типа гидрокарбонатно-хлоридно-сульфатно-натриево-кальциево-калиевых с переменным преобладанием входящих в их состав анионов и катионов. Необходимо подчеркнуть повсеместные повышения по сравнению с другими регионами содержания лития, вплоть до выпадения литиевых минералов в виде твердой фазы во включениях в кварце. Повышенная литиенность региона подтверждается многочисленными находками литиевой минерализации /кукеит, донбасит/.

Определения показателей концентрации водородных ионов указывают в основном на близкую к нейтральной  $\text{pH}=6,95+7,15$  или слабо щелочную / $\text{pH}=7,15+8,0$ / реакцию растворов водных вытяжек. Слабо кислыми / $\text{pH}=6,0+6,75$ / оказались растворы лишь в пяти из 38 изученных образцов. Имеются данные о концентрации водородных ионов, которая измерялась непосредственно в микровключениях кварца и сфалерита из Нагольного кряжа и равняется  $8,0 \pm 0,2$ . Более высокие значения  $\text{pH}$  отмечаются для кристаллов кварца из Нагольной Тарасовки - средняя величина  $\text{pH}=8,8 \pm 0,2$ .

Методом ультрамикрoхимического анализа исследовался состав газовой фазы индивидуальных включений в жильном кварце /28 анализов/. Установлено, что углекислый газ является одним из основных компонентов включений и составляет 10-79,5% исследуемых газов. В сумме с редкими газами азот занимает в большинстве случаев половину и более объема газового пузырька. Кислород обнаружен в 30% исследованных включений. Его содержание составляет 10-30% газовой фазы. Группа газов  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$  /определены в сумме/ в большинстве включений составляет 1,5-22,2%. Отсутствие или минимальные количества этих газов зафиксированы во включениях, в газовой фазе которых присутствует кислород. Водород и окись углерода не обнаружены.

В литературе имеются результаты двух анализов газовых смесей во включениях кварца из хрусталеносных жил Донбасса. Газовые компоненты извлекались при помощи вакуумной установки. Обнаружены азот, редкие газы, водород, метан и другие углеводороды насыщенного ряда.

ПЕТРОГРАФИЧЕСКИЕ И ПЕТРОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СОБИТОВ

В.В.Рябokonь, Г.С.Безверхний

В бассейне р.Собь развит своеобразный комплекс гранитоидных пород — собиты. Имеются отрывочные сведения о петрографии, минералогии и петрохимии этих пород [1-4], но нет достаточных данных для выделения отдельных разновидностей пород, входящих в этот комплекс.

В результате петрографических и петрохимических исследований выделены следующие разновидности пород этого комплекса: диориты, кварцевые диориты, гранодиориты и гибридные биотитовые граниты. Все они генетически и пространственно связаны друг с другом и между ними наблюдаются постепенные переходы.

Макроскопически эти породы темно-серые, зеленовато-серые, серые до розовато-серых, среднезернистые, массивные, иногда порфириовидные. В порфиробластах наблюдаются темно-серый до черного и стально-серый плагиоклаз /в диоритах и кварцевых диоритах/ и розовый полевой шпат /в гранодиоритах/.

Микроструктура описываемых пород гетерогранобластовая, иногда гипидиоморфнозернистая /диориты, кварцевые диориты, отчасти гранодиориты/, бластогранитовая, катакластическая, местами бластоцементная /гранодиориты и биотитовые граниты/.

Главные породообразующие минералы представлены плагиоклазом, амфиболом, биотитом, кварцем, микроклином; акцессорные — апатитом, цирконом, магнетитом, сфеном, иногда сульфидами; вторичные — серицитом, хлоритом и карбонатом. В диоритах и кварцевых диоритах иногда встречается пироксен.

При постепенных переходах от диоритов к гибридным биотитовым гранитам /через кварцевые диориты и гранодиориты/ наблюдает-

ся уменьшение плагиоклаза /65-40%/ и роговой обманки /25%-ед.з./ и увеличение кварца /ед.з.-30%/ и микроклина /0-20%/.

**Плаггиоклаз** в этих породах представлен андезином, андезин-олигоклазом и олигоклазом. Кислотность плагиоклаза растет в сторону гибридных гранитов. В диоритах и кварцевых диоритах плагиоклаз обладает зональным угасанием, в гранодиоритах и гибридных гранитах угасание нормальное.

**Микроклин** наблюдается в виде зерен, форма и размеры которых такие же, как и у плагиоклаза, исключая порфирировидные выделения в гранодиоритах. Двойники не всегда выразительны. Встречаются редкие реликты серицитизированного плагиоклаза.

**Кварц** образует ксеноморфные зерна, форма которых зависит от характера выполнения промежутков между кристаллами других породообразующих минералов. Угасание кварца слабо волнистое в кварцевых диоритах и частично в гранодиоритах и сильно волнистое ступенчатое, мозаичное в гибридных биотитовых гранитах.

**Амфибол** представлен обыкновенной роговой обманкой, образующей призматические кристаллы с неравномерно корродированными краями. Цвет - от сине-зеленого до желто-зеленого. Размер зерен, степень окраски и плеохроизма увеличивается в сторону диоритов. В роговой обманке гранодиоритов наблюдаются полисинтетические двойники. Продукты замещения роговой обманки - биотит, иногда карбонат. Кристаллооптические константы амфибола для всех разновидностей собитов примерно одинаковы и варьируют в следующих пределах:  $N_g = 1,682 + 1,698$ ;  $N_p = 1,656 + 1,667$ ;  $N_g \div N_p = 0,025:0,028$ ;  $2V = -/65-75^\circ/$ .

**Биотит** встречается преимущественно в дробленных участках пород. Плеохроирует от коричневого до светло-желтого. В гранодиоритах принимает красноватый оттенок. Измененный биотит - зеленоватого и зеленовато-бурого цвета. С биотитом ассоциирует основная масса акцессорных и рудных минералов. Развивается биотит по роговой обманке и частично по плагиоклазу. Показатель преломления биотита для всех разновидностей собитов примерно равен и составляет 1,65 - 1,66.

Более четко отличаются друг от друга амфиболсодержащие разновидности собитов по химическим анализам и результатам их пересчетов.

Количества  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$  увеличиваются, а  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MgO}$  и  $\text{CaO}$  уменьшаются от диорита к гранодиориту.

Диориты, кварцевые диориты и гранодиориты отличаются друг от друга почти по всем числам П.Ниггли, а по главным и некоторым дополнительным намечается определенная тенденция к увеличению одних /  $al$ ,  $alk$ ,  $si$ ,  $t$ ,  $qz$  / и уменьшению других /  $fm$ ,  $c$  / чисел в ряду диорит - кварцевый диорит - гранодиорит. Величина  $k$  указывает на то, что диориты и кварцевые диориты /  $k$  соответственно 0,22 и 0,24 не содержат коллоидного полевого шпата, но предполагается его присутствие в гранодиоритах /  $k = 0,35$  /.

Результаты пересчетов по методу А.Н.Заварицкого показали, что в диоритах цветные компоненты преобладают /в атомных количествах/ над светлыми /  $b : a+c = 1,16$  /, в кварцевых диоритах их почти одинаково /  $b : a+c = 1,01$  /, а в гранодиоритах светлые компоненты преобладают над цветными /  $b : a+c = 0,49$  /. При этом в составе цветной части диоритов и кварцевых диоритов основную роль играют магнезиально-железистые компоненты, что видно из соотношения /  $m' + f' : c' = 93,4 : 7,6 = 12,3$  /, а в цветной части гранодиоритов содержится алюминий /наличие слюды/.

При переходе от диорита к гранодиориту происходит постепенное обогащение щелочными алюмосиликатами и обеднение цветными силикатами.

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

1. Из своеобразного комплекса гранитоидных пород, развитых в бассейне р.Собь и названных собитами, можно выделить такие разновидности: диориты, кварцевые диориты, гранодиориты и гибридные биотитовые граниты.

2. Эти породы генетически и пространственно связаны друг с другом и между ними наблюдаются взаимные переходы. Качественный минеральный состав их одинаков, отличаются они по количественным соотношениям породообразующих минералов, основности плагиоклаза и некоторым другим особенностям.

3. Наиболее четко отличаются разновидности собитов по химическим анализам и результатам их пересчетов.

## Л и т е р а т у р а

1. Чирвинский В. Ксенолиты, эруптивные брекчии и явления ассимиляции в докембрийских породах юга Киевской губернии и прилегающих частей Подолии. — Вісник Української Районавої Геолого-Розвідкової Управи, вип.14, 1929.
2. Половинкина Ю.Ир. Сравнительная стратиграфия докембрия Побужья и среднего Приднепровья. — В кн.: Тр. IУ сессии Комиссии по опр. абс.возр.геол.форм.Изд-во АН СССР, М., 1957.
3. Полсзинкина Ю.Ир., Полевая Н.И., Мурина Г.А. Абсолютный возраст гранитов Украины. — В кн.: Тр. IУ сессии Комиссии по опр. абс.возр.геол.форм. Изд-во АН СССР, М., 1960.
4. Рябенко В.А. До питання про склад і стратиграфічне положення метаморфічних та магматичних порід басейну р.Собі. — Геол.журн. АН УРСР, 1958, т.ХVІІ, вып.2.

### О ПРОИСХОЖДЕНИИ КАЛЬЦИФИРОВ

/на примере Приднестровья/

В.М.Венидиктов

Метаморфические кальцифиры залегают в виде маломощных линз и прослоев в салит-плагиоклазовых гнейсах, содержащих многочисленные жилы субщелочных микроклиновых гранитов. Они имеют массивную или неяснослоистую однородную текстуру и равномерную мелкозернистую структуру /гранобластовую в сочетании с келифитовой/. Подобные кальцифиры встречены на участках сел Сороки, Косоуцы и др. Количественные соотношения минералов непостоянны: кальцит — 60-90%, плагиоклаз — 0-10, скаполит — 0-15, гранат — 0-15, калишпат — 2-5, клинопироксен — 5-15, кварц — 0,1-5,0, сфен — 0,5-1,0%, единичные зерна апатита, пирита, магнетита и циркона. Спорадически встречаются волластонит и клиноцоизит. Волластонит представлен обычно отдельными порфиробластами, гранат — келифитовыми каймами, иногда псевдоморфозами по скаполиту и плагиоклазу, клиноцоизит — розетками, шестоватыми агрегатами и келифитовыми каймами, развивающимися по плагиоклазу и скаполиту, изредка — по гранату. Скаполит и в меньшей степени плагиоклаз, как правило,

замещены глинистыми минералами группы монтмориллонита-нонтронита, иногда с примесью цеолитов и апофиллита. Плагноклаз зонален. Центральная часть его с основностью  $N = 25+32$  окаймляется узкой оторочкой альбита № 4-10. Скаполит по показателям преломления отвечает миццониту с 58-64% мейонита. Состав его довольно постоянный. Моноклинный пироксен представлен салитом с железистостью 45-55%, гранат, согласно аналитическим данным, - гроссуляром с незначительной примесью андрадита /4-6%/, альмандина /2%/ и пирропа /2,6%/. Состав граната нередко изменяется в пределах одного образца - колебания показателя преломления порядка 0,005-0,010. В одном зерне зафиксированы вариации  $N = 1,742+ 1,754$ .

Описанные выше кальцифиры, очевидно, представляют собой полиметаморфизованные загрязненные известняки, на что указывает, в частности тонкое переслаивание с салит-плагноклазовыми гнейсами и нахождение подобных пород в виде ксенолитов в чудново-бердичевских гранитах и чарнокитах. Полиминеральный характер объясняется, с одной стороны, их метаморфической природой, с другой - незавершенностью процессов полиметаморфизма, обусловившей совместное нахождение нескольких неравновесных парагенезисов. Регионально развиты две фазы метаморфизма, отвечающие ассоциациям кальцит-плагноклаз - салит - кварц и кальцит - скаполит - салит - кварц. Ассоциация плагноклаз - скаполит неравновесна, о чем свидетельствуют четко выраженные реакционные взаимоотношения, наличие кварц-скаполитовых симплектитов, развивающихся по плагноклазу, отсутствие корреляции между составами этих минералов и т.п. Скаполитизация определяется главным образом режимом углекислоты, хлора и щелочей. Остальные/более поздние/ фазы метаморфизма, вызывающие появление волластонита, гроссуляра и пр., отличаются локальным развитием и приурочены к зонам тектонических нарушений, которых, кстати, очень много, или к участкам контактового воздействия поздне- и посткинematических гранитов. Волластонит имеет вторичное происхождение, о чем свидетельствует нахождение его в виде метакристаллов, жильная форма залегания волластонитовых пород и пр. В следующей /регрессивной/ фазе метаморфизма образуется гроссуляр, затем клиноцоизит, пренит, цеолиты, апофиллит и др. Заключительная стадия минералообразования представлена минералами группы монтмориллонита - нонтронита, метастабильно развивающимися по плагноклазу и скаполиту.

Метасоматические кальцифиры обычно приурочены к разрывным нарушениям в салит-плагиоклазовых гнейсах, перемежающихся с микроклиновыми гранитами, и повсеместно сопровождаются волластонитовыми породами. Последние в общем распространены значительно шире и часто образуют самостоятельные выделения без кальцифиров. В количественном отношении метасоматические кальцифиры заметно уступают метаморфическим. Они изредка встречаются на участке сел Сороки-Косоуцы и в какой-то степени характерны для сел Каменки и Гнивани. В гниваньском карьере в одной из стенок наблюдается серия вертикальных жил кальцифиров с резкими извилистыми контактами. Мощность жил 10 - 80 см. В другой стенке обнаружено гнездо кальцифиров размерами 1-2 м, тоже с резкими извилистыми контактами. На участке с. Каменка скважинами вскрыты метасоматические кальцифиры и волластонитовые породы, для которых более характерны теновые гнездообразные выделения с постепенными переходами к вмещающим породам. К волластонитовым породам обнаруживаются реликты скаполитизированных салит-плагиоклазовых гнейсов и, наоборот, во вмещающих салитовых гнейсах видны крупные порфиробласты волластонита размерами от 1 до 3-4 см. Нередко подобные порфиробласты имеют скелетные очертания и переполнены многочисленными включениями салита и скаполита. В центральных частях гнезда волластонитовые породы переходят в метасоматические кальцифиры. В Приднестровье карбонатные и волластонитовые породы, как правило, содержат определенное количество гроссуляра, тогда как для Гнивани характерно отсутствие этого минерала. При заметном увеличении количества граната имеют место переходы к скарноидам, в некоторых случаях на контактах кальцифиров /преимущественно метаморфических/ и микроклиновых гранитов образуются гроссуляр-волластонитовые скарны с небольшой примесью других минералов. Если метасоматические кальцифиры и сопровождающие их граниты граничат непосредственно с салит-плагиоклазовыми гнейсами и только в некоторых случаях на контакте салит-плагиоклазовый гнейс-гранит появляется тонкая каемка или цепочка зерен салита, то в метасоматических кальцифирах и ассоциирующихся с ними породах обнаруживается зональность одного из следующих типов: 1/ салит-плагиоклазовый гнейс - скаполит-салитовые породы - волластонитовые породы - кальцифиры /Гнивань/; 2/ са-

лит-плагиоклазовый гнейс /в той или иной степени скаполитизированный/ - волластонитовые породы - кальцифиры /Каменка, Со-роки/; 3/ салит-плагиоклазовый гнейс - гроссуляр-волластонитовые породы - кальцифиры /Каменка/; 4/ салит-плагиоклазовый гнейс - волластонитовые породы - граниты /Каменка/. Что касается контакта кальцифир - гранит, то здесь контактовые оторочки есть и в метаморфических, и в метасоматических кальцифирах. Во-первых, это волластонитовая или гроссуляр-волластонитовая промежуточная зона /обычно 2-10 см/, во-вторых, наряду с этой зональностью отмечается зональность типа гранит - скаполит-салитовые породы - волластонитовые породы - кальцифиры.

Метасоматическим кальцифирам и сопутствующим им породам свойственны неоднородная текстура и средне-крупнозернистая структура. Как правило, обнаруживаются реакционные взаимоотношения минералов. Широко распространены коррозионная, келифитовая и другие метасоматические структуры. Размеры зерен увеличиваются по направлению к центральным частям жил. В этом же направлении понижается содержание темноцветных минералов. Среди собственно кальцифиров наблюдаются мелано- и лейкократовые разности. Центральные части жил сложены почти мономинеральными кальцитовыми породами: кальцит - 95-98%; салит - 1-2%, реликты скаполита или волластонита - 1-2%, кварц - единичные зерна, сфен - единичные зерна. Четко выражена тенденция к уменьшению количества равновесных породообразующих минералов в каждой метасоматической зоне, обычно не больше трех /скаполит - салит - кварц, салит - волластонит - салит, гроссуляр - кальцит - кварц и т.п./. Железистость клинопироксена такая же, как в метаморфических кальцифирах. Гранат контактовых оторочек отличается желтовато-бурой окраской и некоторым повышением железистости  $N=1,762+1,781$ ,  $F=20+32$ /. Для метасоматических кальцифиров больше, чем для метаморфических, характерно неравновесное нахождение нескольких парагенезисов, незавершенность реакции и т.п., вследствие чего состав и оптические свойства минералов часто испытывают значительные колебания в пределах одной пробы/см., например, приведенный выше состав граната/. Формирование метасоматических кальцифиров происходило в несколько стадий: 1/ образование зональных жил кальцифиров и

1. волластонитовых пород /с.Гнивань/; на этой стадии скаполит и волластонит сосуществовали друг с другом; 2/ появление гроссуляра и вторичного офеа в виде реакционных каемок между скаполитом и волластонитом, скаполитом и кальцитом; отдельные языки и полосы граната, контролирующиеся дроблением; 3/ разложение скаполита, волластонита и салита и замещение их ассоциаций гроссуляр - кальцит - кварц; 4/ замещение метастабильных реликтов скаполита и плагиоклаза клиноцоизитом, пренитом и другими вторичными минералами /еще несколько стадий/.

Выделение двух генетических типов кальцифиров имеет не только научное, но и прикладное значение, так как рудопроявления редких и редкоземельных элементов приурочены, по-видимому, в основном к метасоматическим разностям /например, Подольская тектоническая зона/.

#### ФОРМУЛИРОВКА ЗАДАЧИ ВИДОВОЙ КЛАССИФИКАЦИИ ИЗВЕРЖЕННЫХ ПОРОД

В.М.Сидоров

Принципы классификации изверженных пород отражают общие закономерности изменения состава, строения и свойств горных пород как геологических тел и многокомпонентных /гетерогенных/ систем и описаны в литературе.

Тем не менее общие правила и приемы классифицирования объектов, составляющие теоретическую основу геологических классификаций, до сих пор не разработаны, о чем свидетельствуют результаты заседания Терминологической комиссии Петрографического комитета / II - 13 января 1972 г./, на котором принята классификация изверженных пород, обладающая несовершенствами.

Предпринята попытка разработать математическую основу видовых классификаций. Отмечены основные направления математики в области развития классификационных построений [1]. Обоснование и выбор соответствующих математических моделей, пригодных для адекватного описания горных пород, приведены в работе [2]. Перечислены основные типы классификационных задач [3]: 1/ выбор правила классификаций /решающей функции/; 2/ оценка точности и

ошибок классификации; 3/ выбор эффективной /информативной/ системы классификационных и видовых признаков; 4/ задача таксономии, или априорной классификации.

Задача четвертого типа является наиболее важной задачей классификационного построения и наиболее сложной с математической точки зрения.

Общая постановка задачи формулируется так. Задано классифицируемое множество объектов  $\mathcal{B} = \{b_1, b_2, \dots, b_T\}$  в признаковом пространстве  $X = X_1, X_2, \dots, X_N$  /химический и /или/ минералогический состав пород/; имеются определенные сведения о классе решающих функций  $D$  /  $D$  - функция  $f/b$  / от исходных описаний объектов /; заданы допустимые потери  $P$  /например, средний процент ошибки/.

Требуется установить, сколько и какие классы объектов реально существуют в природе. Искомый набор таких классов обозначим через  $A = A_1, A_2, \dots, A_M$ . Классы характеризуются параметрами  $a$  /статистические оценки параметров распределения/, а их распределение в признаковом пространстве - соответствующим параметром  $k/k: i = 1, 2, \dots, M$  /.

Существуют различные методы и алгоритмы для решения такой классификационной задачи, которые относятся к трем основным направлениям - статистическому, детерминистскому и логическому.

Рассмотрим статистическую постановку задачи. В основе задачи классификации лежит известная байесовская задача, которая формулируется следующим образом. Пусть задано множество  $\mathcal{B}$  и параметры  $a$  известны. Тогда положение класса - таксономической единицы известной классификационной принадлежности /группы, классы, подклассы, ряды и виды / - будет зависеть только от искомого параметра  $k$  и для каждого  $k$  будет иметь место только одно известное распределение

$$p(b/E(k)), \quad /I/$$

где  $b$  - описание объекта;  $k$  - параметр, определяющий принадлежность объектов к тому или иному классу  $\{A_i\}$  ( $i = 1, 2, \dots, M$ );  $E(k)$  - функция распределения параметра  $k$  в признаковом пространстве  $X$ .

Если бы набор классов горных пород  $A_1, A_2, \dots, A_M$  был известен, т.е. известно априорное распределение параметра  $p(k)$ ,

то классификационная задача сводилась бы к задачам первого типа и решалась как задача байесовского риска.

По условию задачи такое распределение  $p(k)$  неизвестно. В этом случае задача может решаться либо в минимаксной постановке [4], либо для параметра  $k$  отыскиваются оценки наибольшего правдоподобия. Для нахождения таких оценок достаточно наблюдаемое описание объекта  $b$  подставить в выражение  $I$  для плотности вероятности и затем найти минимум полученной таким образом функции правдоподобия по  $k_j$ .

Следовательно, задача видовой классификации с математической точки зрения относится к задачам различения сложных статистических гипотез [5]. Байесовское решение задачи здесь неприменимо.

Рассмотрим общую формулировку задачи. Будем различать два основных этапа ее решения.

Первый этап. Статистическая задача классификации формулирует в параметрической форме. Пусть распределение объектов  $b$  зависит от неизвестного параметра  $\alpha$ . Тогда имеет место распределение вида

$$p(b/E(k, \alpha)), \quad / 2 /$$

где  $\alpha$  — например, статистические оценки параметров распределения.

Далее пусть задана выборка исходных описаний объектов  $b$  /например, химические анализы пород/, составленная из  $T$  пар  $\{b_j, k_j\}$  ( $j = 1, 2, \dots, T$ ), а  $k_j$  — указывает принадлежность объектов  $b_j$  к заданному набору классов  $A_i$ .

Требуется найти оценки максимального правдоподобия для параметров  $\alpha$ .

Обозначим плотность вероятности для пары  $(b_j, k_j)$  через

$$p(b_j, k_j/\alpha) = p(b_j/E(k_j, \alpha))p(k_j), \quad / 3 /$$

где  $p(k)$  — априорная вероятность  $i$ -го класса.

Будем считать компонентные описания /или признаки/ объектов независимыми. Если рассматривать пары  $\{b_j, k_j\}$  независимыми, что в действительности имеет место, то плотность для всей выборки исходных данных, или функцию правдоподобия, запишем:

$$p(b/\alpha) = \prod_j p(b_j/E(k_j, \alpha))p(k_j). \quad / 4 /$$

Если априорные вероятности не зависят от параметра  $\alpha$ , то для решения задачи достаточно минимизировать более простое выражение:

$$\prod_j p(b_j / E(k, \alpha)). \quad /5/$$

В результате решения задачи на первом этапе вычисляются те значения параметров  $\alpha$ , при которых выражение /5/ достигает максимума.

Второй этап. Формулировка задачи аналогична. Основное отличие задачи от рассмотренной выше состоит в том, что выборка исходных данных составлена только из одних значений  $\{b_j\}$  ( $j = 1, 2, \dots, T$ ), а классификационная принадлежность объектов неизвестна.

В данном случае плотность вероятности для  $b_j$  получается суммированием выражения /8/ по  $k_j$ , а функция правдоподобия

$$\prod_{k=i} \sum (\rho(b_j / E(k, \alpha)) \rho(k)). \quad /6/$$

Априорные вероятности классов  $\rho(k)$  не известны по условию. Для решения задачи необходимо отыскать максимум выражения /6/ не только по параметру  $\alpha$ , но и по  $\rho(k)$  ( $k = 1, 2, \dots, M$ ). Тем самым получаем оценки неизвестных параметров  $\alpha$  и  $\rho(k)$ .

С математической точки зрения рассмотренные задачи аналогичны. Различие же заключается только в возможных трудностях их решения на первом и втором этапах.

Привлекательный для общего решения задачи алгоритм представляет собой итерационную процедуру, при помощи которой для выборки исходных описаний объектов  $b_1, b_2, \dots, b_T$  по параметрам

$$A^{(t)} = \{a_1^{(t)}, a_2^{(t)}, \dots, a_M^{(t)}; p_1^{(t)}, p_2^{(t)}, \dots, p_M^{(t)}\} \quad /7/$$

определяются новые значения этих же параметров

$$A^{(t+1)} = \{a_1^{(t+1)}, a_2^{(t+1)}, \dots, a_M^{(t+1)}; p_1^{(t+1)}, p_2^{(t+1)}, \dots, p_M^{(t+1)}\}, \quad /8/$$

которые оказываются правдоподобнее по сравнению с /7/. Каждая такая итерация состоит из двух описанных этапов.

Приводятся результаты построения видовой классификации изверженных пород группы гранитов, диоритов, сиенитов и габбро докембрийских формаций Украины и других регионов СССР.

## Л и т е р а т у р а

1. Семененко М.П., Сидоров В.М. Основні напрями і області застосування математики в геології. -- Вісник АН УРСР, 1972, №5, 61.
2. Сидоров В.М. Класифікація математичних моделей геологічних об'єктів. -- ДАН УРСР, 1972, сер.Б, №6.
3. Сидоров В.М. Основні типи класифікаційних задач. -- ДАН УРСР, 1972, сер.Б, № 7.
4. Блекуэлл Д., Гиршик М.А. Теория игр и статистических решений. ИЛ, М., 1958.
5. Леман Э. Проверка статистических гипотез. "Наука", М., 1964.

### ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ВОСТОЧНОГО КРЫЛА ВЕРХОВЦЕВСКОЙ СИНКЛИНАЛИ В РАЙОНЕ ЗАПАДНОГО КОНТАКТА ВАРВАРОВСКОГО АПОДУ- НИТОВОГО МАССИВА

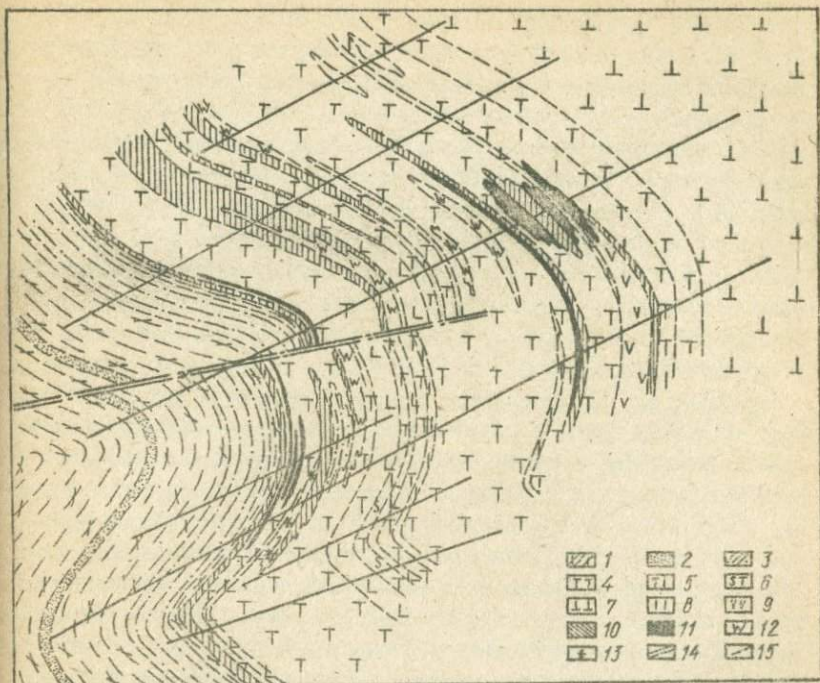
О.М.Струева

Верховцевский район развития докембрийских осадочно-вулканогенных формаций располагается в правобережной части Среднего Приднепровья. В плане структурных элементов Украинского щита он составляет северную часть Базавлукского синклиория.

Основным методом геологического картирования Верховцевского района является структурно-профильное бурение, при помощи которого установлены сульфидное и арсенидное никелевое, кобальтовое, сурьмяное и золотое оруденение, выявлены залежи медных колчеданов, не имеющие промышленной ценности, но значительно расширяющие перспективы района на кобальт, никель и медь.

Установлены повышенные содержания золота, цинка, сурьмы и мышьяка в породах Грабовского структурного профиля. Для выяснения масштаба рудопоявлений пройдено несколько поисковых профилей. Полученные результаты свидетельствуют не только о металлоносности пород, но и дают возможность впервые в Верховцевском районе построить детальную геологическую карту фактического материала /рисунок/.

Структура. В описываемом районе бурением вскрыто восточное крыло Верховцевской синклинали. Установлено, что падение пород в



Геологическая карта восточного крыла Верховцевской синклинали в районе западного контакта Варваровского аподунитового массива:

1 - филлитовидные сланцы; 2 - метапесчаники;  
 3 - чередование филлитовидных сланцев и метапесчаников; 4 - тальк-карбонатные породы; 5 - хлорит-тальк-карбонатные породы; 6 - серпентин-тальк-карбонатные породы; 7 - серпентинизированные дуниты; 8 - хлоритовые сланцы; 9 - апоспилиты; 10 - карбонат-кварц-хлоритовые сланцы и хлорит-кварц-карбонатные породы; 11 - альбититы; 12 - листвениты; 13 - кварц-хлорит-биотит-стильпномелановые породы; 14 - тектонические нарушения; 15 - линии геологических профилей.

этом участке повсеместно крутое,  $75-85^{\circ}$  на юго-запад, а с глубиной и по мере удаления от контакта Варваровского аподунитового массива с вмещающими породами к востоку становится еще круче, достигая  $90^{\circ}$ . Простираение пород резко меняется с северо-западного на северо-восточное, образуя в плане несколько крутых складчатых изгибов. Это изоклиналильные складки с вертикальными шарнирами. На геологическом разрезе, построенном по данным бурения, отчетливо вырисовывается флексуорообразный изгиб слоев, осложненный надвигом с незначительной амплитудой смещения и субвертикальным положением плоскости сместителя. Зафиксированные в районе вертикальные и горизонтальные складки возникли, вероятно, в результате регионального сдавливания.

Типы пород, их распространение и формы залегания. Толща пород, слагающая участок повышенной рудной минерализации, приурочена к западному контакту Варваровского аподунитового массива с вмещающими породами. Последние стратиграфически относятся к нижней и средней свитам конкско-верховцевской серии. Отложения нижней свиты представлены тальк-карбонатными, хлорит-тальк-карбонатными и серпентин-тальк-карбонатными породами, актинолититами и спилитами. Среди них локально развиты альбититы, листвениты, кварц-карбонат-хлоритовые сланцы и породы кварц-альбит-стильпноелан-биотитового состава. Среди тальк-карбонатных пород встречаются прослои филлитовидных сланцев, иногда чередующихся с кварцевыми метапесчаниками. Терригенные образования развиты спорадически, не устойчивы по простиранию и залегают в форме коротких линз. Максимальная мощность таких тел не превышает 6-7 м, лишь один раз она достигает 25 м. Породы средней свиты представлены филлитовидными сланцами кварц-серицитового, кварц-хлорит-серицитового и кварц-серицит-хлоритового состава и в меньшей мере кварцевыми и альбит-кварцевыми метапесчаниками. Форма залегания большинства типов пород - пластообразная, достаточно хорошо выдержанная по простиранию. Исключение составляют метасоматиты, встречающиеся в виде тел неправильной и линзовидной формы среди пород нижней свиты. Наибольшее количество тел альбититов и лиственитов и наибольшие их мощности установлены в замочной части центральной складки по шарниру.

В восточной части района /см. рисунок/ установлен массив серпентинизированных дунитов. В керне наблюдается чередование участков серпентинизированных дунитов и антигоритовых серпентинитов.

Вероятно, это единый массив дунитов, в различной степени серпентинизированных и локально превращенных в серпентиниты.

Петрографическая характеристика главных типов пород. Несмотря на различное стратиграфическое положение, одноименные породы из разных пластов изученного разреза не обнаруживают существенных структурных, петрографических и химических отличий. Учитывая частую перемежаемость пород в разрезе и многократное повторение одних и тех же типов пород, приводим обобщенную петрографическую характеристику главных из них.

**Т а л ь к - к а р б о н а т н ы е п о р о д ы** являются наиболее распространенной разновидностью. Текстура массивная, реже сланцеватая. Структура лепидогранобластовая. Минеральный состав однообразен: тальк и карбонат /брейнерит, мезитит/ в равных количествах или с незначительным преобладанием одного из них и магнетит, содержание которого не превышает 3-5%. Иногда встречаются единичные зерна кварца, чешуйки серпентина, хлорита и биотита, гнезда турмалина.

**С е р п е н т и н и з и р о в а н н ы е д у н и т ы и с е р п е н т и н и т ы** характеризуются массивной текстурой, псевдоморфнопластинчатой и листоватой структурой с элементами петельчатой. Они состоят из серпентина /80-90%/, реликтов оливины /5-7%/ и магнетита /10-12%/. Изредка встречаются тальк, брусит, магнезит и гетит.

**Ф и л л и т о в и д н ы е с л а н ц ы** представлены несколькими минеральными разновидностями: кварц-серицитовыми, кварц-альбит-серицитовыми, кварц-альбит-хлорит-серицитовыми, кварц-хлоритовыми и кварц-хлорит-серицитовыми. Текстура плосксланцеватая, реже плейчатая. Структура гранолепидобластовая. Главные породообразующие минералы: серицит, хлорит, альбит и кварц. Количество их переменное, что и определяет минеральную разновидность сланцев. Аксессуарные минералы представлены единичными зернами турмалина, циркона, апатита, рутила, лейкоксенизированного сфена.

**М е т а п е с ч а н и к и** - породы массивной и сланцеватой текстуры. Структура бластопсаммитовая с гранолепидобластовой структурой цементирующей массы. Обломочный материал представлен

чаще всего зернами кварца и альбита, нередко наблюдаются сростки кварца с альбитом, несколько реже встречаются обломки чешуи мусковита. Цемент состоит из агрегата чешуек серицита и хлорита, зернышек кварца и карбоната. Это мелкозернисто-тонкочешуйчатая масса, очень бедная акцессорными минералами /турмалин, циркон, лейкоксен/. Тип цемента — базальный. Количественное соотношение обломочного материала и цементирующей массы колеблется в широких пределах. Чем крупнее обломки, тем выше коэффициент их сгруппированности.

Приведенная карта фактического материала является фрагментом геолого-петрографической карты Верховцевского района, создаваемой по материалам структурно-профильного бурения.

#### К ПЕТРОЛОГИИ ГРАНИТОВ РАПАКИВИ КОРОСТЕНСКОГО ПЛУТОНА М.И.Хворов

К группе гранитов рапакиви, помимо овоидных разновидностей, относятся генетически связанные с ними безовоидные, часто порфировидные разнозернистые граниты, для которых характерно преобладание калия над натрием, низкое содержание кальция и магния, высокая степень железистости темноцветных минералов.

Крупнейший плутон рапакиви — Коростенский — расположен в северо-западной части Украинского щита на стыке двух геотектонических структур — Житомирского блока и Брусиллов-Одесской складчатой зоны. Общая площадь плутона около 12000 км<sup>2</sup>, форма его близка к изометричной. В составе плутона выделяются анортозитовая формация и формация более молодых гранитов рапакиви, причем на долю первой приходится около 2000 км<sup>2</sup>.

Граниты рапакиви образуют единый генетический ряд, характеризуются близкими петрохимическими особенностями, но отличаются текстурными и структурными признаками. Устанавливаются следующие фазы внедрения гранитов рапакиви; 1/ граниты нечетко порфи-

ровидные; 2/ собственно граниты рапакиви; 3/ граниты типа рихтинских; 4/ жильная серия гранитов. Площадные соотношения между первыми тремя фазами интрузий на уровне современного эрозионного среза ориентировочно определяются как 20:1:0,2.

По структурным особенностям граниты рапакиви Коростенского плутона подразделяются на безовидные и овоидные, причем устанавливается закономерное чередование безовидных гранитов рапакиви /граниты 1-й и 3-й фаз/ с овоидными /граниты 2-й фазы/.

Граниты нечетко порфиroidные, представляющие собой первую фазу внедрения, являются наиболее распространенными гранитами плутона. Это в основном розовато- и зеленовато-серые, средне-крупнозернистые массивные породы с нечетко выраженными, как бы расплывчатыми выделениями калиевого полевого шпата. Редко последние сопровождаются плагиоклазовыми внешними каемками, чаще же отмечаются внутренние олигоклазовые каймы, обуславливающие концентрически зональную структуру порфировых выделений.

Характерной особенностью гранитов 1-й фазы внедрения является широкое развитие так называемых краевых фациальных разновидностей, отражающих различие геологической обстановки в момент внедрения интрузии. Последние данные как геологического, так и геофизического характера свидетельствуют о том, что плутон как межформационное образование имеет сложное многоярусное строение, обусловленное чередованием субгоризонтальных слоев основного и кислого состава. Отсюда при пластообразной форме залегания, когда размеры площади значительно превышают размеры глубины, решающим фактором при формировании фациальных разновидностей является состав и структурное положение кровли. В зависимости от ее состава /основные или кислые породы/ формируется в идеале как бы два ряда вертикальной зональности. В первом случае, когда кровля представлена теми или иными членами пород анортозитовой формации, формируется снизу вверх: 1/ центральная зона /непретерпевшие контактовых влияний собственно нечетко порфиroidные граниты/; 2/ промежуточная зона и 3/ гибридная зона. Во втором же случае: 1/ центральная зона; 2/ промежуточная и 3/ гранофировая зона.

Для промежуточной зоны в обоих случаях характерно уменьшение зернистости, появление структур графического прорастания, а также наряду с нечетко выраженными порфировыми выделениями появ-

ляются мелкие овоиды, которые на отдельных участках могут преобладать над первыми.

Гибридная зона, формирующаяся в зоне контакта с основными породами, представлена в основном зеленовато-серыми, средне-мелкозернистыми, мелкоовоидными образованиями, часто со структурами графического прорастания. Гибридный состав зоны обусловлен ассимиляцией материала основных пород, в результате чего в гранитах отмечаются реликтовые зерна оливина, пироксена, повышенное содержание рудных минералов. В пределах зоны гибридных гранитов локализованы промышленные морионосные пегматитовые тела камерного типа.

Для этого ряда зональности характерно последовательное уменьшение зернистости, появление и возрастающая роль структур графического прорастания, увеличения гибридизма пород и появление мелкоовоидных гранитов рапакиви. В данном случае очевиден пример того, как структуры, характерные для рапакиви, появляются в процессе ассимиляции материала основных пород.

Для второго ряда зональности, когда в качестве кровли предположительно выступают породы кислого состава, характерны иные преобразования. Имеющая здесь распространение гранофировая зона представлена типичными гранофирами /норинские граниты/ с мелкими, однако менее четко выраженными, чем в гибридной зоне, овоидами. Характерна насыщенность зоны мелкими шлирами пегматитов и миаролитовыми пустотками.

Выделенные фациальные подразделения представляют собой условно обобщенные, наиболее четко фиксируемые в поле зоны. Все они в пределах соответствующего ряда зональности характеризуются постепенными взаимопереходами. Не всегда отмечаемая краевая фациальная зона, например гибридная, предполагает нижележащие горизонты переходной и центральной зон. Полная вертикальная зональность имеет место только при достаточной мощности интрузируемого тела гранитов /районы к северо-западу и востоку от Волынского основного массива/, в иных же случаях в силу конкретных геологических условий могут формироваться породы одной или двух смежных краевых зон.

Вторая интрузивная фаза гранитоидов плутона представлена собственно гранитами рапакиви. Последние образуют вытянутое

вдоль северо-восточной части Волынского массива линзообразное в плане тело, контролируемое Центральной тектонической зоной северо-западного простирания. Кроме того, отдельные останцы этих гранитов в виде элювиальных развалов отмечаются к северо-западу в районе г. Коростень и с. Грабы. Собственно граниты рапакиты представляют собой средне-крупнозернистые породы с четкими, крупными / 2-5 см в поперечнике/, эллипсоидными овоидами, почти повсеместно с плагиоклазовой, реже пойкило-пегматитовой каймой. Отмечается развитие одной краевой фациальной зоны, характеризующейся меньшей степенью зернистости, появлением структур графического прорастания, уменьшением размеров овоидов.

Третья интрузивная фаза представлена так называемыми рихтинскими гранитами, которые также контролируются Центральной тектонической зоной и образуют вытянутую в северо-западном направлении цепочку из четырех штокообразных тел. В структурном отношении рихтинские граниты весьма похожи на нечетко порфиroidные граниты. Отличительной их особенностью является повышенное содержание кварца и существенно биотитовый /в противоположность роговообманково-биотитовому/ состав темноцветных минералов.

Основное направление петрохимической эволюции от первой к третьей фазе /без учета их краевых фациальных разновидностей/ определяется значительным увеличением содержания кремнезема при одновременном снижении содержания темноцветных минералов и щелочных металлов. Характерно, что снижение содержания щелочных металлов не свидетельствует о снижении уровня общей щелочности пород. Наоборот, вследствие того, что граниты первых двух фаз в еще большей мере пересыщены глиноземом по отношению к третьей, наблюдается повышение коэффициента алкальности от 0,7 для первой фазы до 0,85 для третьей.

На фоне петрохимической эволюции, в ходе прогрессивного развития магматического очага, происходит одновременно концентрация одних и рассеивание других рудных элементов. Так, рихтинские граниты по сравнению с нечетко порфиroidными характеризуются превышением содержания таких элементов, как свинец, меди, иттрия, итербия, ниобия в 1,5-2 раза, молибдена в 4 раза, а бериллия - в 10 раз. Кроме того, для рихтинских гранитов характерно повышенное содержание фтора. Наличие определенной геохимической специа-

лизации той или иной интрузии не всегда свидетельствует о ее рудообразующей способности, т.е. способности магматического расплава концентрировать рудные элементы.

Не менее интересны, по-видимому, и породы гранофировой фациальной зоны, где в процессе эманационной дифференциации происходило накопление таких элементов, как лантан, цирконий, ниобий и гафний.

#### НЕКОТОРЫЕ МИНЕРАЛОГО-ПЕТРОГРАФИЧЕСКИЕ ПРИЗНАКИ РАССЛОЕННОСТИ В СМОРОДИНСКОМ ИНТРУЗИВЕ /КМА/

В.С.Чесноков

Смородинский расслоенный интрузив расположен преимущественно на северо-западной окраине Воронежского кристаллического массива, в пределах Курской магнитной аномалии. По данным гравимагнитной съемки и бурения интрузив имеет блюдце- или воронкообразную форму. Породы интрузива характеризуются значительным содержанием  $TiO_2$  /до 1,76% при крайне неравномерном его распределении/,  $P_2O_5$  /0,34%/, высокой железистостью /до 12,41%/, тесной ассоциацией железа, фосфора и щелочей [1], повышенным содержанием /до 1,01 г/т/ урана [3], магнетит-ильменит-цирконовой ассоциацией аксессуарных минералов.

При значительной сложности его строения по структурно-петрографическим признакам, составу пород и минералов, содержанию в них микроэлементов в разрезе интрузива выделяются расслоенная серия, породы верхней зоны и гибридные породы кровли. При этом разности, обогащенные кальцием и магнием /до 10,56 и 8,11% соответственно/, приурочены к расслоенной серии, а титаном /2,36%/, железом /до 15,99%/, щелочами /3,20%/, летучими / $P_2O_5$  до 0,86%/, кобальтом, ванадием, ураном - к породам верхней зоны и частично гибридным породам кровли, что сближает интрузив со скергаардским типом дифференциации [4] и нормально-железистой тунгусской трапповой провинцией Сибири [2].

Указанные тенденции изменения химического состава довольно четко отражаются в составе породообразующих минералов: основность плагиоклазов меняется от  $Ap_{80}$  до  $Ap_{40}$ ; наблюдается повышение железистости оливина от хризолита /  $Fe_{23}$  / до гортонолита /  $Fe_{57}$  / и частично пироксенов /энстатит-диопсида, диопсид-салита, ферросалита, салита, пиджонит-авгита/. В верхней зоне происходит постепенное накопление апатита /от 6,61 до 1533,3 г/т/, магнетита /от 23000,0 до 54463,3 г/т/, ильменита /от 5000 до 28151,7 г/т/, рутила и циркона.

Дифференциальный ряд расслоенной серии представлен порфировыми микродолеритами, микродолеритами и мелкозернистыми габбро-долеритами /зона эндоконтакта/; оливиновыми габбро-долеритами, перемежающимися с пластообразными и шпировидными обособлениями троктолитовых в нижней части разреза и оливинсодержащих до безоливиновых габбро-долеритов в средней и верхней частях разреза. С последними тесно ассоциируют габбро-пегматиты, образующие четко обособленные шпировидные тела. Основной особенностью расслоенной серии является заметная выдержанность слоев как по мощности, так и петрографическому составу, общий для всех пород пойкилофитовый облик структуры, зональный характер плагиоклазов и значительная разница в составе различных зон, наличие плагиоклаз-оливиновой кумулятивной ассоциации [47].

В составе верхней зоны установлены троктолиты, троктолитовое габбро, пегматоидные оливинсодержащие и безоливиновые габбро-долериты, такситовые феррогаббро, пегматоидное габбро. Характерна насыщенность верхней зоны жильными и шпировидными обособлениями биотит-кварцевых, роговообманковых диоритов, плагиогранитов, гранит-аплитов и плагиоклазитов. Породы верхней зоны отличаются непостоянством состава, пестротой структурно-текстурного облика, широким развитием поздних и постмагматических изменений. В общем наблюдается постепенная потеря элементов пойкилофитовой структуры, сближение составов центральных и периферийных зон плагиоклазов, появление сложных полизональных реакционных наемов оливинов /гиперстен, магнетит, амфиболы/, появление в составе кумулятивной ассоциации пироксенов, а в отдельных случаях магнетита, ильменита и апатита.

Гибридные контаминированные породы кровли со следами двойственного происхождения-состава исходных пород кровли /гнейсов, амфиболитов/ и влияния самой интрузии - изменчивы по составу и структурно-текстурным признакам. Среди них можно выделить группы гибридных габбро-диоритов и пород гранитоидного облика, из последних наиболее типичным представителем являются гибридные порфиридные микроклиновые граниты.

Наиболее важными являются породы верхней зоны и особенно пегматоидные габбро, несущие значительное титано-магнетитовое оруденение.

### Л и т е р а т у р а

1. Бочаров В.Л., Левин В.И. О некоторых петрохимических различиях средне- и верхнепротерозойских габброидов Воронежского кристаллического массива. - Геологический сборник Воронежск. ун-та, 1972, т.86.
2. Масайтис В.Л. Магматические трапповые субпровинции на Сибирской платформе. - Труды ВСЕГЕИ, новая серия, 1964, т.97.
3. Чернышов Н.М., Гурвич М.Ю., Берзина И.Г. Особенности распределения урана в различных формационных типах габброидов докембрия Воронежского кристаллического массива. - В кн.: Радиоактивные элементы в горных породах, ч. II. Тезисы докладов Всесоюзного совещания. Новосибирск, 1972.
4. Уэйджер Л., Браун Г. Расслоенные изверженные породы. М., 1970.

### ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ КЛАССИФИКАЦИОННЫХ ГРАНИЦ В ВИДОВОЙ КЛАССИФИКАЦИИ ИЗВЕРЖЕННЫХ ПОРОД

В.М.Сидоров

В работе [1] рассмотрена формулировка задачи на построение видовой классификации изверженных пород и алгоритмы ее решения. Возможна другая постановка классификационной задачи. Будем счи-

тять, что вид распределений известен. При определенных ограничениях, наложенных на распределения условных вероятностей, задача может быть сформулирована как задача оценки неизвестных параметров решающих правил. Другими словами, в такой постановке производится оценка не искомых параметров самих распределений, а параметров оптимальных границ между различными классами объектов.

В такой постановке решение задачи составляет самостоятельный / вспомогательный / этап классификационного построения. Действительно, большинство описанных в литературе рекуррентных алгоритмов независимо от метода, на котором основывается решение задачи / потенциальных функций, стохастической аппроксимации /, обладает известными ограничениями и недостатками, связанными с выбором начального состояния, начальных условий работы алгоритмов / например, начального положения классификационных границ /.

Если в упомянутой выше формулировке производится оценка неизвестных параметров условных распределений, то, решая классификационную задачу во второй постановке, можно проверить / уточнить / полученные результаты. Поэтому разработка алгоритмов, при помощи которых восстанавливаются / конструируются / классификационные границы, представляет в геологии самостоятельный интерес.

Методы построения уравнений классификационных границ описаны в работе [2]. Там же приведены методы оценки параметров границ, близких к оптимальным. Эти методы распространяются и на случаи петрографической практики, когда заранее известен набор классов объектов. Однако они могут применяться и тогда, когда сами классы априорно неизвестны.

Будем считать, что имеется два класса объектов  $A_1$  и  $A_2$ , которые распределены нормально с параметрами  $\mu_1$  и  $\mu_2$ ,  $V_1$  и  $V_2$  соответственно. Требуется провести между ними оптимальную классификационную границу

$$P(\bar{b}) = \sum P_i N(\bar{\mu}_i; V_i), \quad /I/$$

где  $\mu_1 \neq \mu_2$ ;  $V_1 = V_2$ ;

$$N(\bar{\mu}; V_i) = \frac{1}{2\pi^{1/2} |V_i|^{1/2}} \exp\left[-\frac{1}{2} (\bar{b} - \bar{\mu}_i)^T V_i^{-1} (\bar{b} - \bar{\mu}_i)\right];$$

$P_1 = P_2$ ,  $T$  - знак транспонирования.

Положение классификационной границы между классами определяется по методу максимального правдоподобия и представляет собой уравнение гиперплоскости

$$\left(\bar{v} - \frac{\bar{\mu}_1 + \bar{\mu}_2}{2}\right)^T V^{-1} (\bar{\mu}_2 - \bar{\mu}_1) = T, \quad /2/$$

где  $T$  - порог, значение которого определяется стоимостью ошибок первого и второго родов  $C_{12}$  и  $C_{21}$  соответственно.

Будем считать, что  $C_{12} = C_{21}$ . Тогда решающее правило запишется так:

$$u(\delta_j) \begin{cases} \delta_j \in A_1, & \text{если } \left(\bar{v}_j - \frac{\bar{\mu}_1 + \bar{\mu}_2}{2}\right)^T V^{-1} \cdot \\ \delta_j \in A_2, & \times (\bar{\mu}_2 - \bar{\mu}_1) \geq 0, \end{cases} \quad /3/$$

где оценка  $\frac{\bar{\mu}_1 + \bar{\mu}_2}{2}$  - среднее значение для всей выборки исходных данных, т.е. определенная точка в признаковом пространстве, через которую проходит классификационная граница;  $V^{-1}(\bar{\mu}_2 - \bar{\mu}_1)$  - вектор нормали к гиперплоскости.

Классификационная граница, определяемая выражением (2), оптимальна не только в случае многомерных нормальных распределений с равными ковариационными матрицами, но и в более сложных случаях, например в сферических унимодальных распределениях, для которых, в частности, предлагаются различные итерационные методы определения линейных разделяющих поверхностей.

По выборке исходных данных определяется значение порога  $T = \frac{\bar{\mu}_1 + \bar{\mu}_2}{2}$  и вектор нормали к границе  $\bar{v} \neq V^{-1} \left(\frac{\bar{\mu}_2 - \bar{\mu}_1}{2}\right)$ . Для определения  $\bar{v}$  достаточно найти главный собственный вектор выборочной матрицы ковариации для всей выборки.

Иногда целесообразно использовать еще один итерационный прием, при помощи которого вектор нормали к границе  $\bar{v}$  определяется без предварительного вычисления характеристических корней уравнений. В частности, для симметричных распределений матрица ковариации имеет всего два корня, одному из которых соответствует наибольшее собственное значение, в другому - значение, кратное  $(N - 1)$ , где  $N$  - размерность признакового пространства.

Описываемый метод распространяется и на число классов больше двух. Общий алгоритм решения классификационной задачи в изложен-

ной постановке можно писать так: вначале определяется направление вектора  $\bar{V}_1$  для всей выборки исходных данных  $\bar{u}$ , т.е. для смеси различных значений  $\bar{u}_i$ ; затем через точку, соответствующую положению вычисленного  $\bar{u}_1$ , строится гиперплоскость, перпендикулярная  $\bar{V}_1$ , которая делит пространство на два класса /области/; далее для каждой области повторяется аналогичная процедура, и до тех пор, пока не выполняется последовательное разбиение множества на определенное число классов  $M$ .

Нас интересует прежде всего случай, когда число классов заранее неизвестно. В такой постановке описанная процедура последовательного разбиения пространства признаков продолжается до тех пор, пока не выполняется неравенство

$$\frac{|\lambda_{ij}|}{\max(\lambda_i, \lambda_j)} \leq \theta, \quad /4/$$

где  $\theta$  - некоторый порог, определяющий положение различных интервалов значений признаков;  $\lambda_{ij}$  - наибольший собственный корень матрицы ковариации по всей выборке исходных данных;  $\max(\lambda_i, \lambda_j)$  - наибольший среди всех характеристических корней матрицы ковариации  $V_i$  и  $V_j$  для  $i$ - и  $j$ -го классов.

Описанная процедура восстановления положения классификационных границ для нормальных распределений реализована в алгоритмах и программах на ЭВМ М-220.

## Л и т е р а т у р а

1. Сидоров В.М. Формулировка задачи видовой классификации изверженных пород. Настоящий сборник.
2. Сидоров В.М., Дьяченко А.И. Методы многомерного статистического анализа. К., 1971.

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СТАНОВЛЕНИЯ  
ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАСОМАТИТОВ КОРОСТЕНСКОГО ПЛУТОНА

М.И. Хворов

Общая геологическая обстановка рассматриваемого района обусловлена сочетанием различных по размерам массивов габбро-анортозитов и гранитов группы рапакиви, определяющих так называемый коростенский комплекс пород среднепротерозойского возраста. Преобладающее распространение среди гранитоидов плутона, имеющих многофазный характер становления, получили роговообманково-биотитовые нечетко порфировидные граниты, которые совместно со своими крайними фаціальными разновидностями занимают площадь около 9500 км<sup>2</sup> /общая площадь гранитов составляет около 10000 км<sup>2</sup>/.

Процессы ошелачивания гранитоидов с образованием микроклинальбитовых метасоматитов значительно распространены и почти повсеместно сопровождают трещинные разрывные нарушения, прослеживаясь в виде разобщенных вытянутых зон длиной до 1,0 - 1,5 км при ширине до 300 м. Основная масса метасоматитов контролируется региональными, преимущественно линейными, тектоническими структурами, хорошо прослеживаемыми за пределами плутона и сопровождающимися брекчированием и милонитизацией пород. К ним относятся Емильчино-Житомирская, Звиздаль-Залесская, Центральная и другие зоны разломов.

Характерной особенностью распространения щелочных метасоматитов является то, что подавляющая их часть локализована в так называемых крайних фаціальных разновидностях интрузии нечетко порфировидных гранитов, т.е. в тех разновидностях гранитов, которые характеризуют апикальную зону интрузий и которые претерпели существенное влияние кровли. В зависимости от состава кровли /породы основного или кислого состава/ формируется как бы два ряда вертикальной зональности: в первом случае - центральная, промежуточная, гибридная, во втором - центральная, промежуточная, гранофировая фаціальные зоны. В гибридной и гранофировой зонах и локализована подавляющая масса метасоматитов. В зависимости от степени метасоматического преобразования выделяется непрерывный ряд пород от слабо ошелоченных гранитов к граносиенитам, сиенитам и сиенито-альбититам. Структуры исходных гранитов в процессе метасоматического замещения, как правило, сохраняются.

з о н а

Элемент	центральная		промежуточная		гибридная		гранофировая	
	Абсолютная разность, атомы	Содержание атомов, кг/м <sup>3</sup>	Абсолютная разность, атомы	Содержание атомов, кг/м <sup>3</sup>	Абсолютная разность, атомы	Содержание атомов, кг/м <sup>3</sup>	Абсолютная разность, атомы	Содержание атомов, кг/м <sup>3</sup>
Si	-9,0	-41,8	-20,0	-96,0	-9,0	-41,8	-25,0	-116,0
Ti	+0,3	+ 2,4	+ 0,6	+ 4,8	-0,2	- 1,6	- 0,3	- 2,4
Al	0	-	+ 4,0	+18,0	+9,0	+40,3	+21,0	+ 94,0
Fe <sup>3+</sup>	+5,9	+54,6	+20,0	+185,0	+5,6	+51,8	-0,2	- 1,8
Fe <sup>2+</sup>	-5,6	-51,8	- 7,5	- 69,4	-4,6	-42,6	-0,4	- 3,7
Mn	-0,1	-0,6	- 0,1	- 0,6	+0,1	+ 0,6	-0,01	- 0,1
Mg	0	-	- 1,0	- 4,0	-0,3	- 1,2	+0,1	+ 0,4
Ca	-1,5	-10,0	- 0,9	- 6,0	+0,8	+ 5,3	-1,1	- 7,3
Na	+6,3	+24,0	+ 8,2	+ 31,3	+23,1	+88,0	+25,4	+ 97,0
K	-5,3	-34,4	- 6,0	- 39,0	- 5,2	-33,7	-14,8	- 92,7
P	+0,9	+ 4,6	+ 0,1	+ 0,5	- 0,1	- 0,5	+ 0,03	+ 0,2
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	+8,9	+ 1,5	+ 2,6	+ 0,4	- 4,0	- 0,7	+16,9	+ 2,8
O	-6,1	-16,2	- 9,3	+ 24,6	+16,0	+42,4	+1,7	+ 4,5
∑	+22,3	+87,1	+35,5	+240,0	+54,6	+227,8	+65,1	+198,9
-∑	-27,6	-154,8	-44,8	-239,6	-23,4	-122,8	-41,3	-224,0
∑	- 5,3	- 67,7	- 9,3	+ 0,4	+31,2	+105,0	+23,8	- 25,1

Для установления баланса вещества и закономерности миграции отдельных компонентов в процессе образования целочных метасоматитов Коростенского плутона принят разработанный В.А. Рудником вариант атомно-объемного метода расчета с учетом изменения объемного веса пород. Приведенные данные не охватывают всего разнообразия метасоматических процессов, однако позволяют заметить общие закономерности, проявляющиеся при сениитивации и альбитивации гранитов плутона.

В таблице приведены данные по привносу и выносу элементов в стандартном геометрическом объеме в 10000 Å<sup>3</sup> при метасоматическом изменении гранитов различных фациальных зон, причем отражены только результаты пересчета по наиболее интенсивно измененным образованиям.

Общей чертой проявления щелочного метасоматоза является его натриевая направленность при одновременном выносе калия и кремния. Причем устанавливается закономерное возрастание привноса натрия от метасоматитов центральной зоны гранитов к гибридной и гранофировой. Только в метасоматитах гибридной фациальной зоны отмечается развитие щелочных темноцветных минералов — эгирина и рибекита.

В метасоматитах Центральной зоны отмечается сбалансированный характер привноса — выноса железа за счет изменения соотношения двух- и трехвалентных ионов, а в метасоматитах промежуточной и гибридной зон наблюдается существенный его привнос. И только метасоматиты гранофировой зоны характеризуются общим выносом железа.

Отмечаемая закономерная направленность изменения привноса — выноса таких элементов, как натрий, калий, кремний, железо, от метасоматитов Центральной зоны к краевым, по-видимому, является отражением вертикальной метасоматической зональности.

#### ЗОННОЕ ПЛАВЛЕНИЕ: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ И ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ СЛЕДСТВИЯ

А.А.Ярошевский

Гипотеза А.П. Виноградова об аналогии процессов дифференциации мантии Земли механизму зонного плавления позволила по-новому подойти к трактовке геологических явлений.

Анализ физических условий зонного плавления в мантии Земли показал, что перемещение расплавленных масс вверх по принципу зонного плавления, т.е. с плавлением кровли расплавленной зоны и кристаллизацией на ее дне, обусловлено конвективной нестабильностью и повышенным вследствие этого эффективным теплопереносом через жидкую массу. Конвективная нестабильность является общей особенностью существования расплавленных масс в недрах Земли и приводит к следствиям, имеющим геофизическое и петрологическое значение.

Движение расплавленной массы по принципу зонного плавления сопровождается химической дифференциацией расплава. Измене-

ние состава расплава во времени определяется балансом поступления вещества в расплав при плавлении и удалении при кристаллизации. Поэтому по своему физико-химическому существу зонное плавление аналогично кристаллизационной дифференциации.

Экспериментальные данные по диаграммам состояния и коэффициентам распределения элементов при кристаллизации породобразующих силикатов позволяют построить теоретическую схему химической эволюции состава расплавов при зонном плавлении вещества мантии и сопоставить ее с реально наблюдаемой картиной распределения элементов в магматических породах, являющихся, как полагают, продуктами мантийной дифференциации. Некоторые статистические закономерности составов базальтовых магм позволяют связывать их именно с процессом зонного плавления мантии и видеть в них отражение закономерностей планетарного процесса выплавления вещества земной коры.

#### К ЛИТОЛОГИИ СОВРЕМЕННЫХ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ УЧАСТКА "КРЫМСКОЕ ПРИМОРЬЕ"

С.И.Рыбалко, А.Н.Годованний

Участок "Крымское Приморье" охватывает территорию пляжа поселка Крымское Приморье, находящегося в Отузовской долине между горами Чалка и Карадаг. По долине течет р.Кугук-Узень, впадающая в море в западной половине участка.

Восточная половина участка защищена от размыва буями, западная представлена аккумулятивным телом пляжа, ширина которого порядка 20 м на западе возрастает в месте впадения р.Кугук-Узень до 35 м и выклинивается в сторону бун.

На участке "Крымское Приморье" современные донные отложения представлены мелким гравием с крупным песком, средне- и крупнозернистым песком.

Минералогический состав мелкого гравия и крупнозернистого песка, расположенных близ уреза воды, изучался в классе 0,25 - 0,04 мм. Наиболее развит в электромагнитной фракции этих отложений гидрогетит /76 1/4, пироксены /15 %/ и гранат; в магнитной - магнетит /5 %/, в тяжелой - пирит.

В легкой фракции широко развиты обломки пород /до 40 %/, биогенный кальцит /до 30 %/ и в меньшей степени кварц /20 %/.

Во фракции меньше 0,001 мм развиты гидрослюды, каолинит и в меньшей степени монтмориллонит и гидроокислы железа.

Залегающие несколько мористее среднезернистые пески состоят в магнитной фракции из магнетита, в электромагнитной - из пироксенов /35 %/, гидрогетита /38 %/ и амфиболитов. В пробах среднезернистых песков, отобранных максимально мористее, количество гидрогетита возрастает до 60 %, а пироксенов падает до 20 %. В легкой фракции широко развит биогенный кальцит /до 74 %/, обломки пород /15 %/ и кварц /10 %/. К югу количество кварца в песках возрастает до 64 %, а кальцита падает до 20 %.

Фракция меньше 0,001 мм этих отложений по данным рентгеноструктурного анализа ближе к береговой линии представлена иллитом, монтмориллонитом, хлоритом, кварцем, полевым шпатом и кальцитом. В пробах среднезернистых песков, отобранных мористее, основным минералом фракции меньше 0,001 мм становится каолинит, затем иллит, монтмориллонит, хлорит, кварц, полевой шпат и кальцит. Для среднезернистых песков, расположенных максимально близко к береговой линии, характерно постоянное присутствие в пелитовой составляющей крупных обломков таблитчатых кристаллов слюды, хорошо фиксирующихся при помощи электронного микроскопа.

Крупнозернистые пески по минералогическому составу состоят из кварца /50%/, биогенного кальцита /40%/ и обломков пород /10%/. В незначительных количествах присутствуют полевые шпаты и глаукоцит, единичные зерна рутила, циркона, гидрогетита и граната.

Донные отложения вскрыты тремя скважинами /10-12/, состоящими из трех сравнительно четко прослеживающихся горизонтов.

Верхний горизонт сложен мелкой галькой /50%/, гравием /26%/, среднезернистым песком /16%/ с незначительным количеством глинистого материала /до 12%/. Мощность этого горизонта 0,4-0,8 м. Верхняя часть его слегка заилена. Механический состав осадка варьирует в широких пределах. Гранулометрический спектр осадка широк, и отражает плохую его отсортированность. Гранулометрический профиль дает двухвершинные кривые, что связано с примесью крупного материала, а также характером местного волнового отмыва. Весь осадок представляет собой образование, в значительной мере связанное с сортирующей деятельностью волн. Очень часты в данном случае не только двухвершинные, но и многовершинные гранулометрические профи-

ли. Как правило, максимумы приходятся на мелкопесчаную фракцию и крупнопесчаную с переходом в гравийную, что является следствием смещения двух разнородных в механическом отношении частей осадка: гравия, дающего максимум в крупнозернистой части спектра, и среднезернистого песка.

В наиболее приближенной к берегу скважине почти отсутствует мелкозернистая фракция, что является следствием повышенной гидродинамической активности придонного слоя воды. С удалением от берега и с увеличением глубины моря количество тонкозернистой фракции увеличивается, что связано уже с понижением гидродинамической активности придонного слоя.

Средний горизонт сложен в основном гравием /35%/ , крупно-/23%/ и среднезернистым песком /21%/ с незначительной примесью мелкозернистого песка /9%/ и глинистого материала /7%/. Мощность этого слоя колеблется от 40 до 100 см. Наличие широкого гранулометрического спектра, где соотношение гравия, крупно- и среднезернистого песка относительно равномерное, свидетельствует о плохой отсортированности осадка. Та же закономерность прослеживается и в максимально удаленной от берега скважине 12.

Нижний горизонт сложен глинистым материалом /44-45%/ с примесью гравия и мелкой гальки, количество которой резко уменьшается с удалением от береговой линии. Гранулометрический спектр осадков этого горизонта отличается большей широтой, чем вышележащий осадок, причем максимумы в основном приурочены к глинистым осадкам, мелкой и крупной гальке. Гранулометрический профиль осадков двухвершинный с максимумами в краевых частях спектра. В скважине 12 этот горизонт представлен в основном тонкозернистой фракцией, спектр осадка очень узок и сложен преимущественно глинистым материалом и мелкозернистым песком. Гранулометрический профиль представляет собой одновершинную кривую.

Расположение участка на слабо вогнутой дуге абразионного, сложенного крепкими горными породами берега определило особенности его развития. Дуга берега открыта волнению и ветрам юго-западных румбов. Не встречая препятствий, течение движется вдоль берега на юго-запад. Вдольбереговой поток, испытывая дефицит наносов, увлекает все, что поступает от абразии отрезка берега, расположенного между горой Карадаг и устьем р. Кугук-Узень. В связи с интенсивной абразией берега для дальнейшего предохранения его от размыва в пределах поселка Крымское Приморье проведены берегоукрепительные работы.

Иная картина наблюдается на берегу к юго-западу от устья р. Кугук-Узень. Река выносит достаточное количество грубообломочного материала, чтобы ликвидировать дефицит потока наносов и предохранить этот участок от размыва. Мощные штормы, оставившие несколько галечных уступов на пляже берега, также не нарушали равновесия системы пляж — подводный склон.

## ПЕТРОГРАФИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПАЛЕОГЕНОВОГО ФЛИША УЖОК-ДУКЛЯНСКОЙ ЗОНЫ УКРАИНСКИХ КАРПАТ

В.И. Маничев

Отложения палеогена, представленные мощным, до 5000 м, комплексом флишевых осадков, широко развиты в пределах Украинских Карпат во всех тектонических зонах, включая и Ужок-Дуклянскую. Характерным для палеогенового, как и вообще Карпатского, флиша является преобладающее двухчленное строение с наличием двух элементов ритма: обломочные и глинистые породы. Карбонатные породы не имеют широкого распространения и их встречаемость возрастает начиная от среднего эоцена и выше до стратиграфического разреза.

Петрографический состав флиша довольно однообразен: песчаники и аргиллиты различной окраски, иногда известняки, мергели и кремнистые породы. Особенно интересны менилитовые сланцы, характерные для олигоценовых отложений.

Текстурно-структурные особенности палеогенового флиша характеризуются наличием механоглифов /гиероглифов/, знаков ряби, слоистостью и другими признаками.

Минералогический состав пород флиша представлен кварцем, полевыми шпатами, слюдой, хлоритом, а также акцессорными: рутилом, гранатом, цирконом, монацитом, сфеном. Аутигенные минералы представлены пиритом, гематитом, гидрослюдами, доломитом, органическим веществом.

Распределение химических элементов в обломочных породах флиша отражает их минеральный состав. Содержания малых элементов максимальные в песчаниках и известняках. Отдельные элементы, например *Mo*, *Ni*, *Co*, *Mn*, превышают свой кларк в 25 раз и более. Наблюдается определенная приуроченность малых элементов к различным типам разрезов и фациям.

Построенные кривые содержания малых элементов в палеогеновом флише отражают общий ход геохимических процессов в определенных палеогеографических условиях.

ЛИТОЛОГО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ  
АЛЛЮВИЯ р. ОРЕЛИ

Б.Г. Еськов

Обработка в соответствии с современными представлениями о возрастном и литофациальном расчленении аллювия р. Днепра и его притоков, фактического материала, полученного Укргидропроектом в устье р. Орели в процессе изысканий под Днепродзержинскую ГЭС, позволила дать минералогическую характеристику четырем возрастным и литофациальным разновидностям песков: пески русловой фации низкой пойменной террасы /  $al^{ol} Q_4^2$  - исследовано 12 образцов /; эоловые и пески русловой фации I надпойменной террасы /  $sol Q_4 - al^{ol} Q_3^2$  - исследован один образец /; пески горизонта размыва I надпойменной террасы /  $al^{rf} Q_3^2$  - исследовано два образца /; пески русловой фации верхнекривичской свиты /  $al^{ol} Q_2^{kr2}$  - исследовано два образца /.

Изучение изменения содержания отдельных минералогических компонентов в гранулометрическом спектре позволило констатировать закономерное увеличение содержания кварца во всех литофациальных разновидностях аллювия от фракции 7 - 5 мм до фракции 0,25 - 0,1 мм и падение его во фракции 0,1 мм. В этом же направлении содержание полевых шпатов в аллювиальных песках уменьшается, достигая минимума во фракции 0,5 - 0,25 мм. Для песков верхнекривичской свиты минимальное содержание полевых шпатов характерно для фракции 0,25 - 0,1 мм. С дальнейшим уменьшением размера гранулометрических фракций содержание полевых шпатов в них увеличивается. Аналогичная закономерность отмечена А.А. Дазаренко для аллювия р. Днепра. Закономерного изменения содержания акцессорных минералов по фракциям не отмечено, констатировано резкое увеличение их содержания во фракции 0,1 мм. В русловых отложениях низкой пойменной террасы с глубиной 0 - 15 м среди акцессорных минералов наблюдается уменьшение содержания глауконита и циркона вследствие возрастания содержания рутила, турмалина, гранатов и рудных минералов. В этом проявляется влияние близости кристаллических коренных пород. Для эолово-аллювиальных песков I над-

пойменной террасы, кроме отмеченной выше для современного аллювия ассоциации аксессуарных минералов, характерно присутствие эпидота. С уменьшением размера фракций резко уменьшается содержание в них обломков пород.

Наибольшая окатанность песчаных зерен характерна для фракций 1,0 - 0,5 мм /пески горизонта размыва I надпойменной террасы/; 0,5-0,25 мм /современные русловые пески и золово-аллювиальные пески I надпойменной террасы/; 0,25 - 0,1 мм /русловые пески верхнекривичской свиты/. С дальнейшим увеличением или уменьшением размера зерен окатанность их снижается. Наличие остроугольных зерен, часто пластинчатой формы, характерно только для современных русловых песков I надпойменной террасы /фракция 1,0 мм/, а во фракции 0,1 мм - и для песков верхнекривичской свиты.

Наилучшая отшлифованность поверхности песчаных зерен во фракциях 5 - 2 мм /современные русловые пески/; 2 - 1 мм /пески верхнекривичской свиты/; 1,0 - 0,5 мм /пески базального горизонта I надпойменной террасы/; 0,25 - 0,1 мм /золово-аллювиальные пески I надпойменной террасы/. С уменьшением размера фракций падает содержание зерен с ямчатой поверхностью.

Наиболее высокая дифференциация аллювия по минеральному составу, степени окатанности и характеру поверхности свойственна фракциям 0,5 - 0,1 мм, где содержание кварца, как правило, выше 90%. Содержание зерен с шероховатой поверхностью больше 75%. Доминируют угловатые и полукатанные зерна.

Изучение изменения минералогических показателей в ряду возрастных и литофациальных разновидностей аллювия свидетельствует о более высоком содержании кварца в древних песках во фракциях 0,5 мм. Кроме того, в них, как правило, выше содержание полевых шпатов, а во фракциях 1,0 мм - аксессуарных минералов.

Во фракциях 5,0 - 0,5 мм наибольшее содержание обломков пород в отложениях I надпойменной террасы, во фракции 7 - 5 мм - в песках верхнекривичской свиты. Обломки пород во фракциях 0,5 мм отсутствуют во всех литофациальных разновидностях песков аллювия, кроме современных русловых песков /  $al^{De} Q_4^2$  /. Обломки раковин и растительные остатки отмечены в русловых песках низкой пойменной террасы - содержание первых падает с уменьшением размера фрак-

ций до 0,1% /фракция 1,0 - 0,5 мм/; содержание вторых максимал-  
но во фракции 1,0 - 0,5 мм. Во фракция больше 5 мм и меньше  
0,25 мм растительные остатки отсутствуют.

Наилучшая окатанность во фракциях 2,0 - 0,1 мм /пески I над-  
пойменной террасы/, больше 2 мм /современные русловые пески/ и  
менее 0,1 /пески верхнекривичской свиты/. Аналогичная закономер-  
ность характерна и для содержания песчаных зерен сферической и  
овальной формы, только в этом случае наибольшее их содержание в  
песках I надпойменной террасы характерно для более широкого диа-  
пазона фракций /5,0 - 0,1 мм/.

Наибольшее содержание зерен с гладкой поверхностью характер-  
но для фракции 5 - 2 мм /современные русловые пески верхнекривич-  
ской свиты/ и 1,6 - 0,25 мм /базальные пески I надпойменной терра-  
сы/. В общем содержание зерен с гладкой поверхностью наименьшее  
в песках верхнекривичской свиты, что обусловлено более длитель-  
ным корродирующим воздействием процессов диагенеза на поверхность  
песчаных зерен.

С глубиной во всех фракциях песков аллювия наблюдается умень-  
шение содержания полевых шпатов и акцессорных минералов, снижает-  
ся степень окатанности зерен, среди них возрастает роль зерен  
овальной формы, снижается содержание зерен с гладкой поверхностью.  
Но в отдельных случаях, где аллювий залегает на грядах выступа-  
ющих в его постели кристаллических пород, эти закономерности на-  
рушаются и на небольших глубинах в аллювии появляются аномально  
высокие содержания полевых шпатов, обломков пород, отмечается  
резко пониженная окатанность песчаных зерен, заметна более сла-  
бая шлифовка поверхности.

В аллювиальных песках р.Орели преобладает кварц в виде полу-  
окатанных, реже угловатых зерен с шероховатой поверхностью, реже  
неправильной формы. Литологические показатели песков закономер-  
но меняются с глубиной и в ряду разновозрастных свит, что обус-  
ловлено особенностями их дифференциации в разные геологические  
эпохи.

ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ  
УЧАСТКА БЛИЖНИЕ КАМЫШИ

С.И.Рыбалко, А.Н.Годованный, Э.Г.Маловичко

На участке Ближние Камыши наибольшим распространением характеризуются крупнозернистые пески с обломками ракуши, занимающие более 60% площади участка.

В прибрежной полосе субпараллельно береговой линии широко развиты среднезернистые пески. Эти отложения ограничены, с одной стороны, береговой линией, а с другой – подводным береговым валом, вытянутым вдоль береговой линии и проходящим почти в центре участка. Среднезернистые пески отсутствуют в западном углу участка, что, по-видимому, объясняется существованием берегового течения, направленного с северо-востока на юго-запад, являющегося поставщиком более тонкозернистого материала встречающегося на своем пути преграду – пирс.

Развитые пятнами на всей площади изученной акватории среднезернистые и более мелкозернистые разности песков приурочены к понижениям подводного рельефа.

Крупнозернистые пески, распространенные на акватории участка Ближние Камыши, характеризуются содержанием фракции 2–1 мм до 38–40%, а также примесью фракции 0,5 – 0,25 мм – 30–31%, фракции 1,0–0,5 мм – 13–14%, фракции 0,25–0,1 мм – 10–12% и незначительным до 2 – 3% содержанием более грубых или более тонких фракций.

По минералогическому составу крупнозернистые пески на 90 – 95% сложены минералами легкой фракции. Содержание кальцита /преимущественно биогенного/ достигает 85 – 90%, кварца – не превышает 10–15%. В магнитной фракции развит магнетит, электромагнитной – гидрогетит /80 – 91%/, эпидот, ставролит, гранат, пироксен /2 – 8%/, амфиболы /1%/, в тяжелой фракции – циркон, коллофан. Для пелитовой фракции этих песков характерно наличие трех слабых эндотермических эффектов с максимумами близ температур 180 – 200, 510 – 550 и 750°C, что свидетельствует о наличии монтмориллонита, каолинита и карбонатов.

Рентгеноструктурное изучение тонких фракций этих отложений позволяет установить в них кварц, полевой шпат, кальцит /много/, каолинит, монтмориллонит, иллит и хлорит.

На электронно-микроскопических снимках фиксируются скопления пылеватого монтмориллонита, обломки кристаллов каолинита, единичные трубочки галлуазита.

Среднезернистые пески, развитые вдоль береговой линии в северной и центральной части изученной акватории, характеризуются содержанием фракции 0,5-0,25 мм свыше 53%, примесью более крупных компонентов: фракции 1,0-0,5 мм - 15%; фракции 2-1 мм - 11,3%; фракции 3-2 - 5,8% и фракции 5-3 мм - 4,9%.

В легкой фракции этих песков, удельный вес которой в общем валовом составе достигает 90%, широко развит кальцит /88-90%/, преимущественно биогенного происхождения, и кварц /10-12%/. В тяжелой фракции содержатся незначительное количество магнетита, в электромагнитной - гидрогетит /88-93%, эпидот, гранат, пироксены /5-7% и амфиболы /до 3%/.

Среднезернистые пески характеризуются незначительным содержанием глинистых фракций, представленных обломками иллита, каолинита, хлорита, пылеватым монтмориллонитом и окатышами, полностью утратившими свой первоначальный облик.

Мелкозернистые пески в легкой фракции, содержание которой составляет 95-97% всего осадка, богаты биогенным кальцитом /до 85% и кварцем /до 15%/.

В магнитной фракции развит магнетит, электромагнитной - гидрогетит /80%/, пироксены /8%/, амфиболы /1%/, а также эпидот и гранат.

Термический анализ тонких фракций этих песков указывает на присутствие минералов группы монтмориллонита, каолинита и кальцита. Для кривых нагревания характерны слабовыраженные эндотермические эффекты с максимумами 140, 510-540 и 700°C.

Рентгеноструктурный анализ позволяет установить наличие кварца, кальцита, полевого шпата, каолинита, иллита, галлуазита и монтмориллонита.

На участке Ближние Камыши на профиле, расположенном по нормали к берегу, в середине территории пробурены на расстоянии 100, 200 и 300 м от уреза воды три скважины глубиной по 3 м каждая.

Скважины прошли одну толщу песков, которые в некоторых местах отличаются лишь размером частиц. Скважинами 4-6 вскрыты на участке Ближние Камыши три горизонта донных отложений, четко прослеживающихся на всем протяжении. Верхний горизонт сложен

средне- и мелкозернистым песком, ракушей и ракушечным детритом. Мощность его колеблется от 0,7 до 1,5 м. Количество крупнозернистого материала для этого горизонта с удалением от берега постепенно возрастает, достигая максимального значения на расстоянии 300 м от берега /скв.6/, а количество ракушечного детрита гравийной размерности достигнет 42%.

Весь осадок данного горизонта представляет собой образование, в значительной мере связанное с сортирующей деятельностью волн. Поэтому ракуша и ее обломки рассеивались как составная часть осадка и распределялись между многими фракциями. В этом случае нередко двух- и многовершинные гранулометрические спектры. Как правило, максимумы приходятся на крупнопесчаную фракцию с переходом в гравийную, что является следствием смешения двух разнородных в механическом отношении частей осадка - обломков ракуши и песка.

Удельный и объемный вес рыхлого и плотного осадков данного горизонта практически остается постоянным.

Средний горизонт донных отложений участка Ближние Камыши сложен в основном средне- /48%/ и мелкозернистыми песками /26-35%/, ракушей и ракушечным детритом /10-30%/. Мощность этого горизонта 0,7-2,8 м. Для него характерно наличие большого количества средне- и мелкозернистого песка с незначительным количеством ракуши и детрита. Исключение составляет скв.4, пробуренная в 100 м от берега, где соотношение средне- и крупнозернистого песка и ракушечного детрита примерно одинаково, а мелкая фракция практически отсутствует. Подобное соотношение возможно только в том случае, когда количество раковин моллюсков в донных грунтах возрастает из-за повышенной гидродинамической активности придонного слоя воды, что ведет к вымыву более тонкозернистых частиц.

Объемный вес рыхлого и плотного осадка на всем протяжении данного горизонта остается почти одинаковым. Удельный же вес осадка в ближайшей от берега скв.4 равен  $2,96 \text{ Г/см}^3$ , мористее 100 м в скв.5 -  $2,87 \text{ Г/см}^3$  и в скв.6 при максимальном удалении от берега -  $2,74 \text{ Г/см}^3$ .

Нижний горизонт донных отложений, вскрытых скважинами 4-6 на участке Ближние Камыши, представлен в основном средним и мелкозернистым песком с примесью крупнозернистого ракушечного детрита и ракуша.

Удельный вес с удалением скважины от берега уменьшается: в скв.4 он равен  $2,88 \text{ Г/см}^3$ , в скв.5 -  $2,85$  и в скв.6 -  $2,71 \text{ Г/см}^3$ .

Изучение донных отложений участка Ближние Камыши указывает на ведущую роль органогенного карбоната в процессах седиментогенеза, который здесь происходит. Роль аллохтонного и кластогенного материала несколько меньше.

Увеличение крупности зерна, а также роли тяжелых минералов с запада на восток свидетельствует о существовании в этой части акватории Феодосийского залива потока наносов от мыса Чауда к мысу Ильи.

## ПЕТРОГРАФИЯ ПАЛЕОГЕН-НЕОГЕНОВЫХ УГЛЕЙ ДНЕПРОВСКО-ДОНЕЦКОЙ ВПАДИНЫ

Л.Б.Зайцева

В Днепровско-Донецкой впадине открыты новые месторождения бурых углей. Месторождения приурочены к отложениям палеоген-неогенового возраста, выполняющим межкупольные прогибы и компенсационные воронки /мульды проседания/.

Бурые угли Сула-Удайского, Роменского и Песоченского месторождений состоят из гелифицированных, фюзенизированных и липоидных микрокомпонентов.

Гелифицированные микрокомпоненты являются основными, углеобразующими. Коллинит - масса из красновато-коричневых и коричневатожелтых комочков и обломков, не очень плотно прилегающих друг к другу. Телинит представлен фрагментами различной величины:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  - лигнитита,  $\alpha$ ,  $\beta$  - феллинита,  $\beta$  - ксилинита,  $\alpha$ ,  $\beta$  - паренхита,  $\alpha$ ,  $\beta$  - склеренхита. Цвет фрагментов, желтый, коричневатожелтый, коричневатокрасный, желтоватокрасный.

Фюзенизированные микрокомпоненты представлены  $\alpha$ ,  $\beta$  - семифюзенитом, семифюзено-аттритом и фюзено-аттритом. К этой группе относятся сетчатые тела - склероции. Цвет их темно-коричневый, форма овальная, иногда угловатая. Количество фюзенизированных микрокомпонентов составляет 5-20, реже 35%.

К липоидным микрокомпонентам относятся мелкие светло-желтые споры и пыльца, желтая, тонкая, гладкая кутикула, смоляные тела светло-желтого и темно-оранжевого цвета, неправильной формы, фрагменты  $\alpha$ ,  $\beta$  - суберинита, бесструктурное вещество желтого цвета. Липоидные микрокомпоненты, за исключением желтого бесструктурного вещества, встречаются в небольших количествах максимум 15-18%.

По макроскопическим признакам - цвету, плотности, текстурным и структурным особенностям угли делятся на четыре группы: I/ тем-

ноокрашенные землистые; 2/ темноокрашенные плотные; 3/ светлоокрашенные землистые; 4/ лигнитовые.

I группа. Угли темно-коричневого и коричневого цвета, землистые, иногда уплотненные, с едва заметной слоистостью. Встречаются обломки лигнита, отпечатки листьев, скопления кутикулы, остатки корешков. На поверхностях излома наблюдаются зерна смолы светло-желтого цвета, редкие включения фюзена.

По микроструктуре уголь представляет собой аттритовую гелифицированную массу, в которой без определенной ориентировки расположены структурные растительные фрагменты:  $\alpha$ ,  $\beta$ -лигнитит,  $\alpha$ ,  $\beta$ -паренхит,  $\alpha$ ,  $\beta$ -фелланит,  $\beta$ -ксиланит. Фюзенизированные микрокомпоненты встречаются редко и представлены фюзено-аттритом и сетчатыми телами. Липоидные микрокомпоненты - смоляные тела, кутикула,  $\alpha$ ,  $\beta$ -суберинит. Уголь иногда содержит значительное количество минеральных примесей - разномерный кварц, пластиночки слюды, рассеянный глинистый материал, редкие зерна пирита. В этой группе выделяются гелитовый, липоидо-гелитовый типы и разновидности лигно-гелит, паренхо-гелит. Угли характеризуются следующими химическими показателями:  $W^a$  - 8,05-12,70%;  $A^c$  - 10,75-24,14%;  $S_{одн}^e$  - 1,66-1,73%;  $V^r$  - 66,70-73,45%;  $C^r$  - 64,28-67,77% и  $H^r$  - 6,13-6,69%.

II группа. К ней относятся угли коричневого и темно-коричневого цвета, плотные и очень плотные, штриховатые. Штрихи тонкие, короткие, тусклополублестящие. Наблюдаются включения лигнита, скопления кутикулы, смоляные зерна.

По микроструктуре уголь представляет собой аттритовую гелифицированную массу, которая цементирует фрагменты  $\alpha$ ,  $\beta$ -лигнитита,  $\alpha$ ,  $\beta$ -ксиланита,  $\alpha$ ,  $\beta$ -фелланита. Фюзенизированные микрокомпоненты представлены очень редко встречаемыми обломками фюзенизированных тканей и склероциями. Липоидные компоненты - пыльца, суберинит и зерна резинита - округлой формы, светло-желтого цвета. В этой группе выделяются гелитовый и липоидо-гелитовый типы.

III группа. Землистые и уплотненные угли светло-коричневого и светло-бурого цвета. Наблюдаются включения лигнита, остатки корешков, зерна смолы желтого и светло-желтого цвета, таблички и гнезда фюзена.

При исследовании под микроскопом обнаруживается неоднородное сложение угля - он состоит из красного и желтого аттрита. Количество желтого аттрита варьирует в пределах 30-72%, а красного - не превышает 30%. Структурные ткани представлены  $\alpha$ ,  $\beta$ -лигнититом,  $\alpha$ ,  $\beta$ -

феллинитом,  $\alpha$ -,  $\beta$ -суберинитом,  $\alpha$ -,  $\beta$ -склеренхитом. Наблюдаются  $\alpha$ -,  $\beta$ -фюзенит, фюзено-атрит, склеротинит. Беспорядочно расположены оранжево-желтые зерна смолы. Минеральные примеси представлены неокатанными зернами кварца. Выделены следующие типы углей: фюзенито-липоидит, гелито-липоидит, гелито-липоидотит, липоидо-гелитит, липоидо-фюзено-гелитит. Угли характеризуются следующими данными технического и элементарного анализов:  $N^{\alpha}$  - 8,29-12,55%;  $A^C$  - 11,65-24,10%;  $S_{\text{общ}}^C$  - 1,49-2,37%;  $V^r$  - 68,05-77,86%;  $C^r$  - 63,32-69,07% и  $H^r$  - 6,54-7,57%.

IУ группа. По цвету лигнитовые угли светло-коричневые, коричневые, темно-коричневые, по плотности - рыхлые, уплотненные и плотные. Сохранность растительной структуры, независимо от плотности и цвета, бывает хорошей, средней и плохой.

По микроструктуре уголь представляет собой древесные растительные ткани с разной степенью сохранности клеточной структуры. Количество минеральных примесей незначительно. Тип угля гелитовый. Результаты химических анализов:  $N^{\alpha}$  - 6,26-9,53%;  $A^C$  - 6,03-14,03%;  $S_{\text{общ}}^C$  - 2,07-2,56%;  $V^r$  - 66,88-72,83%;  $C^r$  - 53,58-66,44% и  $H^r$  - 4,88-6,30%.

Накопление растительного материала, из которого образовались угли, происходило в торфяных болотах, преимущественно на месте произрастания растений, в условиях обводненной среды влажного и умеренно-теплого климата. Накопление светлоокрашенных углей протекало, по-видимому, в обводненной и проточной среде, что обусловило вынос гуминовых веществ и накопление желтого липоидного вещества.

По степени метаморфизма угли месторождений относятся к молодым бурым углям стадии  $B_1$ . О генетической незрелости углей свидетельствует присутствие целлюлозы, обнаруживаемой по эффекту анизотропии, а также результаты химических анализов по выходу летучих веществ и углерода.

Бурные угли месторождений могут быть использованы как энергетическое топливо и для получения гуминовых удобрений.

#### АНАЛИЗ ОСАДОЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ В ВЕРХНЕЮРСКОЙ ПЕСТРОЦВЕТНОЙ СВИТЕ КУТАЙСКОГО РАЙОНА

Н.Г.Цабадзе

Пестроцветная свита Кутаисского района складывается смешанным вулканогенно-осадочным комплексом пород. Осадочные породы свиты представлены глинами, аркозовыми и граувакковыми песчаниками, вул-

каногенно-терригенными породами, конгломератами, брекчиями, карбонатными прослоями и конкрециями. К этим отложениям приурочены базальтовые покровы и, связанные с ними, туфы и туфобрекчия.

В этой свите широко распространен аутигенный анальцим, связанный главным образом с нижней частью пестроцветной свиты. Анальцимсодержащие образования являются, вероятно, естественным продолжением батских анальцимовых образований, впервые в этом районе описанных в 1943 г. Г.С. Дзюценидзе. Наибольшее количество анальцима отмечается в центральной части полосы распространения пестроцветной свиты /Гелати - Кутаиси - Гумати/. Содержание его уменьшается снизу вверх от анальцимоидов до незначительного проявления в породах.

Чаще всего анальцим встречается в виде самостоятельных сферидальных выделений /местами достигающих 70-80%/, образующих прослой анальцимоидов. Наблюдается анальцим и в виде цементирующей массы, часто совместно с кальцитом в аркозовых, граувакковых песчаниках, вулканотерригенных породах, а также в виде заполнения прожлоков и поровых пространств в карбонатах.

Анальцим диагностирован по данным оптических, химических рентгенометрических и термических исследований.

На основании литературных данных и фактического материала принята следующая схема образования анальцима: наряду с обломочным материалом в бассейн вносился коллоидный материал в виде зелей  $SiO_2$  и  $Al(OH)_3$ , при соответствующих геохимических условиях началась их коагуляция и образовывался гель состава  $n Al(OH)_3, m SiO_2$ , который, адсорбируя из воды  $Na$  и  $K$ , образовывал анальцим. Источником для образования анальцима служил и пирокластический материал синхронного верхнеюрского вулканизма.

#### ОСТАТКИ МИКРОФОССИЛИЙ ИЗ ОТЛОЖЕНИЙ КРИВОРОЖСКОЙ СЕРИИ

А.М.Снежко

В 1971 г. в районе Ингулецкой полосы для изучения древнейших проявлений органической жизни на Земле автором собран материал из пород криворожской серии.

Большая часть разреза Ингулецкой полосы по составу и стратиграфической последовательности является аналогом пород верхней свиты криворожской серии Саксаганской полосы. Породы представлены графитито-кварцево-слюдистыми микросланцами, кварцево-биотитовыми и п

гиоклаз-кварцево-биотитовыми сланцами, кварцитами, гнейсами, метапесчаниками и доломитовыми мраморами.

Указанные породы подверглись химической обработке кислотами и щелочами с последующим выделением растительных остатков в тяжелой жидкости.

Проанализированы образцы из скважин 14194 /участок Артемовск/; 12316 /участок Петрово/; 5200 /участок Город/ и 8622 /участок Ингулец/.

В результате мацерации пород из толщи нижнепротерозойских отложений Ингулецкой полосы выделен комплекс микрофоссилий, аналогичный обнаруженным нами ранее в отложениях верхней свиты криворожской серии Саксаганской полосы. Находки органических остатков приурочены к графитито-кварцево-слюдистым микросланцам и гнейсам. В этих породах установлен комплекс водорослей группы *Rifenites Naum.*, ленточные сине-зеленые водоросли *Oscillatorites sp.*, пленки *Laminarites antiquissimus Eichw.* и проблематические образования. К последним отнесены оригинальные формы неизвестного происхождения. Господствующими в количественном отношении оказались представители водорослей группы *Rifenites Naum.* [род *Rifenita Naum.* - клетки без выростов и *Rifeniata Naum.* - с выростами], среди которых выделяются следующие виды: *Rifenita aff. prima Naum.* /размер клеток в диаметре 0,02-0,08 мм/; *Rifenita aff. ovalis Naum.* /размер клеток до 0,034 x 0,056 мм и их колонии размером до 0,49 x 0,2 мм/; *Rifeniata aff. formosa Naum.* /размер клеток с выростами 0,1 x 0,1 мм/; *Rifeniata aff. vulgaris Naum.* /размер клеток с выростами 0,17 x 0,03 мм/; *Rifeniata aff. gigantea Naum.* /размер 0,25 x 0,14 мм/; *Lusata aff. subirica Naum.* /размер клеток 0,46 x 0,07 мм/ и ряд форм *Rifeniata sp.*

Указанные водоросли выделены из графитито-кварцево-слюдистых микросланцев на участках: Ингулец /скв. 8622, интервал глубина 147-149 м/; Город /скв. 5200, интервал глубина 1117,4-1118,0 м и 1177,0-1179,8 м/; из биотитовых гнейсов участка Артемовск /скв. 14194, глубина 121 м/.

Хорошо сохранившиеся остатки водорослей рода *Rifeniata sp.* характеризуются большим разнообразием форм. Клетки их округлые, эллиптические, изогнутые с двумя, тремя, четырьмя и даже пятью выростами. Оболочка клеток студнеобразная, пористая, желто-коричнево-

го цвета, в большинстве форм наблюдается ясно выраженная тонкая поперечная штриховка. Центральная полость, а в ряде форм их две, сложена витренообразным коричневым веществом. Размер клеток с выростами от 0,01 x 0,17 до 0,28 x 0,07 мм, средний размер клетки без выростов 0,07 x 0,07 мм.

Наряду с водорослями группы *Riferites Naum.* в тех же породах обнаружены единичные формы *Laminarites antiquissimus Eichw.*

Пленки *Laminarites* угловатых очертаний, неяснозернистой структуры, коричневого цвета, размер их от 0,04 x 0,004 до 0,09 x 0,1 мм. Кроме того, на участке Петрово /скв.12816, глубина 243,16 м/ из биотитовых гнейсов выделены единичные формы *Oscillatorites sp.* Это ленточные сине-зеленые водоросли, трихомы их однородны, одинаковой ширины на всем протяжении и только иногда суживающиеся немного на самом конце, неветвящиеся, прямые или слабо изогнутые. Ширина их 0,01 мм, длина различна.

Проблематические образования чаще всего представлены трубчатыми формами с центральной полостью относительно постоянного диаметра, прямой формы.

Указанный комплекс микрофоссилий имеет общие черты с микрофоссилиями, выделенными С.Н.Наумовой из рифейских отложений Сибирской платформы и Л.Г.Раскатовой из отложений воронцовской серии КМА.

Это обстоятельство не может служить основанием для отнесения верхней свиты криворожской серии к рифею, поскольку возрастной диапазон указанных форм захватывает и нижний протерозой.

#### О ВОЗРАСТЕ АМФИБОЛОВ ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЧАСТИ УКРАИНСКОГО ШИТА

Т.П.Хомяк

В 1971-1972 гг. в ИГЧМ АН УССР калий-аргоновым методом определен возраст ряда амфиболов из метаморфических пород Ингуло-Ингулецкого района и гранитоидов Долинского, Христофоровского и Бобринецкого массивов. Полученные данные необычны как для Ингуло-Ингулецкого гнейсового поля, так и для центральной части шита в целом.

Пробы анализировались не одновременно, а в разное время в течение 1971-1972 гг., что исключает возможность грубых систематических ошибок.

Примеси в монофракциях не превышали 1% и представлены биотитом и полевыми шпатами, которые не могли существенно повлиять на отношение аргона и калия, тем более обусловить завышение возраста.

Из монофракций, подготовленных для определения возраста, отобраны навески на поланый силикатный анализ, по данным которого рассчитаны кристаллохимические формулы и различные параметры состава. По кристаллохимическим и оптическим особенностям амфиболы определены как обыкновенные роговые обманки. Их титанистость, глиноземистость, щелочность и общая железистость изменяются в широких пределах.

Результаты определения возраста приведены в таблице.

Номер проб	Порода	Сосуществующие минералы	K, вес. %	Al, $10^{-7}$ г/г	Возраст, млн. лет
32/1	Гнейс	Бм <sub>61</sub> -Амф <sub>53</sub> -Пл <sub>35</sub> -Кв (Ал, Мт, Сф)	0,55	1,737	2340
80/5	Мигматит	Бм <sub>59</sub> -Амф <sub>61</sub> -Ми-Пл <sub>27</sub> Кв (Ал, Сф)	0,65	1,833	2300
66/1	Амфиболит	Кв-Бм <sub>45</sub> -Ди-Амф <sub>55</sub> -Пл <sub>37</sub> (Мт, Ал, Карб)	0,75	2,332	2300
98/2	Амфиболит	Ди-Бм <sub>61</sub> -Пл <sub>32</sub> -Амф <sub>49</sub> (Кв, Мт, Ал, Сф)	0,67	1,931	2230
195/1	Мигматизированный амфиболит	Пл <sub>32</sub> -Ми-Бм <sub>63</sub> -Амф <sub>54</sub> (Кв, Ал, Сф, Му)	0,38	1,153	2300
69/1	Порфириновый гранит	Амф <sub>64</sub> -Бм <sub>63</sub> -Пл <sub>27</sub> -Ми- Кв (Сф, Ал)	0,87	2,652	2300
1255I	То же	Бм <sub>51</sub> -Амф <sub>54</sub> -Пл <sub>25</sub> -Ми- Кв (Эп, Сф, Ал, Мт)	0,62	1,922	2320
169/1	" "	Амф <sub>62</sub> -Бм <sub>60</sub> -Пл <sub>27</sub> -Ми- Кв (Сф, Ал)	-	-	2300

32/1 - проба на правом берегу р. Ингул выше с. Новая Розановка. Биотит-амфиболовые и амфиболовые гнейсы наблюдаются в переслаивании с биотитовыми. Мощность прослоев амфиболсодержащих пород от 1-10 см до 5 м, а содержащего их горизонта - около 70 м.

80/5 - скальные выходы сильно мигматизированных биотитовых гнейсов и мигматитов на левом берегу р. Ингул в 200-300 м ниже с. Анно-Требиновки. В мигматитах наблюдается несколько полос, обогащенных амфиболом. Его распределение неравномерно, в связи с чем наблюдаются переходы от амфибол-биотитовых мигматитов к плагиоклазовым амфиболитам.

66/1 - амфиболиты из естественных выходов в оврагах на левом берегу р. Березовки выше с. Криничеватка. Наблюдаются в виде серии согласно залегающих прослоев и линз среди мигматитов в бортах Криничеватской купольной структуры. Мощность прослоев от нескольких сантиметров до 20 м, а всего горизонта не установлена.

Скважина 98 /обр. 2, глубина 66,5 м/ пробурена в нескольких километрах к юго-востоку от г. Новый Буг в борту Анастасьевской купольной структуры /трес. "Днепргеология"/. В вскрытом разрезе амфиболиты наблюдаются в виде маломощных прослоев среди мигматизированных биотитовых гнейсов.

По данным съемочных работ амфиболовые породы из всех упомянутых выше участков образуют единый стратиграфический горизонт, разделяющий гнейсовую толщу бассейна р. Ингула на две приблизительно равные по мощности свиты. Горизонт амфиболовых пород в районе с. Березовки по простиранию фациально замещается сильно мигматизированными кальцифирами, образующими горизонт мощностью также около 70 м. Гнейсовая толща бассейна р. Ингула смята в серию линейных и купольных складок, имеющих общий структурный план. Таким образом, геологические данные свидетельствуют, что амфиболсодержащие породы, не зависимо от интерпретации природы их субстрата, не являются экзотическими образованиями, а как и вмещающая их толща отражают одни и те же процессы складчатости, метаморфизма, гранитизации, возможно, также и седиментогенеза.

195/1 - мигматизированные амфиболиты среди гнейсов в оврагах на левом берегу р. Боковеньки ниже с. Большая Федоровка. Гнейсы этого участка образуют узкую /1,5-2,5 км/ полосу северо-западного простирания, которая примыкает к Долинскому массиву с востока

и отделяет его от Боквянского и Христофоровского массивов порфи-  
ровидных гранитов. Стратиграфическое положение амфиболсодержащих  
пород, как и вмещающей их гнейсовой толщи, не ясно. Благодаря  
своему геологическому положению они могут быть отнесены к ингу-  
лецкой серии метаморфических пород, хотя по петрохимическим осо-  
бенностям, а также кристаллохимическим и оптическим особенностям  
содержащейся в них роговой обманки они не отличимы от ингульских  
пород. Наблюдаются они среди биотитовых гнейсов в виде согласно  
залегających пластовых тел мощностью до 4-5 м. Мощность содержа-  
щего их горизонта не установлена, а прослеженная в обнажениях —  
не превышает 20-30 м. Как амфиболиты, так и биотитовые гнейсы ин-  
тенсивно мигматизированы и содержат значительное количество  
инъекционного пегматоидного материала. В биотитовых гнейсах иног-  
да наблюдаются крупные /2,5-4 см/ выделения микроклина, что при-  
дает им порфиroidный облик.

Амфиболиты и амфибол-биотитовые гнейсы всех упомянутых выше  
участков несут следы более поздней микроклинизации, биотизации,  
окварцевания и т.п. В полигенных ассоциациях амфиболы представле-  
ны наиболее ранними образованиями и поэтому иногда наблюдаются  
как реликтовые. Возраст амфиболов, установленный по калий-арго-  
новому отношению, отражает время образования этих наиболее ранних  
минеральных фаз сложных полигенных ассоциаций.

Интерпретация возраста амфиболов из порфиroidных гранитов  
сопряжена с рядом трудностей: недостаточной изученностью и отсут-  
ствием генетической систематики их минеральных, петрохимических  
и структурных видов. Например, амфиболсодержащие разновидности  
порфиroidных гранитов и их мигматиты нередко параллелизуются с  
амфибол-биотитовыми плагиогранитами саксаганского района, гипер-  
стенсодержащие выделяются в самостоятельную чернокитовую форма-  
цию, трахитоидные, крупно- и среднезарнистые порфиroidные, так-  
же чернокварцевые и гранатсодержащие рассматриваются как об-  
разования разных структурных ярусов и т.д. Многочисленные опре-  
деления возраста по акцессорным и породообразующим минералам из  
этого сложного комплекса пород значительно колеблются и не всег-  
да укладываются в пределы одного орогенического цикла.

69/1 — гранит крупнозернистый порфиroidный из скальных вы-  
ходов по р. Березовке ниже хут. Шевченково; западная эндоконтакт-  
ная часть Долинского массива. Амфибол в гранитах распределен

крайне неравномерно и наблюдается в виде рассеянной вкрапленности в извилистых полосах или неправильной формы участках. Подобные полосы и участки благодаря более темной окраске отчетливо выделяются на светло-сером фоне основной массы гранитов. Амфибол — минерал реликтовый, нередко наблюдается в виде включений в микроклине, замещается биотитом.

Скважина I255I/обр. I2, глубина I23,4 м/пробурена в восточной эндоконтактной части Христофоровского массива порфириовидных гранитов /Родионовский структурно-геологический профиль/. Во вскрытом разрезе порфириовидные граниты перемежаются с мелкозернистыми микрогнейсами и гнейсами и среднезернистыми темными мигматитами. Биотит-амфиболовые и биотитовые разности гранитов образуют между собой постепенные переходы, а в пределах массива — субмеридиональные полосы, согласные с общим структурным планом вмещающих гнейсов и линейной полосчатостью, обусловленной распределением и ориентировкой порфириобласт микроклина. В отличие от гранитов хут. Шевченко, где амфибол — минерал реликтовый, в Христофоровском массиве он имеет широкое распространение и наблюдается как в реакционных, так и в равновесных отношениях с биотитом и микроклином.

I69/I — амфиболсодержащий порфириовидный гранит из скальных выходов по р. Сугоклею у плотины Бобринецкого водохранилища. Для гранитов этого участка по амфиболу установлен возраст около 2700 млн. лет. Такой древний возраст для Бобринецких гранитов получен впервые.

Амфиболсодержащие разности порфириовидных гранитов широко распространены в эндоконтактах Долинского, Кировоградско-Бобринецкого, Боковьянского, Верблюжского массивов, характерны для всего Христофоровского массива и других районов. В эндоконтактах этих массивов установлены не только амфиболсодержащие разновидности гранитов, но также многочисленные ксенолиты и значительных размеров пластобразные тела амфиболитов, амфибол-плаггиоклазовых мигматитов, кальцифиров и обычных биотитовых гнейсов.

Анализ минеральных парагенезисов и петрохимических особенностей этих включений показывает, что для большинства из них имеются аналоги среди вмещающих массивы гнейсовых толщ, а биотит-амфиболовые плаггиомигматиты сопоставимы только с ингулецкими или саксаганскими плаггигранитами. Следовательно, в современном эро-

зионном срезе в эндоконтактах массивов порфировидных гранитов присутствуют реликты как верхнего, так и нижнего структурных ярусов. Основываясь на новых данных, а также учитывая результаты более ранних определений возраста, можно сделать выводы и наметить пути дальнейших исследований.

1. Возраст галечного материала из Родионовского структурно-геологического профиля и кластогенных цирконов из гнейсов Ингуло-Ингулецкого района и нижнего Побужья [1] и нижней свиты Криворожского района [2] однозначно определяет возраст области сноса в пределах 2800-2900 млн. лет. Эти данные также свидетельствуют, что область сноса во время седиментогенеза ниже-криворожской, ингуло-ингулецкой и ниже-бужской метаморфогенных толщ была одна и та же. Этот возраст может быть принят за нижнюю границу возраста седиментации для всей центральной части щита.

2. Возраст 2200-2300 млн. лет, полученный по амфиболам и некоторым аксессуарным минералам, отражает возраст складчатости, метаморфизма и связанного с ними комплекса жильных и купольных гранитоидов, следовательно, может быть принят за верхнюю границу возраста седиментации. Промежуток времени между 2900 и 2200 млн. лет отражает не продолжительность седиментации, а только ее возможные границы во времени.

3. Возраст 1900-2000 млн. лет, полученный для подавляющей массы монацитов из порфировидных и других типов гранитов, вероятно, датирует время гранитизации, которая по площади развития в основном совпадает с областью нижепротерозойского орогенеза, хотя и является посторогенным процессом.

4. В пределах массивов порфировидных гранитов могут сохраняться реликты метаморфогенных пород нижнего структурного яруса с возрастом 2800-2900 млн. лет и верхнего - с возрастом 2200-2300 млн. лет.

Нами рассмотрен только один из возможных вариантов объяснения древнего возраста амфиболов центральной части Украинского щита, поскольку на его основе можно сделать конкретные рекомендации для дальнейших геохронологических исследований. В частности, для проверки возраста амфиболов целесообразно использовать сосуществующий с ним сфен. Этот минерал широко развит в районе и наблюдается также в диопсид-плаггиоклазовых гнейсах, кальцифирах, в гранитоидах, не содержащих амфибола, но обогащенных биотитом и т.д.

Первоочередными для исследования следует считать многоминеральные фации прогрессивной стадии изохимического метаморфизма, которые широко развиты в пределах Западно-Ингулецкой полосы. Толщи пород, слагающих эту полосу, на некоторых участках не содержат пегматоидного материала и не несут следов наложенной гранитизации. Таким образом, необходимы дальнейшие исследования реликтовых ассоциаций и останцов в эндоконтактах массивов порфиroidных гранитов.

#### Л и т е р а т у р а

1. Белевцев Я.Н. и др. - Геол. журн., 1971, №2.
2. Шербак Н.Н. и др. - Геол. журн., 1969, №3.

#### К ВОПРОСУ О СВЯЗИ ПЕГМАТИТОВ И МЕТАСОМАТИТОВ СО СТАНОВЛЕНИЕМ ГРАНИТОИДНЫХ МАССИВОВ

А.Г.Дубовский

Изучались пегматиты, метасоматические пегматоидные жильные образования и апогреиты, приуроченные к одному и тому же массиву гранитов одного из районов Казахстана.

Массив гранитов по форме является уплощенным межформационным телом, разделяющим вулканогенные образования карбона и сланцево-карбонатную толщу нижнего палеозоя. Формирование массива определялось неоднократными интрузиями гранитоидной магмы. Первая интрузивная фаза - диориты, вторая /главная/ - нормальные граниты, третья - лейкократовые ультракислые граниты. Характерными чертами массива, обусловленными приуроченностью его к активной и длительно развивавшейся зоне пограничного /межформационного/ разлома, являются: 1/ интенсивная гранитизация вулканогенных образований в зоне полого погружающегося экзоконтакта; 2/ высокая степень контаминации интродуцировавшей магмы, выраженная появлением эндоконтактовых фаций гранитоидов /диориты, плагиограниты, гранодиориты/; 3/ отчетливая эволюция магмы /от диоритов до аляскитов/; 4/ проявление пегматитов и метасоматитов, структурно контролируемых разрывной тектоникой.

Пегматиты локализованы только в гранитах главной фазы. Вмещающие их породы не несут следов постмагматических изменений. Пегматиты имеют симметрично-зональное строение. Число зон достигает пяти: 1/аплитовая оторочка; 2/зона графической структуры; 3/кварц-микроклиноватая зона гигантозернистой структуры /или кварц-клевелландитовая/; 4/зона блокового кварца; 5/занорыши с кристаллами берилла. Тела пегматитов секутся дайками диоритовых порфиритов, последние секутся дайками аляскитовых гранитов, по которым развиты метасоматические альбититы и апограниты. В контакте апогранитов и вмещающих их гранитов главной фазы или непосредственно в трещинных зонах, секущих тела апогранитов, развиты пегматоидные жильные метасоматиты. Таким образом, установлено, что пегматиты и жильные метасоматиты связаны с разными этапами становления гранитоидного массива.

Структурные и минералогические особенности пегматитов имеют признаки, характерные для образований, формирующихся вследствие раскристаллизации остаточного расплава - раствора. Фаза редкометаллической минерализации в них связана с процессом аутометасоматоза /закрытая система/.

Пегматоидные жильные метасоматиты, хотя и несут однотипное редкометаллическое оруденение, отличаются от пегматитов несимметричным зональным строением, отсутствием графической /или апографической/ зон. Минералогический состав их и геохимические особенности показывают на генетическое единство с апогранитами - в них тот же комплекс минералов и общая обогащенность рубидием. Бериллы пегматитов, кроме чисто морфологических особенностей, отличаются от бериллов пегматоидных жил низким содержанием натрия и резко пониженным содержанием рубидия. Последовательность процессов метасоматоза, приводящих к формированию апогранитов, та же, что и при формировании зон в пегматоидных жилах: амазонитизация - альбитизация - грейзенизация. В жильных метасоматитах обнаруживается замещение амазонитовой зоны альбититовой и последующее развитие по ним берилл-кварцевой зоны, в апогранитах этот процесс подтверждается взаимоотношением породообразующих минералов.

Пегматоидные жильные метасоматиты и апограниты отличаются только текстурно-структурными особенностями. Наиболее вероятное объяснение этого - различие физико-механических свойств среды, в

которой развиваются метасоматические процессы. Такие отличия неизбежны при фильтрации метасоматических растворов в полости открывающихся /или открытых/ трещин и в околотрецинном пространстве. Хотя в обоих случаях процесс развивается в условиях полужакрытой системы, интенсивность его будет различна.

Из сказанного выше следует:

1. До полной консолидации интрузии главной фазы, относительно бедной флюидными компонентами, создаются благоприятные условия для отделения остаточного расплава-раствора и его кристаллизации в зарождающихся трещинных зонах.

2. После полной консолидации интрузии главной фазы происходит инъецирование ее расплавом третьей /последней/ интрузивной фазы, богатой щелочами, кремнеземом и флюидными компонентами. В развитой к этому времени системе трещинных зон создаются благоприятные условия для развития процессов постмагматического метасоматоза.

#### ЗАКОНОМЕРНОСТИ В РАСПРЕДЕЛЕНИИ СТУПЕНЕЙ МЕТАМОРФИЗМА ПОРОД ВЕРХОВЦЕВСКОГО РУД- НОГО РАЙОНА

Э.Г.Маловичко

Верховцевский район развития пород железисто-кремнисто-вулканогенной формации является составной частью Базавлукской структурно-фациальной зоны, расположенной между Криворожско-Кременчугской структурно-фациальной зоной на западе и Конско-Белозеровской на востоке. Для глубинного изучения пород проведено структурно-профильное бурение по двум профилям - Самотканскому /северному - длиной 6,5 км/ и Грановскому /южному - длиной 15 км/, расположенным в центральной части Верховцевской брахисинклинальной структуры на расстоянии 10 км один от другого.

Докембрийские породы района представлены мощной толщей метаморфизованных вулканогенных и осадочных пород возрастом 2700 млн. лет. Среди вулканогенных пород различаются ультраосновные, основные, средние и кислые разновидности и связанные с ними зеленые сланцы

филлитовой и аспидной ступеней метаморфизма. Осадочные породы представлены хемогенными и терригенными отложениями, преобразованными в процессе метаморфизма в железисто-силикатно-кремнистые роговики, филлитовые и аспидные сланцы, филлитовые песчаники, возможно, с примесью пирокластического материала в исходном осадке.

Породы железисто-кремнисто-вулканогенной формации Верховцевского района с востока и запада окаймляются биотито-плаггиоклазовыми гранитами. Это более поздние образования, ассимилировавшие породы осадочно-вулканогенного комплекса. В гранитах, примыкающих с востока, установлены ксенолиты амфиболитов и железисто-кремнистые роговики нижней Грановской свиты; в южной и западной частях района среди гранитов обнаружены ксенолиты пород нижней и верхней верховцевских серий.

Установлено закономерное распределение различных ступеней метаморфизма толщ пород от периферических контактных зон с гранитами к внутренним частям синклинали. Повышение ступеней метаморфизма до амфиболо-гнейсовой ступени наблюдается в контактной краевой части и особенно усиливается вдоль восточного контакта с гранитами, где развиты амфиболиты. Зона пород гнейсовой ступени метаморфизма далее от контакта переходит в роговиковую ступень. Особенно широко зона пород роговиковой ступени метаморфизма развита вдоль западного контакта с гранитами по Грановскому профилю. В центральной части синклинали развиты породы преимущественно ступеней метаморфических филлитовых и аспидных сланцев, составляющих основную мощность перебуренной метаморфической толщи.

Нередко наблюдается послойное чередование различных ступеней метасоматоза, обусловленное послойным проникновением метаморфизующих растворов по ослабленным тектоническим зонам и зонам распределения пород. Вместе с этим наблюдается четкая зональность в распределении ступеней метаморфизма от центра синклинали к ее периферии контактов с интрузирующими гранитами. Так, в восточной части синклинали, где породы грановской железисто-кремнисто-метабазитовой серии контактируют с более молодыми платогранитами, развиты породы амфиболо-гнейсовой ступени, связанные с инъекцией гранитов и развитием зон плутонометаморфизма, представленных амфиболитами и роговообманковыми апопсидами.

Породы гнейсовой ступени метаморфизма встречены также в запад-

ной части Самотканского профиля и на Алферовской аномалии у контакта с гранитами.

С удалением от гранитов на Грановском и Самотканском профилях в породах, слагающих Грановскую железисто-кремнисто-метабазитовую свиту в виде пропластков и прослоек пород, прослеживаются породы гнейсовой /роговообманковые апоспилиты/, роговиковой /железисто-силикатно-кремнистые роговики/ и филлитовой /зеленые метаморфические сланцы и серпентиниты/ ступеней метаморфизма.

В следующей, залегающей стратиграфически выше по разрезу верхней метабазито-сланцевой свите, сложенной роговообманковыми и актинолитовыми апоспилитами, зелеными филлитовыми и аспидными сланцами с незначительными прослоями кварцево-хлоритовых парасланцев и железисто-кремнистых роговиков, развиты породы ступени метаморфических и в меньшей степени аспидных сланцев, возникающие в господствующей здесь обстановке динамотермального метаморфизма с подчиненными прослоями гнейсовой и роговиковой ступени /железисто-кремнистые роговики/.

На Грановском профиле в этой свите наряду с филлитовой и аспидной ступенями широко развиты породы роговиковой ступени метаморфизма, представленные апоспилитовыми роговиками. Следуя стратиграфически выше, ультрабазито-песчано-сланцево-кератофировая свита верхней тепловской серии характеризуется развитием ступеней метаморфических филлитовых и аспидных сланцев. В этой свите развиты кислые породы - апокератофиры, по степени метаморфического преобразования отвечающие ступени кристаллических сланцев, которые возникают в зонах миграционно-контактного метасоматоза при повышенной фильтрации метаморфизирующих растворов.

Широко развиты также ультраосновные породы, представленные серпентинитами, относящимися по степени метаморфического преобразования к филлитовой ступени, устойчивой в зонах динамотермального метаморфизма, и талько-карбонатные породы, представляющие собой карбонатизированные ультраосновные породы.

Залегающая в центральной части Верховцевской синклинали вулканогенно-песчано-сланцевая свита представлена на Грановском профиле преимущественно породами филлитовой ступени метаморфизма /туфопесчаники и туфосланцы/.

На Самотканском профиле в этой свите также преобладают породы филлитовой и в меньшей степени аспидной ступени метаморфизма,

представленные кислыми туфопесчаниками, туфосланцами и зелеными метаморфическими сланцами основного состава.

Среди низких ступеней метаморфических сланцев наблюдаются пласты пород высоких ступеней метаморфизма, относимых к ступени низкотемпературных термоконтактных роговиков, представленные аспидными роговиками и актинодитовыми аспидлитами, получившими развитие в западной части Сомотканского профиля.

Таким образом, вулканогенно-песчано-сланцевая свита сложена породами различных ступеней метаморфизма — от наиболее низкой аспидной до ступени роговиков и узловатых сланцев.

Залегающая в ядре синклинали верхняя тепловская железисто-кремнисто-сланцево-вулканогенная свита сложена преимущественно породами, относящимися к ступени аспидных и филлитовых сланцев, отвечающих области динамотермального метаморфизма. Эти данные подтверждают зональное распределение ступеней метаморфизма — понижение от гнейсовой ступени, характерной для зон плутонометаморфизма, развитых на периферии у контакта с гранитами, до филлитовой и аспидной ступеней в зонах динамотермального метаморфизма, развитых в центральной части Верховцевской аномалии. Существенную роль в формировании пород района играли процессы карбонатного, щелочного и силикатного метасоматоза.

На Сомотканском профиле в железистых сланцах и железисто-кремнистых роговиках наблюдаются процессы щелочного метасоматоза, сопровождающиеся новообразованиями роговой обманки /сине-зеленой/, темно-бурого биотита и щелочного амфибола типа родузита. Широко развиты процессы альбитизации до образования мономинеральных пород-альбитов.

Существенное значение имеет также карбонатный метасоматоз, проявившийся в виде многочисленных различно ориентированных прожилков доломита, анкерита и реже кальцита, в образовании равномерно рассеянных порфировых вкрапленников карбоната, а также в равномерном замещении пород карбонатом до его образования.

С процессами карбонатизации ультраосновных пород под воздействием углекислых растворов связано образование карбонатно-тальковых пород. Образование гидротермальных карбонатных метасоматических пород типа карбонатитов отмечено на Сомотканском профиле, где карбонат полностью заместил кварц и альбит некоторых пластов

туфопесчаников. С процессами силикатного метасоматоза связано образование хризотил-асбеста в восточной части Варваровской серпентинитовой залежи. В западной и восточной частях Грановского профиля развиты процессы окварцевания пород, выразившиеся в пересечении пород кварцевыми и карбонатно-кварцевыми прожилками, идущими часто по сленцеватости, а также в замещении кварцем породообразующих минералов до образования вторичных кварцитов.

С кварцем и карбонатно-кварцевыми прожилками связана рудная минерализация пород, развитая в обеих сериях Верховцевской синклинали.

ЛОКАЛЬНОЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ  
ЗОНДИРОВАНИЕ СУЛЬФИДНЫХ  
МИНЕРАЛОВ

Н.С.Стеценко

Термоэлектрические свойства занимают особое место среди типоморфных физических характеристик рудных минералов, так как они весьма чувствительные к изменениям химического состава и легко регистрируются сравнительно простыми приборами. Многочисленные работы посвящены изучению пирита, галенита и некоторых других минералов. Установлена значительная изменчивость термо-э.д.с. минералов как на разных месторождениях, так и в пределах рудных тел, образцов и даже отдельных зерен минералов. Сделаны два важных вывода: 1/ возможность использования термо-э.д.с. для решения ряда вопросов генезиса месторождений, температурных и физико-химических условий рудообразования и 2/ необходимость массовых измерений и статистической обработки результатов для выяснения закономерностей изменения термо-э.д.с. Последнее несколько ослабило интерес к изучению термоэлектрических свойств природных минералов. Второй вывод оказался слишком обобщающим и был вызван особенностями применявшейся методики и главным образом конструктивными недостатками использованных установок.

Нами предпринята попытка изучения термо-э.д.с. сульфидов комплексных медно-никелевых руд, имеющих тонкие сложные структурные взаимоотношения и полиминеральный состав. Известные к этому времени типы установок для измерения термо-э.д.с. минералов оказались не приспособленными или плохо приспособленными для изучения таких объектов. Поэтому в ИГФМ АН УССР разработана и создана специальная установка для локального термоэлектрического зондирования под микроскопом в обычных полированных шлифах.

Двухлетний опыт работы с установкой показал ее высокую эффективность и точность при хорошей воспроизводимости результатов и универсальности. Устройство ее весьма простое, но позволяет производить как единичные, так и массовые измерения в полированных шлифах, штуфах и отдельных зернах минералов при постоянном микроскопическом наблюдении объекта, непосредственно в процессе измерения термо-э.д.с. Кроме обычных измерений при постоянном /но регулируемом/ градиенте температуры без дополнительного переоборудования, установка позволяет изучать температурную зависимость термо-э.д.с. в диапазоне температур от комнатной до 800°C. Локальность установки УЛТЭЗ-З по сравнению с описанной ранее доведена до 0,1 мм при измерении с постоянным градиентом температуры, а при изучении температурной зависимости — до 0,5–0,7 мм.

Специальные исследования по оценке истинного значения и точности определения коэффициента термо-э.д.с. минералов показали, что при принятой методике точность единичного замера определяется точностью применяемой измерительной аппаратуры. На описываемой установке использован комплекс измерительных приборов: 1/ потенциометр ПП-63 /класс точности 0,05/ для измерения очень малых величин термо-э.д.с. и для периодического контроля; 2/ многопредельный милливольтметр самописец ИЗ9 /класс точности 2,5/ и 3/ как основной измерительный прибор — высокоомный многопредельный милливольтметр V616 /класс точности 4,5/. Для каждого диапазона измерений /до 30 мВ/ с учетом приборных погрешностей и всех ошибок вычислений определены предельные абсолютные и относительные ошибки единичного определения коэффициента термо-э.д.с. ( $\alpha$ ) и построены графики. Они показывают, что относительная ошибка ( $\delta_\alpha$ ) не зависит от диапазона измерений, т.е. от измеряемой величины термо-э.д.с. образца  $E_0$ , но в пределах каждого диапазона изменяется от 11 /в начале шкалы/ до 5% /в конце/. Абсолютная же ошибка ( $\Delta_\alpha$ ) постепенно /незначительно/ увеличивается с увеличением  $E_0$  и скачком возрастает при переходе от одного предела измерений к другому. При помощи графиков для любого единичного определения коэффициента термо-э.д.с. можно получить доверительную оценку его истинного значения  $|\alpha - \alpha_i| < \delta_\alpha$  и оценить точность его вычисления, которая не превышает 10–11%.

а практически всегда ниже 5-7%. Величина  $\alpha$  находится в рассчитанных таблицах по измеренным величинам: термо-э.д.с. образца ( $E_0, \text{мВ}$ ) и градиента температуры между зондами ( $E_T, \text{мВ}$ ). Таблицы рассчитаны на ЭВМ "Днепр-22".

Основной вывод, полученный при локальном термоэлектрическом зондировании пирротина, пентландита, халькопирита, кубанита и некоторых других минералов, заключается в следующем: термо-э.д.с. природных минералов, измеренная многократно в допустимо малом объеме, остается величиной постоянной и не выходит за пределы, обусловленные приборной погрешностью измерительной аппаратуры. Более того, многократные повторные измерения /в тех же точках расположения зондов/ дадут отклонения, во много раз меньше допустимых приборной погрешностью.

Таким образом, оценка коэффициента термо-э.д.с. ( $\alpha$ ) возможна на основании единичных измерений термо-э.д.с. при условии минеральной чистоты изучаемого объекта. Наблюдаемые колебания абсолютных величин термо-э.д.с. - закономерные проявления изменения химического состава минерала или наличия в нем примесей. Для правильной интерпретации результатов измерения термо-э.д.с. требуются столь же локальные методы анализа состава минералов.

#### МЕТОД ОЦЕНКИ СПЕКТРАЛЬНОГО СОСТАВА КРИВЫХ ТЕРМОВЫСВЕЧИВА- НИЯ

Г.В.Кузнецов

Термолюминесцентный метод находит все более широкое распространение в физике твердого тела и минералогии. Основная область применения ТЛ-метода - исследование энергетической глубины электронных и дырочных центров захвата в кристаллических веществах и степени их заселенности. Получаемая при этом информация может использоваться для расчета параметров центров захвата и корреляции как интенсивности отдельных максимумов ТЛ, так и

общей светосуммы с геохимическими, генетическими, термодинамическими, радиационными и другими факторами, связанными с геологической историей природных минералов. При этом в стороне остается информация о центрах свечения, получаемая лишь для минералов, обладающих заметной катодо-, рентгено- или фотолюминесценцией.

В последние годы большое внимание уделяется изучению спектрального состава ТЛ, в основном синтетических кристаллофосфоров.

Исследование спектров ТЛ природных минералов связано с трудностями как общего, так и частного порядка:

1. Непрерывно изменяющаяся интегральная интенсивность свечения требует применения высокой скорости развертки спектра, а следовательно, и высокоскоростной регистрирующей аппаратуры. Получение достаточного горизонтального участка в максимуме на кривой ТЛ связано со значительным уменьшением скорости нагрева, что снижает интегральную интенсивность излучения, и без того малую для большинства минералов.

2. Применение устройства для развертки спектра значительно, по меньшей мере на порядок, уменьшает интенсивность светового потока.

3. Во многих минералах /ангидрит, апатит, барит и др./ существуют наборы различных центров захвата, незначительно отличающихся по энергетической глубине, суперпозиция которых может создать на кривой ТЛ видимость элементарного максимума, что усложняет установление связи центров захвата с определенными центрами излучения.

Предложен метод качественной оценки спектрального состава свечения на основе применения набора светофильтров с взаимно перекрывающимися областями пропускания и охватывающих всю видимую и ближнюю ультрафиолетовую части спектра. Одно из достоинств метода - использование обычной фотометрической установки для регистрации кривых интегральной ТЛ без дополнительной аппаратуры. Конструктивное изменение состоит лишь в обеспечении смены светофильтров.

Состав излучения оценивается по кривым зависимости поглощения светового потока выбранными светофильтрами от температуры. Для получения этой кривой производится запись ТЛ образца обычным

способом и затем повторная запись в тех же условиях с использованием светофильтра. По оси ординат откладывается величина

$$D_{\varphi} = \frac{I_0(T) - I_{\Phi}(T)}{I_0(T)}, \text{ где } I_0(T) - \text{интегральная интенсивность свече-}$$

чения;  $I_{\Phi}(T)$  - интенсивность свечения, "вырезанного" светофильтром, в условных единицах. Величина  $D_{\varphi}$  представляет собой относительное поглощение излучения данным фильтром, т.е. отношение величины поглощенного фильтром светового потока к величине полного потока. Для свечения неизменного спектрального состава  $D_{\varphi}$  не зависит от температуры, т.е.  $D_{\varphi}(T)$  представляется горизонтальной прямой линией независимо от используемого фильтра вплоть до начала теплового излучения.

В случае простейшего однополосного излучения спектральное положение максимума может определяться довольно точно при подборе двух взаимно перекрывающихся фильтров /для устранения двузначности в определении длины волны/ с известными характеристиками  $D(\lambda)$ .

При изучении ТЛ минералов, обладающих значительным количеством центров захвата с различной энергетической глубиной и комплексным составом центров свечения, кривая  $D(T)$  может иметь сложный и переменный /для различных светофильтров/ характер. Анализ группы таких кривых, вычисленных для разных участков спектра, позволяет получить ценную информацию как об общем спектральном составе свечения, так и о закономерностях его изменения, связанного, например, с изменением валентности активаторных ионов. В наибольшей степени это относится к исследованиям ТЛ минералов с изоморфным входением редкоземельных ионов, обладающих характерными спектрами излучения для различных валентных состояний ( $Sm, Eu, Dy$ ). Кроме того, представляется возможность с большей вероятностью судить об элементарности максимума свечения, что существенно при расчете параметров центров захвата.

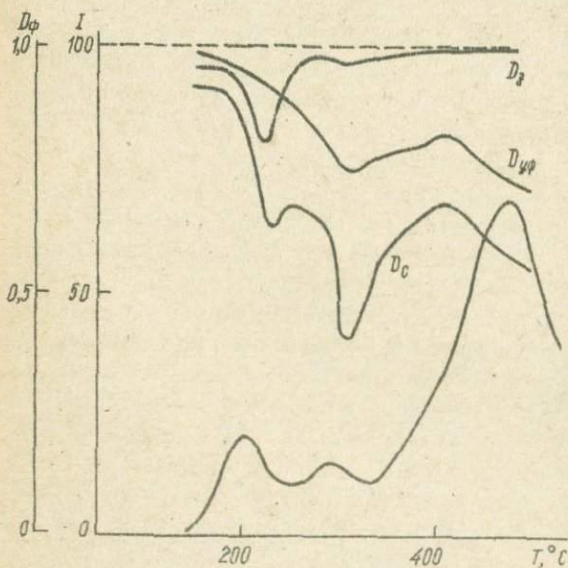
Нами изучен спектральный состав ТЛ нескольких серий кристаллических веществ, включающих в себя как природные минералы, так и синтезированные соединения с ТК-активаторами. Применение описанного выше метода позволило установить следующее:

I. Изменение спектра термостимулированного излучения имеет, как правило, весьма сложный и непрерывный характер, особенно для минералов, обладающих комплексным составом активаторов /апатит, ангидрит/.

2. Изменение спектра происходит во многих случаях даже в процессе высвечивания одиночных максимумов, что делает невозможным их использование для расчета параметров центров захвата без учета спектральной чувствительности приемника излучения.

3. Метод позволяет четко дифференцировать отдельные максимумы или их группы на сложных кривых ТЛ и во многих случаях выявляет характерные центры излучения, не обнаруживаемые на интегральных кривых ТЛ.

4. Для некоторых серий образцов определенного минерала кривые  $D_{\varphi}(T)$  имеют постоянную форму, независимо от величины общей запасенной светосуммы и относительной заселенности отдельных уровней захвата, что служит дополнительным определяющим признаком, связанным с условиями образования или с наличием определенного набора изоморфных примесей. На рисунке приведена группа кривых  $D_{\varphi}(T)$  и интегральных кривых ТЛ для акцессорного апатита.



При вычислении  $D_{\varphi}(T)$  использовались светофильтры: синий (с) с  $\lambda_{max} = 470$  нм; зеленый (в) с  $\lambda_{max} = 550$  и УФС-3 с  $\lambda_{max} = 360$  нм.

Установлено, что для большинства спектров из различных пород Украинского щита кривые  $D_{\varphi}(T)$  имеют тот же характер, при большом разнообразии форм кривых ТЛ. Таким образом, предлагаемый метод качественной оценки

Интегральная кривая ТЛ апатита и спектральное распределение энергии термывсвечивания.

спектра ТЛ позволяет без регистрации спектрального состава излучения установить характер излучения и основные закономерности его изменения применительно к ряду минералов, для которых прямое изучение спектров ТЛ связано с большими трудностями.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ  
СВИНЦА В КАРБОНАТНЫХ ПОРОДАХ  
Ф. И. Березовский

Количественный и изотопный анализ свинца в карбонатных породах затруднен в связи с малым содержанием/тысячные и десяти-тысячные доли процента. Для определения малых содержаний свинца и его изотопного состава необходимо отделить микроколичества свинца от макроколичеств других элементов, максимально сконцентрировать и выделить его. В последние годы широко применяется метод анионного обмена, основанный на адсорбции отрицательно заряженных комплексов металлов, заряд ионов которых обычно положительный. Так, ионы свинца в растворах соляной кислоты образуют отрицательно заряженный комплекс тетрахлорплатибата ( $Pb^{2+} + 4 Cl^- = [PbCl_4]^{2-}$ ), способный практически полностью сорбироваться на анионите.

Для исследования использовалась смола ЭДЭ-Юп, представляющая собой среднеосновной анионит с аминными группами различной степени замещенности в качестве ионогенных групп. Этот анионит, переведенный в Cl-форму, обменивает анион хлора, связанный с его ионогенными группами, на комплексный анион тетрахлорплатибата  $[PbCl_4]^{2-}$ .

$$2R_p(N \leftarrow \overset{K}{R})_q^+ q Cl^- + q [PbCl_4]^{2-} \rightleftharpoons 2R_p(N \leftarrow \overset{K}{R})_q q [PbCl_4]^{2-} + q Cl^-$$

Установили, что щелочные и щелочноземельные элементы, а также  $Al^{3+}$ ,  $Ca^{3+}$ ,  $Ti$ ,  $Se^{4+}$  и  $Ni$  не сорбируются смолой при концентрации соляной кислоты в интервале 0,1 - 9,0 моль/л и полностью находятся в эффлюенте. Свинец количественно сорбируется в интервале кислотности 1-9 моль/л, что дает возможность отделять макроколичества элементов, содержащихся в карбонатных породах, от сорбированного анионитом ЭДЭ-Юп свинца и других микрокомпонен-

тов, которые элвируются соляной кислотой различных концентраций. После вымывания всех примесей из смолы свинец элвируется небольшим количеством дистиллированной воды.

Выпускаемый в промышленности анионит ЭДЭ-10п в ОН-форме содержит ряд загрязнений/мономеры, полимеры низкого молекулярного веса, примеси, захваченные смолой из катализаторов, продукты коррозии реакторов и т.п./.. Поэтому необходима очистка смолы перед употреблением. Для этого анионит замачивали в дистиллированной воде на сутки, затем отфильтровывали на стеклянном фильтре; после этого сушили на воздухе до влажного состояния на листах фильтровальной бумаги. Влажную смолу измельчали в фарфоровой ступке и просеивали. Фракцию 0,5 - 0,25 мм замачивали в 2 н. соляной кислоте для перевода в СI-форму. Подготовленную таким образом смолу помещали в колонки диаметром 10 мм, в нижнюю часть которых насыпали слой толченого кварца и промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции.

Содержание свинца определяли полярографическим методом на электронном полярографе ЛР-60 с автоматическим регистрированием. В качестве полярографической ячейки использовали сосуд Новака. Измерения проводили в диапазоне 0-2 в при скорости подачи напряжения на ячейку 200 мв/мин при чувствительности прибора 1/10.

В качестве фона выбрана соляная кислота, которую готовили следующим образом: в мерную колбу емкостью 100 мл вносили 5 мл 0,25%-ного раствора столярного клея и доводили до метки соляной кислотой. Для установления оптимальной концентрации кислоты готовили растворы свинца на соляной кислоте 0,1 М, 0,5 М, 1 М, 2 М, 3 М и 4М концентрации с добавкой раствора столярного клея и полярографировали. Анализ полученных полярограмм показывает, что существенного изменения высоты волн при изменении концентрации кислоты в фоне не наблюдается, однако повышение концентрации фона от 0,1 до 4 М и выше вызывает искажение формы полярографических кривых, особенно при малых количествах свинца. Отсюда оптимальной концентрацией фона следует считать 0,5-1,0 М кислоту. На этом фоне снята калибровочная кривая. Для этого готовились десять растворов с содержанием 9,43; 18,86; 28,86; 37,72; 47,15; 56,58; 66,01; 75,44; 84,87; 94,80 мкг свинца. Для каждой концентрации были сняты четыре полярограммы при

$V_{1/2} = 0,58$  в относительно данной ртути. На основании полученных данных методом теории корреляции выведено уравнение градуировочного графика

$$C = \frac{H + 4,7}{I,138} \text{ мкг Рб},$$

где  $C$  — концентрация свинца, мкг;  $H$  — высота пика, мм.

Содержание свинца в карбонатных породах определяли так: навеску 5–100 г/ карбонатной породы помещали в стакан емкости 500 мл, покрывали часовым стеклом и осторожно растворяли в 2 М соляной кислоте до прекращения выделения пузырьков углекислого газа при обычной температуре, после чего нагревали до 50°C. По окончании растворения содержимое стакана фильтровали через бумажный фильтр /белая лента/. Фильтр с нерастворимыми остатками промывали 2М соляной кислотой /проба с  $KCN$  на ион  $Fe^{3+}$ / и промывные воды присоединяли к фильтрату.

Полученный прозрачный раствор пропускали через хроматографическую колонку с анионитом ЭДЭ-10п, подготовленную к работе, как описано выше, со скоростью 1–2 капли в 10 сек. После того как весь раствор пропущен через колонку, смолу промывали 100 мл 2 М соляной кислоты/промывную жидкость собирали в стакан с эфлюентом, в котором можно определять другие элементы/. Затем смолу промывали последовательно 100 мл 1,0 М  $HCl$ , 100 мл 0,5 М  $HCl$  и 60 мл 0,25 М  $HCl$ . Свинец элюировали 100–120 мл дистиллированной воды. Элюат упаривали до влажных солей, растворяли в 0,5 М соляной кислоте с добавкой столлярного клея и полярографировали. По такой же методике определяли содержание свинца в чистых растворах солей, а также в карбонатных породах с добавками свинца. Результаты определения микрограммовых количеств свинца в растворах солей и карбонатных породах /навеска карбонатов 20 г/ представлены в табл. I.

Т а б л и ц а I

Объект анализа	Взято или добавлено свинца, мкг	Найдено свинца	
		мкг	%
Раствор соли свинца	47,15	46,95	-
То же	47,15	48,27	-
"	47,15	44,58	-

Объект анализа	Взято или добавлено свинца, мкг	Найдено свинца	
		мкг	%
Раствор соли свинца	47,15	44,58	-
" " "	47,15	48,98	-
" " "	94,80	89,17	-
Карбонатная порода	-	207,85	$1,04 \cdot 10^{-8}$
" "	-	198,64	$9,70 \cdot 10^{-4}$
" "	-	187,07	$9,86 \cdot 10^{-4}$
" "	-	209,00	$9,86 \cdot 10^{-4}$
" "	37,72	224,79	$9,85 \cdot 10^{-4}$
Карбонат 22I6/2	-	54,89	$2,75 \cdot 10^{-4}$
"	-	61,07	$8,09 \cdot 10^{-4}$
"	-	68,87	$8,16 \cdot 10^{-4}$
Карбонат 22I7/I6	-	104,76	$5,24 \cdot 10^{-4}$
"	-	118,00	$5,90 \cdot 10^{-4}$
"	-	95,94	$4,79 \cdot 10^{-4}$
Карбонат окв.220	-	72,46	$3,62 \cdot 10^{-4}$
-	-	74,08	$3,70 \cdot 10^{-4}$

Как видно из табл. I, воспроизводимость результатов хорошая. Статистическая обработка результатов анализа приведена в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Статистические характеристики	Обозначение	Раствор свинца	Карбонат
Истинное содержание	$a$	47,15	-
Число определений	$n$	5	5
Средний результат	$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$	46,67	$9,75 \cdot 10^{-4}$
Дисперсия	$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$	4,17	$1,95 \cdot 10^{-9}$
Стандартное отклонение отдельного результата	$s_x = \sqrt{s^2}$	2,04	$4,42 \cdot 10^{-5}$

Статистические характеристики	Обозначение	Раствор свинца	Карбонат
Стандартное отклонение среднего результата	$s_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{s^2}{n}}$	0,918	$1,98 \cdot 10^{-5}$
Критерий Стьюдента с надежностью 0,95	$t_{0,95}$	2,776	2,776
Точность	$\epsilon_{0,95} = t_{0,95} s_{\bar{x}}$	2,558	$5,48 \cdot 10^{-5}$
Интервал среднего результата	$(\bar{x} \pm \epsilon_{0,95})$	/44,14-49,20/	$/9,20 \cdot 10^{-4} - 1,04 \cdot 10^{-3}/$
Наличие систематической ошибки	-	Нет	Нет
Относительная погрешность	$\frac{\epsilon_{0,95}}{\alpha} 100$	5,37	5,63

В настоящее время широко применяется дитизионовый метод концентрирования свинца и его отделения от других элементов, который заключается в экстракции свинца раствором дитизона в органических растворителях, реакстрации его из органической фазы, электролизе свинца из раствора. Все эти операции трудоемки и приводят к некоторым потерям. Изложенный выше метод является модификацией для карбонатных пород метода определения свинца в породах и минералах, предложенного Г.И.Шестаковым. Он менее трудоемок, дает возможность одновременно анализировать несколько образцов, исключая применение органических растворителей. Относительная погрешность определения микрограммовых количеств свинца составляет  $\pm 5,5\%$ .

ВОЛЮМОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАРБОНАТНОГО УГЛЕРОДА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ  
Ф.И.Березовский, О.И.Запара

Для определения содержания карбонатного углерода в горных породах наиболее распространенными являются два метода: титрометрический и метод сожжения в атмосфере кислорода. Суть титро-

метрического метода заключается в растворении навески породы в титрованном растворе кислоты с последующим титрованием избытка кислоты раствором щелочи. Этот метод дает удовлетворительные результаты только в случае карбонатных пород, содержащих незначительные количества примесей, взаимодействующих с кислотой /окислы, силикаты, сульфиды и др./.

Второй метод основан на сжигании навески породы в атмосфере кислорода в электрической трубчатой печи при 1000–1100°C с дальнейшим определением содержания выделившегося углекислого газа весовым или абсорбционно-газометрическим методом. При этом находят общее содержание углерода в образце. Другую навеску той же породы обрабатывают раствором соляной кислоты при нагревании для разрушения карбонатов. Нерастворившийся остаток фильтруют на стеклянный фильтр, покрытый специально обработанным волокнистым асбестом, промывают водой /реакция на  $Cl^-$ -ион/, количественно переносят вместе с асбестом в фарфоровую лодочку, сушат до постоянного веса и затем сжигают в трубчатой печи в атмосфере кислорода, как описано выше. При этом определяют так называемый органический углерод. Содержание карбонатного углерода находят по разности между общим и "органическим" углеродом:

$$C_{\text{карб}} = C_{\text{общ}} - C_{\text{орг}}$$

Описанный метод применим для анализа различных объектов, хотя и имеет существенные недостатки. При нагревании образца с кислотой могут теряться различные летучие соединения углерода. Некоторое искажение результатов происходит и вследствие того, что при быстром сжигании навески часть углерода сгорает не до углекислого газа, а до окиси углерода.

Для определения содержания карбонатного углерода в горных породах нами применен и модифицирован волюмометрический метод, заключающийся в прямом измерении объема углекислого газа, выделяющегося при взаимодействии карбонатов с кислотой. Использован простой прибор, состоящий из газовой бюретки, уравнительного сосуда и реактора. Реактор представляет собой склянку, внутри которой приварен под небольшим углом мерный цилиндр объемом 10–15 мл. Реактор соединен с верхней частью газовой бюретки через двухходов-

вой кран. Нижняя часть бюретки при помощи резиновой трубки соединена с уравнительной склянкой. В качестве запорной жидкости использован раствор  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  /уд.вес 1,2/, насыщенный углекислым газом.

Мешающее влияние могут оказывать присутствующие сульфиды. При взаимодействии сульфидов с кислотой выделяется сероводород, увеличивающий объем газа. Для устранения влияния сульфидов предложено использовать для разложения образцов С, 2 н. раствор бихромата калия в азотной кислоте /1:9/.

Содержание карбонатного углерода определяли так: перед началом работы при помощи уравнительной склянки заполняли газовую бюретку запорной жидкостью до метки. В реакционную склянку вносили навеску образца /0,1-1,0 г/, а в цилиндр наливали 10-12 мл, 0,2 н. раствора бихромата калия в азотной кислоте /1:9/. Присоединяя реактор к системе, плавно переворачивают его так, чтобы раствор из цилиндра смешался с навеской. Выделяющийся углекислый газ при помощи двухходового крана направляли в бюретку. После окончания реакции /объем газа перестает изменяться/ измеряли объем газа и рассчитывали содержание карбонатного углерода (%):

$$CO_2 \text{ карб} = 0,196 \frac{V}{Kn}$$

где  $V$  - объем выделившегося при реакции углекислого газа, мл;  
 $n$  - навеска образца, г;  $K$  - поправочный коэффициент для приведения объема к нормальным условиям, найденный по таблицам Гесса. Барометрическое давление взято с учетом упругости водяных паров при температуре определения.

По описанной методике проанализированы образцы горных пород с различным содержанием карбонатного углерода. В таблице представлены результаты этих определений волюметрическим методом.

Образец	Содержание карбонатного углерода, % $CO_2$	Найдено $CO_2$ , %						Среднее
		1	2	3	4	5	6	
Стандартный	44,00	42,63	47,18	44,18	37,79	40,60	41,71	42,36
Порода 202	23,69	20,84	26,18	24,24	-	-	-	23,42
Порода 64/Б	2,52	3,04	2,90	3,15	2,47	2,80	3,27	2,94

Как видно из таблицы, воспроизводимость результатов удовлетворительная. Ошибка метода  $\pm 10\%$ .

ЭКСТРАКЦИОННО-ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ  
ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ И ИНДИЯ В РУДАХ  
А. И. Самчук

В работе приводятся результаты исследования полярнографического поведения комплексов индия, галлия, меди, кадмия, таллия и ванадия с *N*-циннамоилфенилгидроксиламином /ЦАФГА/ в органических растворителях и их смесях /экстрактах/. Разработана методика определения индия и меди и показана возможность определения других металлов.

Для решения задач современной геохимии необходимо определение малых и ультрамалых количеств элементов в породах и минералах. В связи с этим существенное значение приобрели методы предварительного концентрирования элементов. В качестве метода концентрирования применяли экстракцию органическими растворителями. В последнее время в литературе отмечается возможность непосредственного полярнографирования экстрактов без разрушения их и без рекстракции. В этом случае полярнографирование ведется в неводной фазе, определение упрощается и ускоряется.

Изучено полярнографическое поведение *N*-циннамоилфенилгидроксиламина /ЦАФГА/ и его комплексов с некоторыми металлами на фоне  $0,1M LiCl$  в различных органических растворителях и их смесях на ртутном каплюющем электроде относительно насыщенного каломелевого электрода /нкэ/.

Установлено, что характер вольт-амперных кривых восстановления ЦАФГА зависит от кислотности фона. В кислой среде для ЦАФГА наблюдается одна волна восстановления с четко выраженной площадкой предельного тока. При уменьшении кислотности /рН 8,6-9,0/ на вольт-амперных кривых восстановления ЦАФГА появ-

ляется вторая волна. Появление двух волн в интервале значений рН, близких к кислотности, при которой происходит ионизация реагента, объясняется различным электрохимическим поведением ионизированной и неионизированной формы реагента.

Полярнографически исследованы комплексы ЦАФГА с медью, галлием, индием, кадмием, молибденом, вольфрамом, титаном, висмутом, свинцом, таллием, ванадием, железом в бутиловом спирте, этилацетате и хлороформе и в бензоле. Комплексы ЦАФГА с индием и медью изучали в II различных органических растворителях, для которых установлены значения  $E_{1/2}$ ,  $i_a$ . Потенциалы полуволн неодинаковы в различных растворителях. Для потенциалов полуволн комплексных соединений появляется зависимость от диэлектрической проницаемости органического растворителя, однако строгая корреляция не всегда имеет место. Высоты волн восстановления элементов в органических растворителях, одинаковых по химической природе /метиловый, бутиловый, амиловый, гексиловый спирт/, возрастают с уменьшением вязкости.

При полярнографировании в органических растворителях увеличивается селективность определения не только вследствие разделения металлов при экстракции, но и за счет различных потенциалов полуволн.

Для комплексов ЦАФГА с медью, галлием, индием, кадмием установлены интервалы концентрации, в которых  $i_a$  пропорционально возрастает в зависимости от увеличения концентрации металла.

В экстракционно-полярнографическом варианте лучшими оказались смеси растворителей: бензол-метиловый спирт, толуол - метиловый спирт, амиловый спирт - метиловый спирт, хлороформ - метиловый спирт; несколько хуже смеси: четыреххлористый углерод - метиловый спирт, гексиловый спирт - метиловый спирт.

Предлагаемая методика определения меди и индия в рудах сводится к следующему.

Ход анализа. Навеску образца 0,5 - 1,0 г, помещали в 100-миллиметровый стакан, приливали 15 мл соляной кислоты удельным весом 1,19, кипятили 10 мин, затем добавляли 5 мл азотной кислоты удельным весом 1,40. Для уменьшения кислотности полученный раствор кипятили до удаления окислов азота и упаривали до сиропообразного состояния. Охлажденный раствор переносили в мерную колбу на 100 мл и доводили до метки дистиллированной водой.

Для определения аликвотную часть раствора /10 мл/ переносили в делительную воронку на 50 мл, добавляли 10 мл насыщенного раствора  $\text{NaF}$  для максимизации  $\text{Fe}(3+)$  и создавали оптимальное для экстракции pH раствора /5,5 - 6,0/, затем добавляли 10 мл 0,5 ЦДФГА в метаноле и 10 мл бензола и встряхивали в течение 5 мин. После расслоения фазы тщательно разделяли, органическую фазу отфильтровывали через сухой фильтр в мерную колбу на 25 мл.

Фильтр и воронку промывали несколькими каплями бензола. К полученному неводному раствору приливали 5 мл 0,5 М  $\text{LiCl}$  в метаноле и доводили до метки метанолом. Полученный раствор переносили в электролитическую ячейку, в течение 10 мин пропускали ток  $\text{CO}_2$ , затем полярографировали в интервале 0,1 - 0,8 в при чувствительности 1 - 2 мкА на полную развертку шкалы. Потенциалы полуволлы меди /- 0,38 /, индия /- 0,75 /в. Количественное содержание меди и индия в образцах определяли методом добавок: стандартный раствор  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{InCl}_3$  добавляли в водную фазу. Чувствительность метода  $1 \cdot 10^{-4}\%$ ; относительная ошибка определения  $\pm 10\%$ .

#### ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ФАЗОВОГО АНАЛИЗА ПРИРОДНЫХ ПИРРОТИНОВ

Н.С.Стеценко

Природные моносulfиды железа при температуре поверхности Земли устойчивы в виде трех основных внешне трудноразличимых минеральных фаз, отличающихся по составу, структуре, физическим свойствам и условиям образования. Отсюда вытекает важность фазового анализа пирротинов для научных и практических целей. Основными структурно-химическими разновидностями /фазами/ моносulfида железа в ряду  $\text{FeS} - \text{Fe}_{1-x}\text{S}$  являются: 1/ теллурический троидит стехиометрического состава  $\text{FeS}$  с гексагональной структурой типа  $\text{FeS}$ ; 2/ гексагональный пирротин состава  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  с

разными типами сверхструктур на основе структуры арсенида никеля ( $NiAs$ );  $\beta$ / моноклинный пирротин состава  $Fe_7S_8$ , имеющий искаженную структуру с моноклинной элементарной ячейкой [1]. В чистом "мономинеральном" виде эти фазы встречаются редко, но образуют тонкие прорастания или срастания, диагностика которых методами минераграфии затруднена, а иногда и невозможна [2]. Применение рентгеноструктурных методов анализа не всегда целесообразно из-за сложности подготовки образцов и большой трудоемкости, особенно на стадии интерпретации результатов.

Предлагается простой и быстрый метод фазового анализа природных пирротинов, обладающий достаточной локальностью и не требующий специальной подготовки образцов.

Метод основан на зависимости термоэлектродвижущей силы пирротинов от их состава, т.е. от избыточной /по отношению к железу/ концентрации серы, которая выступает в роли акцептора электронов и обуславливает дырочный тип проводимости и соответствующую величину термо-э.д.с.

Пирротин в изученных вкрапленных /в габбро-долеритах/ и магнезитовых /жильных/ рудах является одним из главных рудообразующих минералов и представлен всеми тремя разновидностями, которые, как правило, образуют тонкие закономерные срастания /прорастания/. Двухфазовый состав срастаний не всегда устанавливается даже под микроскопом, но иногда становится заметным. При этом возникают характерные структуры распада с образованием  $\alpha$ - и  $\beta$ -пирротина [3] или, как их называют, ламельные пирротины [4]. С использованием локального термоэлектрического зондирования с привлечением методов диагностики /цвет, твердость, магнитность, травление/ для идентификации фаз удалось определить устойчивые различия в величине коэффициента термо-э.д.с. для разных фаз пирротина. Эти данные подтверждаются измерениями термо-э.д.с. монофазовых выделений троилита, гексагонального и моноклинного пирротинов.

Полученные результаты позволяют расположить главные разновидности пирротина в порядке убывания абсолютной величины коэффициента термо-э.д.с. ( $\alpha$ ): троилит ( $-FeS$ ) с  $\alpha = 15-25$  мкв/град; гексагональный пирротин ( $Fe_7S_8$ ) с  $\alpha = 9-12$  мкв/град; моноклинный пирротин ( $-Fe_7S_8$ ) с  $\alpha = 6-7$  мкв/град. Этот ряд соответствует возра-

танию содержания серы от 50 ат. % в троилите, через ~52 ат. % в гексагональном пирротине, до ~58,5 ат. % в моноклинном пирротине.

Фактические измерения термо-э.д.с. природных пирротинов дают набор величин от 6 до 20-25 мкв/град с разрывом в области значений 13-14 мкв/град. Промежуточные /между указанными выте/ значения величин коэффициента термо-э.д.с. представляют собой результирующие термо-э.д.с., отвечающие составам двухфазовых сростаний гексагонального пирротина с троилитом и моноклинным пирротинном.

В большинстве случаев двухфазовое строение с очень мелкими выделениями каждой или одной из фаз устанавливается при тщательном микроскопическом изучении с большим увеличением. Оно подтверждается также более детальным термоэлектрическим зондированием с незначительным смещением зондов в точке замера. Вероятностные кривые распределения величин термо-э.д.с. в таких случаях дают два максимума, которые с учетом поправок на  $p$ - $n$ -переходы согласуются с величинами коэффициентов термо-э.д.с. троилита, гексагонального и моноклинного пирротина. Аналогичные кривые получены и при исследовании некоторых микроскопически однородных выделений пирротина, что свидетельствует о тонком прорастании фаз и о большой чувствительности метода.

Многочисленные измерения термо-э.д.с. указывают на преобладание в изученных сульфидных медно-никелевых рудах гексагонального пирротина и его сростаний с моноклинным пирротинном или троилитом [5]. На основании рентгенодифрактометрического изучения пирротинов из сплошных сульфидных руд Талнахского и Октябрьского месторождений сделан аналогичный вывод [5]. Кроме того, установлен разрыв в ряду  $\sim FeS - \sim Fe_7 S_8$  в интервале составов 50,7 - 51,7 ат. % серы, которому, очевидно, отвечает разрыв в ряду величин коэффициента термо-э.д.с. в интервале 13-14 мкв/град.

Такое совпадение, вероятно, не является случайным, а указывает на возможность использования локального термоэлектрического зондирования для качественного фазового анализа природных пирротинов и особенно тех, которые находятся в тонких сростаниях.

Дальнейшие работы в этом направлении с привлечением рентгено-спектрального микроанализа, очевидно, позволят получить численное выражение зависимости термо-э.д.с. от состава пирротитана.

## Л и т е р а т у р а

1. Дир У.Д. и др. Породообразующие минералы, т.5. "Мир", М., 1966.
2. Касьянов А.В., Бочек Л.И., Розова Е.В. Исследование некоторых физических свойств устойчивых минеральных фаз в системе  $FeS - Fe_2S_8$  с целью их диагностики. - Труды ЦНИГРИ, 1970, вып.98.
3. Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. ИЛ, М., 1962.
4. Гелен К.В. Фазовые соотношения пирротитана при низких температурах. - Труды геофиз.лабор. Ин-та Карнеги, вып.62. "Недра", М., 1969.
5. Шишкин Н.Н. и др. Пирротиты сплошных руд Талнахского и Октябрьского месторождений /Норильский рудный район/. - Геол. рудных местор., 1972, XIV, № 2.

## АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ

А.И.Самчук, А.Г.Котыко

Химический анализ природных объектов, содержащих титан, цирконий и гафний наряду с другими элементами, относится к сложным разделам аналитической химии. Трудность определения титана, циркония, гафния связана со склонностью этих элементов к гидролизу и образованию полимерных соединений в растворах. Известно, что титан, цирконий и гафний, в зависимости от содержания в объекте, определяются объемным фотометрическим или весовым методом.

В данной работе приводятся результаты изучения электрометрического определения титана, циркония и гафния, сущность которого состоит в том, что титан, цирконий и гафний определяют амперометрическим титрованием органическим реактивом *N*-фурилфенилгидроксиламино /ФАФГА/ по току его окисления в кислой среде с использованием в качестве индикатора графитового электрода. Титрование проводили при напряжении 0,85 в.

При этом определяли: 1/ оптимальные условия при амперометрическом титровании /кислотность, фон/; 2/ возможность амперометрического титрования титана, циркония и гафния в присутствии посторонних элементов; 3/ состав соединений; 4/ содержание титана в сфенах.

Исследования проводили на установке, состоящей из электронного полярографа  $\Delta P = 60$ , вращающегося индикаторного графитового электрода и насыщенного каломелевого микроэлектрода. Чувствительность прибора по току  $1 \cdot 10^{-8}$  а/мм.

Амперометрическое титрование титана, циркония и гафния. Для нахождения оптимальных условий среды проводили амперометрическое титрование титана и циркония на фонах, содержащих  $H_2SO_4$  или  $HCl$  различной концентрации - от 0,1 до 10 г. экв. К растворам фонов в ячейке добавляли  $NaCl$  или  $Na_2O_4$  /для коагуляции осадка/. Объем раствора в ячейке составлял 10 мл. Титрование проводили из микробюретки 0,05 М ФАФГА в этаноле. Амперометрическое титрование титана следует проводить на фоне 6 н.  $HCl$ , а циркония - на фоне 1-2 н.  $H_2SO_4$ . Соотношение реагирующих веществ в точке эквивалентности и окраска образующегося соединения зависит как от концентрации кислоты, так и от ее природы. Титан в присутствии  $HCl$  образует ярко-оранжевый осадок, а на фоне  $H_2SO_4$  - желтый. Соотношение  $Ti$ : ФАФГА в точке эквивалентности на фоне 6 н.  $HCl$  равно 1:2.

Учитывая ионное состояние титана при такой высокой концентрации ( $H^+$ ) и ( $Cl^-$ ), можно предположить, что образуется соединение  $[TiCl_2(C_{11}H_9O_3N)_2]2Cl$ .

Для установления состава соединения циркония с ФАФГА титровали различные количества циркония 0,05 М ФАФГА. Соотношение в точке эквивалентности  $Zr$ : ФАФГА = 1 : 4.

Препаративный анализ выделенного воздушно-сухого соединения циркония с ФАФГА дал следующие результаты:  $Zr = 8,31\%$ .

ФАФГА - 91,79 % или  $Zr : \text{ФАФГА} = 1,405$ . Результаты определения состава соединения  $Zr(IV)$  с ФАФГА амперометрическим и весовым методами совпадают. Цирконий с ФАФГА образует соединение  $Zr(C_{11}H_8O_3N)_4$ .

Изучено влияние посторонних ионов на амперометрическое титрование циркония и титана при помощи ФАФГА. Определению титана и циркония не мешают  $Al$ ,  $Cr$ ,  $Ni$ ,  $Co$ ,  $Zn$ ,  $Si$  и  $Fe$ , мешают же  $Nb$ ,  $Ta$  и  $V$ .

Результаты амперометрического титрования  $Zr^{4+}$  на фоне  $I$  и  $H_2SO_4$  и  $Ti^{4+}$  на фоне  $6$  н.  $HCl$  даны в таблице.

Ионы	$Zr : Me$	Взято $Zr, мг$	Получе- но $Zr, мг$	Ошибка, мг	$Ti : Me$	Взято $Ti, мг$	Полу- чено $Ti, мг$	Ошиб- ка, мг
-	-	0,80	0,25	0,05	-	0,40	0,45	0,05
-	-	0,50	0,52	0,02	-	0,50	0,52	0,02
-	-	0,70	0,71	0,01	-	1,00	1,01	0,01
-	-	1,00	1,02	0,02	-	2,00	2,08	0,08
-	-	2,00	2,02	0,02	-	3,00	3,08	0,08
-	-	4,00	4,05	0,05	-	5,00	5,04	0,04
-	-	6,00	6,05	0,05	-	-	-	-
$Al$	$1:100$	1,00	1,02	0,02	$1:100$	1,00	1,08	0,08
$Cr$	$1:100$	1,00	1,08	0,08	$1:100$	1,00	1,02	0,02
$Fe$	$1:2$	1,00	1,06	0,06	$1:6$	1,00	1,04	0,04
$Co$	$1:200$	1,00	1,02	0,02	$1:200$	1,00	1,08	0,08
$Ni$	$1:200$	1,00	1,08	0,08	$1:200$	1,00	1,08	0,08

Проводили также амперометрическое титрование гафния раствором ФАФГА. Установлено, что оно проходит в аналогичных цирконию условиях. Соотношение в точке эквивалентности  $Hf : \text{ФАФГА} = 1 : 4$ .

Определение титана в офенах. К навеске 0,1 г тонкоизмельченного минерала в платиновой чашке прибавляют 5-10-кратное количество сульфата аммония, 10-15-кратное количество концентрированной серной кислоты и нагревают до исчезновения неразложив-

шихся частиц. Разложение длится 1-2 ч. Разложенную массу растворяют в 6 н. HCl. Остаток, содержащий кремневую кислоту, отфильтровывают. Фильтрат переносят в колбочку на 50 мл. Для определения титана берут 5 мл исследуемого раствора, доводят до 10 мл 6 н. HCl, помещают в стаканчик и производят амперометрическое титрование.

Полученные данные свидетельствуют о том, что предлагаемый метод амперометрического титрования дает хорошо воспроизводимые результаты. Относительная ошибка определения варьирует от 3 до 10 %.

#### АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ

А.И.Руденко, Ю.Г.Здесенко,  
А.А.Самодед

Описываемая система предназначена для автоматизации нейтронно-активационного анализа геологических проб. Она выполняет следующие операции: 1/ подачу образца к месту облучения, затем к месту измерения активности и удаление образца после измерения; 2/ включение и выключение нейтронного генератора и комплекса измерительной аппаратуры; 3/ вывод информации на перфоленту для дальнейшей обработки на ЭВМ. Программа работы системы /время облучения, измерения и вывода результатов/ может изменяться в широких пределах.

В состав системы входят: нейтронный генератор с блоком телеуправления; транспортное устройство; измерительный комплекс: детекторы, амплитудный анализатор импульсов и устройство вывода информации; блок автоматики, обеспечивающий выполнение программы анализа.

Система работает следующим образом. Образцы горных пород, упакованные в контейнеры из полистирола, загружаются в специаль-

ную кассету, которая соединяется с транспортным устройством, состоящим из пробопровода с установленными на нем магнитными заслонками и фотодатчиками. Пробопровод прямоугольного сечения установлен вертикально так, что позиции загрузки, активации и измерения расположены друг под другом. Контейнеры с образцами движутся в пробопроводе под действием силы тяжести. На пробопроводе установлены три магнитные заслонки. По сигналу с пульта управления первая магнитная заслонка открывается, пропуская первый контейнер с образцом к месту облучения, где он удерживается второй магнитной заслонкой. Подлетая к мишени, контейнер перекрывает собой пучок света, идущий на фотодатчик ФД1, который вырабатывает на своем выходе сигнал, запускающий таймер. Таймер включает нейтронный генератор. По истечении заданного времени активации электронный секундомер выключает нейтронный генератор и выдает сигнал на схему управления второй магнитной заслонкой. Заслонка открывается и активированный образец падает к месту измерения, где удерживается третьей магнитной заслонкой. По пути образец перекрывает поток света фотодатчика ФД2, который включает измерительный прибор - амплитудный анализатор импульсов МТА-521А. Анализатор, окончив измерения и произведя вывод информации на перфоленту, выдает сигнал на схему управления третьей и первой магнитных заслонок. Третья заслонка, открываясь, пропускает образец в отходы, а первая открывает путь следующему образцу к месту облучения. Фотодатчик представляет собой фотодиод ФД-1 и схему формирования импульсов - эмиттерный повторитель, триггер Шмидта, дифференцирующую цепь и инвертор. Схемы управления заслонками идентичны и включают в себя одновибратор для расширения импульсов до 200 мсек и усилитель мощности, подающий напряжение на магниты. В качестве электронного секундомера использован декадный пересчетный прибор ПП-9-М1. Время транспортировки на измерение не более 0,5 сек. Суммарная длина пробопровода 4 м. Расстояние от мишени генератора до сцинтилляционного датчика 3 м. Датчик располагается под мишенью в специально вырытой шахте глубиной 2,5 м. Он защищен слоевой защитой из парафина и свинца. Суммарная толщина парафина 1 м, свинца - 30 см. Для включения и прерывания потока нейтронов используется телеуправляемая модуляция зондового /вытягивающего/ напряжения ионного

источника, поскольку другие методы или очень сложны в техническом отношении /модуляция ускоряющего напряжения/, или обладают значительной инерционностью и повышенным гамма- и нейтронным фоном /перекрытие нейтронного потока магнитной заслонкой/. Система телеуправления работает также в импульсном режиме. Принцип работы системы следующий: на пульте управления нейтронным генератором установлен генератор высокой частоты /ГВЧ/, работающий в диапазоне 60-70 Мгц. На переходном трансформаторе нейтронного генератора установлено радиоприемное устройство с усилителем постоянного тока, работающее в том же диапазоне частот. Усилитель постоянного тока /УПТ/ управляет работой прерывателя зондового вытягивающего напряжения.

После включения ГВЧ на пульте оператора на выходе приемного устройства появляется сигнал, усиливающийся УПТ и открывающий лампу прерывателя. На вытягивающий электрод подается напряжение и ионы дейтерия вытягиваются из ионного источника в ускоряющую трубку. Генератор начинает работать. Если ГВЧ промодулирован импульсным напряжением, то нейтронный генератор будет работать в импульсном режиме. Длительность, частота следования и количество импульсов задаются с пульта нейтронного генератора. Минимальная длительность импульса определяется полосой пропускания приемного устройства и в данном случае составляет 10 мксек.

В качестве ГВЧ использован передатчик радиорелейной станции Р-401СМ с блоком усиления мощности. Частотный модулятор передатчика отключается. В разрыв катодной цепи лампы  $L_2 12Ж1Л$  /предварительный усилитель мощности/ ставится транзистор МП-37, на базу которого подается напряжение управления /+/. Приемное устройство - приемник радиостанции Р-401СМ. Второй гетеродин и усилитель второй промежуточной частоты отключаются. Сигнал снимается с усилителя первой промежуточной частоты /6,6 Мгц/, детектируется и подается на вход УПТ. Усилитель постоянного тока собран по последовательной схеме на четырех транзисторах. Выходной транзистор УПТ /ГТ-403И/ подключен коллектором к управляющей сетке лампы-прерывателя /ГИ-30/. Питание выпрямителя приемного устройства, УПТ и цепей лампы-прерывателя осуществляется через переходной трансформатор с изоляцией между обмотками на 10 кв.

Для точной выдержки времени активации, длительности и числа импульсов используются два декадных пересчетных прибора ПП-9-М1: один устанавливает длительность активации, второй — паузу между импульсами. Управляющий сигнал на ГВЧ подается с триггера пуска-остановки прибора ПП-9-М1.

Блок детекторов состоит из двух сцинтиляционных датчиков с кристаллами  $\text{NaI(Tl)}$  40 x 40 мм совместно с ФЭУ-13. Возможно применение  $\text{Ge(Li)}$  полупроводникового детектора. Обработка результатов измерений производится на ЭВМ "Днепр-2". Нейтронный генератор НГ-200-5 изготовлен в лаборатории ядерной физики Киевского госуниверситета. Производительность системы нейтронно-активационного анализа 100 образцов в смену.

#### К ВОПРОСУ ИЗУЧЕНИЯ ПЛОТНОСТИ ВЛАГОНАСЫЩЕННЫХ ГРАНУЛЯРНЫХ ПО- РОД ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ЭФФЕКТИВНЫХ НАГРУЗКАХ

В.Ф. Индутный, Ю.В. Третьяченко

Увеличение плотности гранулярных пород под воздействием эффективного давления связано со сжимаемостью порового пространства, а также с уплотнением минерального скелета и насыщенных пор флюидов. Это положение выражается уравнением

$$\sigma_n = \sigma_{ск} - (\sigma_{ск} - \sigma_p) \kappa_n,$$

где  $\sigma_n$  — плотность породы;  $\sigma_{ск}$  — плотность минерального скелета;  $\sigma_p$  — плотность насыщающего поры раствора;  $\kappa_n$  — коэффициент общей пористости.

Под воздействием нагрузки на породу уменьшается коэффициент пористости и, следовательно, увеличивается плотность твердой и жидкой фаз. Если увеличение плотности ( $\Delta \sigma$ ) при возрастании давления на бесконечно малую величину выразить в относительных величинах и пренебречь упругими деформациями скелета породы как

величиной очень малой, а также заменить коэффициент пористости, выраженный в относительных величинах, через сжимаемость, то получим уравнение, которое с достаточной для практики точностью можно использовать для определения относительного уплотнения пород:

$$\frac{\Delta \sigma_p}{\sigma_p} = \left[ \frac{\sigma_{ск} - \sigma_p}{\frac{\sigma_{ск}}{K_p} - (\sigma_{ск} - \sigma_p)} \right] \left[ 1 - \frac{1 - \beta_p^{max} F(\rho)}{1 - K_p \beta_p^{max} F(\rho)} \right],$$

где  $\beta_p^{max}$  - коэффициент максимальной сжимаемости пор пород, определяемый из графиков зависимости коэффициента сжимаемости ( $\beta_p$ ) от эффективного давления ( $\rho_3$ ), а  $F(\rho)$  - функция, зависящая от приложенного давления. При расчетах использованы значения  $\sigma_{ск}$ , характерные для каждого испытываемого образца пород, а  $\sigma_p$  - принято во всех случаях 1 г/см<sup>3</sup>.

Исследовались образцы горных пород, отобранные из пермских, каменноугольных и девонских отложений по структурам Ефремовка, Западно-Сосновка, Березна, Олишевка, Качановка, Решетняки, Верхнеделановская, Ново-Николаевка, Машевка, Прилуки, Гнединцы, Великие Бубны, Видельцы, Малая Девица.

Для исследуемых образцов пород определялся комплекс параметров физических и коллекторских свойств, а также изучались шлифы электронномикроскопическим и рентгеноструктурным анализами; что позволило классифицировать их по ряду особенностей и в первую очередь по типу и составу цемента. Выделены песчаники и алевролиты с глинисто-кремнистым составом и базальным, базально-поровым, порово-пленочным и контактным типом цемента.

Такая классификация помогла установить основные закономерности изменения при нагрузках плотности гранулярных пород с различным составом и типом цемента.

С увеличением нагрузок на скелет пород происходит уплотнение их за счет указанных выше факторов, причем строго подчиняясь определенным закономерностям, зависящим прежде всего от особенностей самих пород: их пористости, состава и типа цемента. Так, гранулярные породы, цементированные различным по составу цементом, при прочих равных условиях имеют неодинаковые величины и градиенты уплотнения.

Глинистые бескарбонатные породы под воздействием давления обладают большим уплотнением, чем карбонатные. Последние являются более "жесткими".

Среди пород с одинаковым минералогическим составом цемента максимальными уплотнениями обладают разности с базальным или

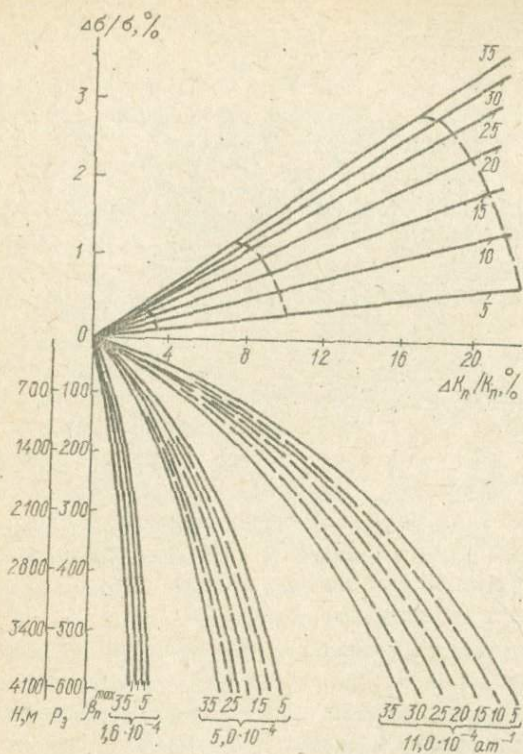


График определения коэффициента пористости ( $\Delta\delta/\delta$ ) пород в зависимости от глубины их залегания  $H$  и плотности ( $\Delta K_n/K_n$ ) пород в зависимости от глубины их залегания  $H$ .

близким к нему типом цемента. Породы с типом цемента порово-плечным или контактным уплотняются незначительно.

Аналогично проявляется уплотнение и у карбонатных гранулярных пород. Тип цемента у них играет такую же роль, хотя последние изменяют величины плотности менее существенно.

Известно, что плотность пород является в основном функцией сжимаемости порового пространства, зависящей не только от указанных факторов, но и от отсортированности, сцементированности, окатанности кластического материала, наличия и соотношения кластических и упругих компонентов в породе и других, т.е. является сложным интегральным показателем. При изучении водонасыщенных гранулярных пород при различных эффективных нагрузках возможно оп-

ределение наиболее вероятных значений сжимаемости для разностей с широким диапазоном пористости /5-35%/.

Для исследованных пород получены следующие значения  $\beta_n^{max}$ : для песчаников и алевролитов с базальным типом цемента  $\beta_n^{max} = 11 \cdot 10^{-4} \text{ ат}^{-1}$ ; с поровым и порово-пленочным -  $\beta_n^{max} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ ат}^{-1}$  и для разностей с контактным типом  $\beta_n^{max} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ ат}^{-1}$ .

Используя уравнение регрессии для средних значений плотности  $\bar{\sigma} = -0,02911$  и пористости  $K_n = 2,727$  /по Б.В.Вихиреву/, получаем удовлетворительные результаты определения плотности для водонасыщенных песчаников палеозоя Днепровско-Донецкой впадины, совпадающие с экспериментальными данными. С учетом значений  $K_n$ ,  $\bar{\sigma}$  и  $\beta_n^{max}$  нами рассчитан график определения коэффициента пористости ( $K_n/K_n$ ) и плотности ( $\frac{\Delta\sigma}{\bar{\sigma}}$ ) в соответствии с принадлежностью пород к определенному типу и глубине залегания Н /рисунок/.

Этот график удобен для практического пользования: он позволяет определить пористость и плотность пород на глубинах их залегания по  $K_n$  и  $\bar{\sigma}$ , а также с некоторой погрешностью по графику можно найти указанные параметры и на более значительных глубинах, экстраполируя соответствующие кривые, что небезопасно вследствие влияния метаморфизма пород.

Судя по результатам многочисленных работ, метаморфизм сильно сказывается на физических и фильтрационных свойствах пород, однако сведения о характере влияния его при различных давлениях и температурах пока ограничены и весьма сомнительны.

Предлагаемые графики можно использовать при интерпретации геофизических данных.

### СКОРОСТИ ПРОДОЛНЫХ ВОЛН ПРИ ВЫСОКИХ ВСЕСТОРОННИХ ДАВЛЕНИЯХ В ЭФфуЗИВНЫХ ПОРОДАХ ДНЕПРОВСКО- ДОНЕЦКОЙ ВПАДИНЫ

В.Ф.Индутный, А.Ф.Шевченко

В настоящем сообщении приводятся данные экспериментальных исследований акустических свойств пород эффузивного и пирокластического комплексов Днепровско-Донецкой впадины.

Породы отбирались и изучались по многим структурам, однако наиболее представительный отбор керн произведен только по двум площадям северо-западной части впадины - Анисовской и Брусиловской.

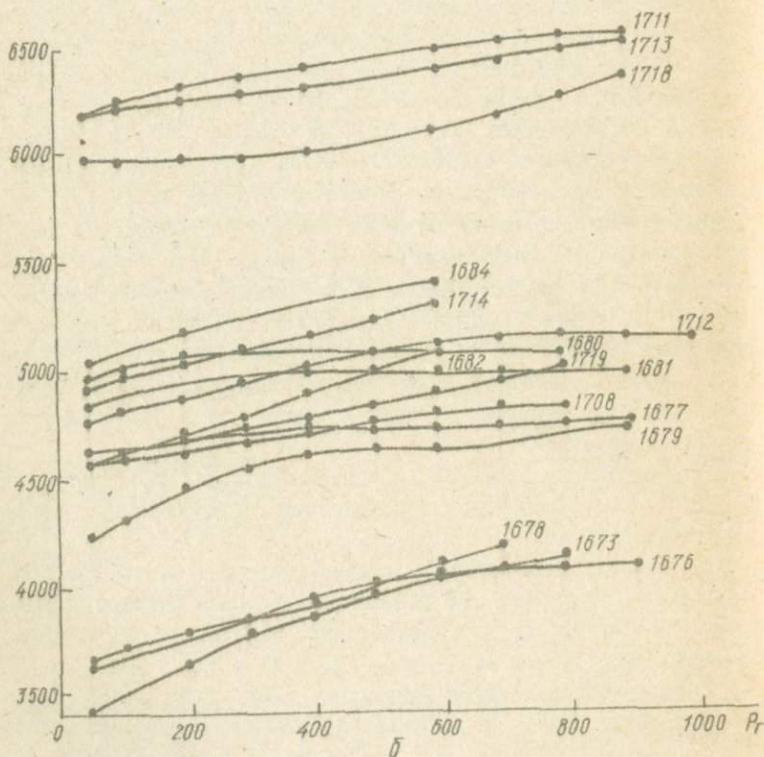
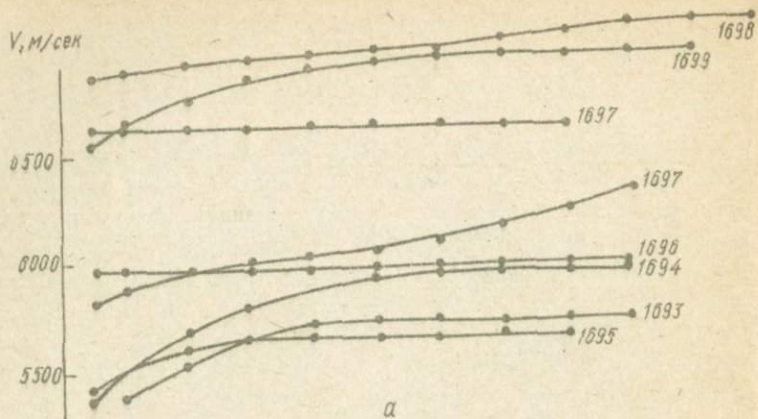
По Анисовской площади керновый материал отбирался в интервале глубин 2225 - 4524 м /скв. 207/. В верхней части интервала породы представлены красновато-бурыми, плотными, крепкими литоидными разностями кислых эффузивов - кератофинов /альбитофинов/ и щелочных натровых ортофинов /обр. 1692 - 1694, 1696/. Под микроскопом структура этих пород микропокилитовая /обр. 1692, 1693/, порфировая /обр. 1694, 1696/. Они состоят преимущественно из альбита с мелкими включениями более основных плагиоклазов порядка альбит-олигоклаз. В подчиненном количестве - кварц, доломит, а из рудных - ильменит. Структура микропокилитовая.

Ниже, в интервале глубин 2455 - 3275 м, отобраны образцы щелочных натровых ортофинов /кератофинов/ и кварцевых кератофинов. Первые макроскопически представлены красновато-буроватыми и зеленоватыми эффузивными породами. Под микроскопом в них отщепляется основная масса, состоящая из альбита /90%/ и порфировых выделений калиевого полевого шпата. Из двух минералов присутствуют карбонат, гидрослюда, кварц /~10%/. Кроме описанных пород, из указанного интервала отобраны спилиты агломератовидные и спилитоподобные хлоритизированные породы /обр. 1698, 1695, 1701/. Последние состоят из альбита, пропитанного окислами железа /гидрогетиты/. Среди эффузивов Анисовской площади встречены базальтовые порфириты /обр. 1699/. Макроскопически это темно-серая, почти черная крепкая основная порода. Под микроскопом структура интерсертальная. Порода состоит из плагиоклаза /~25%/ и вулканического стекла.

В интервале глубин 4124 - 4125 м отобрана туфоподобная порода /обр. 1700/, плотная с пирокластической структурой, повышенной карбонатности.

По Брусиловской площади керновый материал отобран с глубин 2200-2700 м /скв. 2Р/. В указанном интервале разреза встречены разнообразные эффузивные образования: туфы литокластические, спилиты, базальтовые порфириты, туфолава и др.

Туфы литокластические /обр. 1608, 1709, 1710, 1713/ макроскопически представлены буроватыми, зеленовато-сероватыми и темно-серыми плотными разностями, состоящими из мелких обломков раз-



Кривые зависимостей  $V_p = f(P_r)$  для эффузивных пород.

личных минералов. Под микроскопом структура пирокластическая /литокластическая/. Породы состоят в основном из кремнистых обломков спилита, сцементированных кремнисто-доломитовым цементом. Иногда в цементе наблюдается много магнетита /обр. I713/.

В интервале глубин 2448-2453 м отобраны образцы спилитов. Это бурые, плотные, крепкие породы. В шлифах отмечается пилитовая структура. Ниже по разрезу, в интервале глубин 2463-2488 м, встречена туфолава /обр. I714, I715/. Макроскопически это красно-вато-буроватые, иногда с зеленоватым оттенком крепкие породы, состоящие из мелких обломков основной породы и цементирующей железной массы основного состава. Породы карбонатные. Структура - порфириовидная, литокластическая, иногда спилитовая.

Базальтовые порфириды отобраны с глубин 2458-2463 м /обр. I712/ и 2488-2640 м /обр. I716-I720/. Макроскопически это темно-серые, плотные, крепкие эффузивные породы с мелкими порфириовидными выделениями. Структура - порфириовая, основная масса - интерсертальная.

Порода состоит преимущественно из порфириовых выделений плагиоклаза, часто замещенных кальцитом, хлорита и темноцветных минералов.

Акустические свойства эффузивных пород определялись по методике прозвучивания. Напряженное состояние создавалось в камерах высоких давлений. Большинство пород изучалось при давлениях до 1000 ат и только в некоторых случаях - до 2500 ат.

На рисунке представлены кривые зависимостей  $V_p = f(P_r)$  по образцам эффузивных пород из Брусиловской и Анисовской площадей.

Породы представлены большим литологическим и структурно-текстурным разнообразием и обладают широким диапазоном скоростей. Из графиков видно, что здесь выделяются три группы пород с близкими значениями  $V_p$ .

Наименьшими значениями скоростей обладают туфопесчаники /обр. I678, I673, I676/, которые не являются эффузивными породами и отнесены к этой группе условно по ряду сходных признаков. Для этих пород характерны небольшие значения плотности /2,46-2,58 г/см<sup>3</sup>/ и пористости / $K_d=10-15\%$ /. Карбонатность их 8-14%, что объясняется наличием в породах прожилок кальцита. При  $P_r = 50$  ат скорость колеблется от 3450 до 3680 м/сек. Под давлением наблюдается характерный для песчаников плавный рост скоростей. Стабилизация  $V_p$  отмечается при  $P_r = 600$  ат только у

обр.1676. При давлениях, достигающих 700-900 ат, скорости в этих породах составляют 4 км/сек и более.

Большими значениями скоростей обладают породы типа базальтовых порфиритов, литокластических туфов, конгломератов, туфитов и некоторых туфопесчаников/обр.1684, 1714, 1712, 1680, 1682, 1717, 1681, 1708, 1677, 1679/. Эта группа пород характеризуется плотностями 2,37-2,67 г/см<sup>3</sup>, карбонатностью 2 - 21% и пористостью 6-30%.

Некоторые из них под давлением ведут себя как песчаники /обр.1684, 1714, 1682/. Здесь отмечается плавное нарастание скорости и еще при  $P_r = 600$  ат не отмечается уверенной их стабилизации. Эти породы описаны как конгломераты /обр.1684, 1682/. Характер изменения скорости туфолавы /обр.1714/ объясняется значительной микротрещиноватостью, заполненной карбонатами.

По-видимому, такая же причина более стремительного роста скоростей и для пород базальтового порфирита /обр.1712/, а также туфопесчаника /обр.1679/.

Карбонатность их составляет 14-20%. Остальные породы этой группы изменяют скорости с нагрузкой менее существенно и во многих из них стабилизация отмечается уже при  $P_r = 200$  ат. При  $P_r = 50$  ат скорость у этих пород колеблется от 4240 до 5050 м/сек, а при  $P_r = 600$  ат в пределах 4650-5400 м/сек.

Наиболее высокие значения скоростей продольных волн отмечены у спилита /обр.1711/, туфа литокластического/обр. 1713/ и базальтового порфирита /обр.1713/. Для этих пород плотности колеблются от 2,49 до 2,66 г/см<sup>3</sup>, пористость составляет 4-8%, карбонатность - 8-18%. При  $P_r = 50$  ат скорость их составляет 6000-6200 м/сек, а при  $P_r = 600$  ат - 6100-6500 м/сек.

Аналогичный характер изменения скоростей под давлениями наблюдается и у пород эффузивного комплекса, отобранных из Анисовской площади /см. рисунок/. Большими скоростями здесь обладают альбитофиры и спилиты /обр.1692, 1698/, а также базальтовые порфириты /обр.1692/. Скорости в этих породах высокие - более 6500 м/сек. Под давлением наблюдается увеличение  $V_p$  до 7000 м/сек и выше /обр.1696/.

В ходе экспериментальных работ отмечены случаи, когда упругие свойства пород при повышении давления остаются неизменными. Так, в интервале давлений 0-900 ат не отмечено увеличения скоростей у некоторых альбитофиров/обр.1696, 1692/. Причина этого явления

не установлена. Предполагается, что в отличие от других пород, обладающих микротрещиноватостью, которая, закрываясь при нагрузках, обуславливает рост упругих свойств, в указанных образцах последняя отсутствует.

Проведенные работы являются начальным этапом широкого исследования физических особенностей пород эффузивного комплекса Днепровско-Донецкой впадины. Полученные данные можно использовать при интерпретации геофизических данных.

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

В.М.Сидоров, В.Е.Теликин

На Всесоюзных совещаниях по петрографии и петрохимии /Баку и Ленинград, 1969 г. / отмечалось важное значение идентификации минералов, пород и формаций для решения общетеоретических проблем геологии и петрологии, металлогенического прогнозирования. Главная задача прикладных направлений геологии - получить всестороннюю характеристику пород и формаций, создать системы стандартов /эталонов/ объектов различного состава, генезиса, возраста и структурного положения.

Если определенные системы таких стандартов /эталонов/ построены, то на их основе можно решать вопросы, связанные с установлением формационной принадлежности пород и их металлогенической специализации, реконструкцией генетических и фациальных условий формирования пород и закономерностей эволюции магматизма в пределах генетически родственных образований, сравнительной характеристикой /типизацией/ регионов и структурных и петролого-металлогенических областей, установлением историко-геологических и регионально-тектонических закономерностей проявления и эволюции состава магматических пород и формаций и т.д.

Создание системы стандартов способствует унификации единых требований к представительности /объему/, методам отбора и обработки пород, полноте и качеству аналитических работ, составу и полноте их описаний.

С решением проблемы идентификации объектов сталкиваемся при сборе, систематизации, хранении и обработке фактического материала, т.е. при создании информационно-поисковых систем на базе современных ЭВМ.

Можно наметить два подхода к решению проблемы идентификации объектов. Первый подход состоит в построении системы геологических классификаций – видовые классификации минералов, пород, классификации фаций и формаций, геохимические классификации, классификации минералов, пород и формаций по их физическим свойствам, наконец, генетические классификации. Это дает возможность, например, установить видовой состав и внутривидовые соотношения наиболее распространенных типов пород и последовательно переходить к фациальному и формационному анализу, генетическим построениям и т.п.

Второй подход также направлен на преодоление трудностей формального описания и классификации объектов. Сущность его заключается в разработке определенной системы стандартов /эталонов/ на примере изученных регионов. На обосновании этого подхода и остановимся подробно.

Идентификация, или отождествление, объектов, относимых к определенному стандарту, это классификационная задача. Рассмотрим общую постановку задачи.

Пусть имеется  $M$  различных стандартов объектов  $C_1, C_2, \dots, C_M$ , которые характеризуются априорно известной случайной информацией  $X_1, X_2, \dots, X_M$  /например, вещественные характеристики горных пород/. Задана последовательность  $m$  объектов с признаками  $X'_1, X'_2, \dots, X'_m$ . Требуется их классифицировать при помощи известных характеристик стандартов.

Геологические объекты – минералы, породы, формации – описываются набором признаков, который представляется многомерным случайным вектором  $X'_i$ . Такие вектора  $X'_i$  определены в конечном признаковом пространстве  $X$ . Объекты будем считать тождественными /идентичными/, если они относятся к одному и тому же стандарту.

Установление принадлежности объекта к определенному стандарту /т.е. идентификация его/ означает доказательство того, что  $X'_i$  является реализацией  $k$ -мерной случайной величины с заданной функцией распределения. Функцию распределения будем считать заданной, если вид ее известен, а также известны значения параметров в виде случайных оценок  $X_1, X_2, \dots, X_M$ .

Если величины  $X_i$  и  $X'_i$  заданы в одном и том же пространстве, то их можно рассматривать как две случайные реализации одного и того же закона распределения.

Рассматриваемая задача состоит в отождествлении двух групп объектов, представленных характеристиками  $X'_1, X'_2, \dots, X'_m$  и  $X_1, X_2, \dots, X_M$ . Для объектов первой группы классификационная принадлежность неизвестна, а объекты второй группы представлены стандартами.

Отметим некоторые предположения, в условиях которых решается математическая задача. Будем считать, что объект, принадлежащий множеству стандарта  $C_i$ , характеризуется нормальным случайным  $k$ -мерным вектором  $X'_i$ . Последовательность таких объектов  $m$  будем рассматривать как  $m$  случайных реализаций  $X'_1, X'_2, \dots, X'_m$  из нормальных распределений с различными и неизвестными средними  $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_m$  и известными корреляционными матрицами  $V_{X'_1}, V_{X'_2}, \dots, V_{X'_m}$ .

Запишем плотность условного распределения  $X'_1, X'_2, \dots, X'_m$  в виде

$$\rho(X'_1, \dots, X'_m / \mu_1, \dots, \mu_m) = \rho(X' / \mu) = \\ = (2\pi)^{-\frac{km}{2}} |V_{X'}|^{-1} \exp \left[ -\frac{1}{2} (X' - \mu)^T V_{X'}^{-1} (X' - \mu) \right], \quad /I/$$

где  $X'$  - вектор-столбец размерности  $km$ , составленный из векторов  $X'_1, X'_2, \dots, X'_m$ ;  $\mu$  - вектор-столбец размерности  $km$ , составленный из векторов  $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_m$ ;  $V_{X'}$  - блочная матрица, составленная из корреляционных матриц  $V_{X'_1}, V_{X'_2}, \dots, V_{X'_m}$ :  $V_{X'} = \| \| V_{X'_i} \delta_{ij} \| \|$ .

Вычислим оценки средних  $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_M$  для объектов заданных стандартов. Обозначим выборки соответствующих стандартов через

$$(Z_{1j}, \dots, Z_{kj}, \dots, Z_{Tj}) \in C_j \quad (j=1, 2, \dots, M). \quad /2/$$

Это означает, что все  $Z_{kj}$  принадлежат к множеству стандартов  $C_j$  с вероятностью, равной единице.

Кроме того, рассчитаем оценки  $X_1, X_2, \dots, X_M$  средних  $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_M$ . Корреляционные матрицы оценок  $V_{X_1}, V_{X_2}, \dots, V_{X_M}$  предполагаются известными. По аналогии с /I/ запишем совместную плотность условного распределения этих величин

$$\rho(X_1, \dots, X_M / \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_M) = \rho(X / \mu) = \\ = (2\pi)^{-\frac{kM}{2}} |V_X|^{-1} \exp \left[ -\frac{1}{2} (X - \mu)^T V_X^{-1} (X - \mu) \right], \quad /3/$$

где  $X$  - вектор-столбец размерности  $kM$ , составленный из векторов  $X_1, X_2, \dots, X_M$ ;  $V_X$  - блочная корреляционная

матрица вектора  $X$ , составленная из матриц  $V_{X_1}, V_{X_2}, \dots, V_{X_M}$ ;  $V_X = \|V_{X_i} \delta_{ij}\|$ .

Задача идентификации объектов  $X'_1, X'_2, \dots, X'_m$  формулируется следующим образом. По имеющейся информации  $X_1, X_2, \dots, X_M$  для стандартов  $C_1, C_2, \dots, C_M$  установить соответствие /отождествить/ статистических характеристик случайных величин  $X'_1, X'_2, \dots, X'_m$  и  $X_1, X_2, \dots, X_M$ .

Заметим, что математические ожидания этих случайных величин в изложенной постановке задачи являются неизвестными характеристиками. Решение задачи и построение оптимальных алгоритмов осуществляется на основании оптимизации байесовской функции риска /минимизации полной вероятности ошибки/.

## АЛГОРИТМЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

В.М.Сидоров, Б.А.Батиевский

Рассмотрена математическая постановка задачи идентификации геологических объектов /минералов, пород и формаций/  $b_1, b_2, \dots, b_m$ , которые характеризуются признаками  $X'_1, X'_2, \dots, X'_m$ , с объектами стандартов  $C_1, C_2, \dots, C_M$ , которые характеризуются признаками  $X_1, X_2, \dots, X_M$ . Для решения такой задачи необходимо установить соответствие статистических характеристик случайных величин  $X'_1, X'_2, \dots, X'_m$  и  $X_1, X_2, \dots, X_M$ , причем математические ожидания являются неизвестными параметрами.

Рассмотрим возможные пути решения задачи в зависимости от предполагаемых соотношений между количеством объектов  $m$ , подлежащих идентификации, и количеством имеющихся стандартов /эталонов/  $M$ .

Пусть количество объектов  $m$  равно числу известных стандартов  $M$ , т.е.  $m = M$ .

Решение задачи состоит в проверке ряда статистических гипотез о классификационной принадлежности объектов  $b_i$  к стандартам  $C_i$ . Число возможных гипотез или возможных вариантов классификаций  $m$ - объектов по  $M$ -стандартам равно  $M!$ .

Идентификация всех заданных объектов будет верной лишь в том случае, когда каждый искомый объект, представленный многомерным случайным вектором  $X'_i$  и отнесенный к тому или иному стандарту

$C_i$ , действительно окажется случайной реализацией множества объектов этого стандарта. Такое утверждение эквивалентно принятию статистической гипотезы о равенстве математического ожидания вектора  $\mu_i'$ , отнесенного к  $C_i$ , и вектора  $\mu_i$ , характеризующего этот стандарт.

Решение задачи заключается в нахождении оптимального правила или критерия, при помощи которого осуществляется проверка высказываемой гипотезы. В качестве такого критерия можно воспользоваться оценкой вероятности неправильной классификации /отождествления/ хотя бы одного объекта из заданной их последовательности  $b_1, b_2, \dots, b_m$ . Оптимальным в смысле критерия эффективности оказывается тот алгоритм идентификации, который минимизирует величину вероятности ошибки.

Обозначим функцию решения через  $\delta(H/X', X)$ . Эта функция является характеристической на множестве точек  $X'$  и  $X$ , соответствующих принятию гипотезы  $H$ . Тогда задача построения оптимального алгоритма состоит в нахождении такой функции  $\delta(H/X', X)$ , которая минимизирует вероятность неправильной классификации хотя бы для одного объекта.

При решении такой задачи пользуются байесовскими или минимаксными подходами для нахождения функции решения.

В байесовской постановке минимизация принятой функции риска эквивалентна минимизации функционала, который получается усреднением потерь, вызываемых различными возможными решениями при условии, что стоимости потерь каждого неправильного решения одинаковы, а потери при правильном решении равны нулю.

Условие минимизации можно записать так:

$$\min \int \sum_{H_2} \xi_{H_2} p_{H_2}(X', X/\mu) \varphi(\mu) \delta(H, X', X) dX' dX d\mu, \quad /1/$$

где  $p_{H_2}(X', X/\mu)$  - условная плотность распределения  $X'$  и  $X$  при  $H_2$ -й гипотезе;  $\varphi(\mu)$  - плотность априорного распределения вектора  $\mu$  ( $\mu$  - оценки средних для стандартов);  $\xi_{H_2}$  - априорная вероятность появления  $H_2$ -й гипотезы.

Возьмем условную плотность совместного распределения векторов  $X'$  и  $X$  при  $H_2$ -й гипотезе:

$$p_{H_2}(X', X/\mu) = (2\pi)^{-\frac{KM}{2}} |V|^{-1} \exp -\frac{1}{2} \left\{ \begin{matrix} X' \\ X \end{matrix} \middle| \begin{matrix} V_{H_2} \\ \Psi \end{matrix} \middle| \mu \right\}^T$$

$$\times \begin{matrix} \sqrt{V_{H_2}} & 0 \\ 0 & \sqrt{V_X} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} X' \\ X \end{matrix} \middle| \begin{matrix} - \\ \Psi \end{matrix} \middle| \mu \right\}$$

/2/

где  $\Psi = \begin{vmatrix} E & \dots & 0 \\ 0 & \dots & E \end{vmatrix} / N$ ;  $E$  - единичная матрица размерности  $k \times k$ ;  $\Psi N_2$  - матрица, образуемая из матрицы  $\Psi$  перестановкой строк;  $N_2$  - индекс, указывающий номер перестановки строк в матрице  $\Psi$ .

Априорная вероятность  $N_2$ -й гипотезы  $\xi_{N_2}$  одинакова для всех гипотез, а поэтому  $\xi_{N_2} = \frac{1}{M!}$ .

Условие /1/ перепишем в несколько ином виде<sup>x/</sup>:

$$\min_{H_i / X_i} \int (1 - \int p_{N_i}(X_i, X/\mu) \delta(N_i, X/\mu) \varphi(\mu) dX) d\mu. \quad /3/$$

Из выражения /3/ следует, что минимизация среднего риска соответствует минимизации вероятности неправильной идентификации.

Будем считать, что плотность априорного распределения  $\varphi(\mu)$  известна. Тогда байесовское правило решения составляется на основании отношения правдоподобия /2/ и гипотеза  $N_1$  принимается в том случае, когда выполняется неравенство

$$\int p_{N_1}(X_i, X/\mu) \varphi(\mu) d\mu \geq \int p_{N_2}(X_i, X/\mu) \varphi(\mu) d\mu \quad /4/$$

для всех  $N \neq N_1$  ( $N = 1, 2, \dots, M!$ ).

Преобразуем соотношение /4/ путем представления нормального распределения  $p_N(X_i, X/\mu)$  в виде

$$p_N(X_i, X/\mu) = g(Z_{t_N}/\mu) h(Z_{T_N}), \quad /5/$$

где  $Z_{t_N} + Z_{T_N} = Z$ ;  $Z$  - вектор-столбец, составленный из векторов  $X_i$  и  $X$ ;

$$Z_{t_N} = \begin{vmatrix} \Psi_H \\ \Psi \end{vmatrix} / \mu = L_N \mu;$$

$$\mu = [L_N^T \quad V^{-1} L_N]^T L_N^{-1} V^{-1} Z; \quad V = \begin{vmatrix} V_{X_i} & 0 \\ 0 & V_X \end{vmatrix};$$

$$g(Z_{t_N}/\mu) = (2\pi)^{-\frac{kM}{2}} |V_{g_H}|^{-1} \exp -\frac{1}{2} (Z_{t_N} - L_N \mu)^T V^{-1} (Z_{t_N} - L_N \mu);$$

$$h(Z_{T_N}) = (2\pi)^{-\frac{kM}{2}} |V_{h_H}|^{-1} \exp -\frac{1}{2} Z_{T_N}^T V^{-1} Z_{T_N};$$

$$|V_{g_H}| / |V_{h_H}| = |V|;$$

$$(Z_{t_N} \quad Z_{T_N}) = Z_{t_N}^T V^{-1} Z_{T_N} = 0.$$

x/ Вследствие симметрии задачи относительно  $N$ -гипотез.

Подставив выражение /3/ в /4/, получим неравенство

$$h(z_{T_{H_1}}) \geq h(z_{T_H}) \lambda_{H_1, H}, \quad /6/$$

где 
$$\lambda_{H_1, H} = \frac{\int g(z_{T_H} / \mu) \varphi(\mu) d\mu}{\int g(z_{T_{H_1}} / \mu) \varphi(\mu) d\mu},$$

для всех  $H = 1, 2, \dots, M!$  и  $H \neq H_1$ ;

$$g(z_{T_H} / \mu) = k \exp - \frac{1}{2} (\mu_H - \mu)^T L_H^T V^{-1} L_H (\mu_H - \mu),$$

где  $|L_H^T V^{-1} L_H|^{-1} = V_{g_H}$  - корреляционная матрица оценок  $\mu_H$  при  $H$ -й гипотезе.

Поскольку априорные сведения о векторе  $\mu$  в действительности отсутствуют, то можно полагать, что его значение будет априорно равновероятным в достаточно большой области, а поэтому интегралы в /6/ можно представить в виде

$$\int_{\Omega_{\mu}} g(\mu_H / \mu) \varphi(\mu) d\mu = \frac{1}{K} \int_{\Omega_{\mu}} g(\mu_H / \mu) d\mu, \quad /7/$$

где  $\Omega_{\mu}$  - область возможных значений  $\mu$ ;  $K = \int_{\Omega_{\mu}} d\mu$ .

Тогда коэффициент  $\lambda_{H_1, H}$  в /6/ можно записать так:

$$\lambda_{H_1, H} = \frac{\int_{\Omega_{\mu}} g(\mu_H / \mu) d\mu}{\int_{\Omega_{\mu}} g(\mu_{H_1} / \mu) d\mu}. \quad /8/$$

Если неограниченно расширить область возможных значений  $\Omega_{\mu}$  до радиуса всего пространства, увеличив степень неопределенности положения  $\mu$ , то

$$\lim_{\Omega_{\mu} \rightarrow E} \lambda_{H_1, H} = 1. \quad /9/$$

Вот почему, когда априорное положение вектора  $\mu$  не определено и, следовательно, справедливо /9/, будет иметь место сле-

дующее правило идентификации: гипотеза  $H_I$  принимается в том случае, если выполняется неравенство

$$h(Z_{T_{H_I}}) \geq h(Z_{T_H}) \quad /10/$$

для всех  $H=I, 2, \dots, M$ ;  $H \neq H_I$ .

При вычислении этой величины рекомендуется воспользоваться следующим правилом: гипотеза  $H_I$  выбирается в том случае, если

$$Q_{H_I} = \min_{1 \leq H \leq M} (Q_H) \quad /11/$$

где

$$Q_H = -\ln h(Z_{T_H}) = \frac{1}{2} Z_{T_H}^T V^{-1} Z_{T_H} + \ln |V_{H_H}| \quad /12/$$

Такое правило имеет более простую геометрическую интерпретацию.

Перейдем ко второму случаю решения задачи, когда  $m \neq M$ .

Правило идентификации в этих условиях состоит в рассмотрении  $m!$   $C_M^m$  статистических гипотез. В каждой гипотезе  $m$ -объекты будут идентифицироваться с различными  $M$ -стандартами из их заданного конечного множества. Для каждой гипотезы определяется значение  $Q_H$  по формуле /12/ и из всех возможных гипотез выбирается та, для которой значение  $Q_H$  минимально.

Для оперативной обработки исходных данных на ЭВМ используются различные эвристические приемы, значительно сокращающие объем вычислительных операций.

Байесовская процедура проверки гипотез сводится к последовательному определению значений  $H_{ij}$  ( $j = I, 2, \dots, M$ ) по формуле

$$H_{ij} : \ln Z_{ij} = \frac{1}{2} X_i^T V_{ij}^{-1} X_j + \ln |V_{ij}| \quad /13/$$

где  $V_{ij} = V_{X_i} + V_{X_j}$ .

На ЭВМ М-220 были реализованы последовательный алгоритм и алгоритм с привлечением итеративного способа идентификации.

В алгоритмах первого типа из последовательности значений находится минимальное с номером  $j_0$ , т.е.

$$i_{j_0}^2 = \min_{1 \leq j \leq M} \{i_{ij}^2\},$$

и принимается, что  $i$ -й объект принадлежит к стандарту  $C_{j_0}$ . Этот объект исключается из последовательности и процедура повторяется сначала.

Алгоритмы второго типа привлекаются при обработке данных с выборками не очень больших объемов. Величины  $i_{ij}^2$  рассчитываются по формуле /13/ и представляются в матричном виде

$$\|i_{ij}^2\|_M^N = W_M.$$

В матрице  $W_M$  находятся минимальные элементы, а затем среди установленных  $2M$  - минимумов находится максимальный. В результате устанавливается искомая принадлежность объектов к различным стандартам.

ОРГАНИЗАЦИЯ ВВОДА ИНФОРМАЦИИ В ЭВМ  
ОТ РЕНТГЕНОВСКИХ УСТАНОВОК ТИПА  
ДРОН-1 и УРС-50ИМ

Л.А.Лось, Ю.Н.Назаров, В.Е.Тепикин

В работе рассматривается только одна сторона процесса автоматизации, ее начало - получение и ввод цифровой информации в ЭВМ.

Получение и ввод информации могут быть различными в зависимости от требований к точности и достоверности информации, расстояния от рентгеновских установок, возможностей конкретной вычислительной машины, наличия устройств предварительной обработки информации и т.д.

Подразумевается, что данные вводятся непосредственно, поэтому вопросы, связанные с получением информации на промежуточных носителях, не освещены.

1. Если рентгеновские установки находятся на небольшом рас-

стоянии от ЭВМ, можно организовать передачу информации, получаемой в счетной стойке /ССД/ по многопроводной линии связи параллельным кодом /рис.1, точка 1/.

Коды вводятся через устройство связи с объектом /УСО/ или используется мультиплексорный канал /МК/.

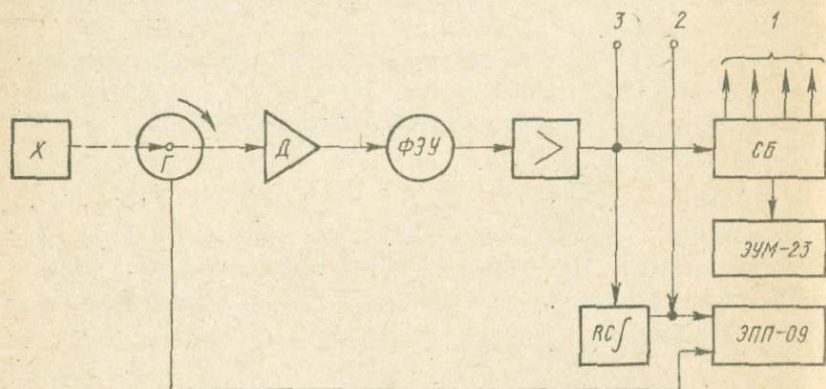


Рис.1. Общая блок-схема ввода информации в ЭВМ:

X - источник рентгеновского излучения; Г - гониометр;  
 Д - детектор; ФЭУ - фотоэлектронный умножитель;  
 > - усилитель, дискриминатор и формирователь;  
 РСf - интегрирующая цепь; СБ - счетный блок;  
 БУМ-23 - блок печати; ЭПП-09 - самопишущий прибор.

В каждом конкретном случае в зависимости от качества линии и расстояния между ССД и ЭВМ нужно проводить согласование ССД - линия ЭВМ. Принципы опроса, выбор шага квантования, количество точек и т.д. рассмотрены ниже.

2. По линии связи передается аналоговый сигнал /рис.1, точка 2/, получаемый в стойке ССД, который при помощи аналого-цифрового преобразователя /АЦП/ преобразуется в код и после этого в зависимости от возможностей конкретной ЭВМ записывается в оперативную память через УСО или МК.

Требования к преобразователю сравнительно невысокие: 8-10 разрядов, время преобразования до 50 мсек.

Объясняется это трудностью передачи аналогового сигнала с

большой точностью даже на расстоянии десятков метров и невысокой скоростью гониметров типа ГУР-4, ГУР-5.

Дискретизация спектра проводится по угловым меткам при использовании гониметра ГУР-5 /через  $0,01^{\circ}$ / или от датчика временных интервалов при ГУР-4.

В последнем случае проводится схемная или программная синхронизация датчика времени и датчика угловых перемещений /при использовании датчиков временных интервалов, встроенных в ЭВМ, - только последняя/.

При выборе времени дискретизации учитывается рабочая скорость гониметра, быстродействие преобразователя, и при использовании АЦП с коммутатором, суммарная нагрузка преобразователя.

Для организации работы необходимо располагать запасами оперативной памяти /50 - 100 тыс.бит/, или организовать работу с внешней памятью /МЛ, МБ, МД/ посредством двух буферных зон в ОЗУ.

При использовании АЦП с разрядностью выше 8 /а для некоторых машин 7/, с ЭВМ, не имеющими УСО, неизбежны дополнительные непроизводительные траты емкости ОЗУ или игнорирование младших разрядов кода при вводе в ЭВМ, так как каналы современных машин работают с байтной или символьной информацией /ГОСТ 10859-64/.

Частота опроса АЦП 2 - 10 гц, поэтому вопрос о пропускной способности канала ЭВМ возникает лишь в случае загрузки большим количеством экспериментов.

В данной работе предполагается, что мы имеем эксперимент "off line", поэтому требования к быстродействию ЭВМ не рассматриваются.

Информация в этом случае претерпевает двойное преобразование: последовательный код-аналог-параллельный код, поэтому качество кривых остается таким же /несимметричность пиков, шумы и т.д./, как при регистрации на ЭПП-09.

При работе по данной схеме используется полный набор блоков ССД.

3. Во избежание трудностей передачи аналогового сигнала по линиям связи и ее усложнения для передачи параллельным кодом предлагается следующая схема работы.

Рентгеновские кванты после регистрации, усиления и дискриминации /рис.1, точка 3/, по однопроводной линии связи передаются

на простейший цифровой интегратор, представляющий управляемый двоичный счетчик.

Время интегрирования выбирается таким, чтобы при максимальной частоте квантов и выбранной разрядности счетчика не наступало его переполнение:

$$t_u \leq \frac{2^n}{f_{max}},$$

где  $t_u$  - время интегрирования;  $n$  - количество двоичных разрядов счетчика;  $f_{max}$  - максимальная частота рентгеновских квантов.

Степень дискретизации /рис.2/ определяется противоречиями между ресурсом оперативной памяти и необходимой точностью.

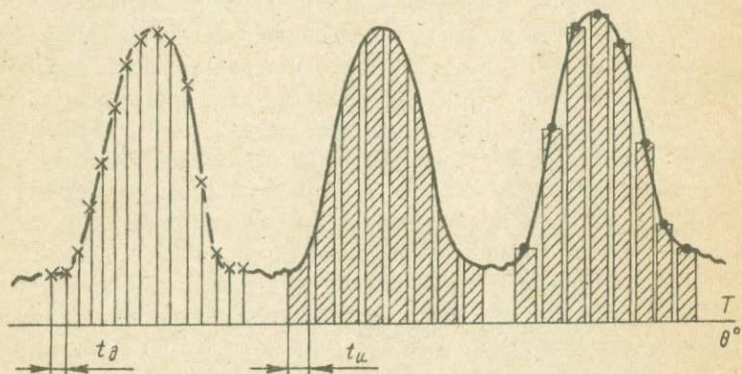


Рис.2. Выбор способа о времени дискретизации спектра:  $T$  - время;  $\theta^\circ$  - угол поворота гониометра;  $t_\theta$  - время дискретизации;  $t_u$  - время интегрирования.

Точки дискретной кривой представляют не мгновенные значения, а некоторые средние, пропорциональные сумме импульсов за время  $t_u$ , т.е. происходит сглаживание.

Исключено двойное преобразование код - аналог - код, что повышает точность, исключает влияние интегрирующей цепи и т.д.

Разрядность счетчика выбирается в пределах I4-I6, так как при небольших разрядностях /до 8/ возникает значительная ошибка, вызванная Пуассоновским распределением импульсов, а разрядности 9 - I3 ведут к непроизводительным затратам оперативной памяти при байтной или символьной ее структуре.

Быстродействие счетчика должно быть 500 кгц , что также объясняется стохастической природой рентгеновских квантов.

Опрос счетчика и задание времени интегрирования осуществляется программным, схемным или программно-схемным путем.

4. При ограничении ресурса оперативной памяти целесообразно применять апертурные методы сокращения избыточной информации, так как по своему характеру информация, получаемая при рентгенофазовых и рентгеноструктурных исследованиях порошков, полезна только на определенных участках спектров. Поэтому возможна следующая методика работы /рис.3/ .

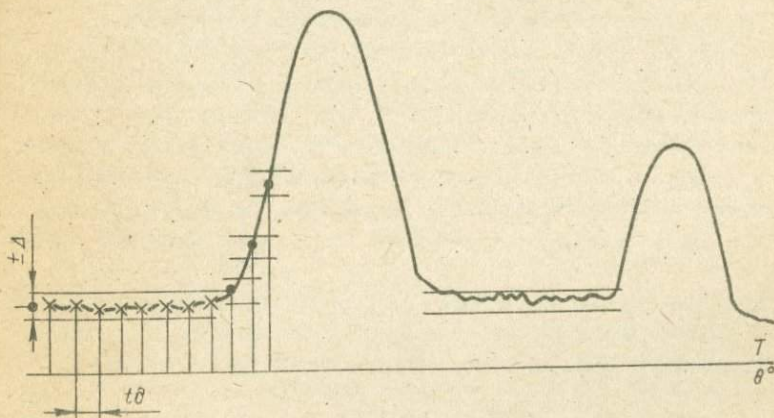


Рис.3. Принцип определения избыточных выборок:  
 $\pm \Delta$  - апертура;  $\times$  - незначительная выборка;  $\bullet$  - значительная выборка.

Опрашивается первая точка и относительно нее задается апертура, если же последующая точка находится в ее пределах, то такая выборка незначительна и передаче в ЭВМ не подлежит. Как только выборка попадает за пределы  $\pm \Delta$ , она передается в ЭВМ и  $\pm \Delta$  отсчитывается уже от нее. Размеры полосы допусков апертуры задаются исходя из характера изменения исследуемых процессов и требуемой точности их передачи.

Для реализации апертурных методов сокращения избыточной информации необходимо построить иерархическую структуру, чтобы в цен-

тральную ЭЕМ попадали только существенные выборки. В качестве низшего звена иерархии возможно использовать специализированное устройство со схемной реализацией алгоритма сжатия. Другой вариант — программная реализация алгоритма при помощи Мини-ЭЕМ. Возможна и комбинация двух первых вариантов. Например, УСО управляющей вычислительной системы "Днепр-2" предусматривает аппаратную реализацию режима наблюдения за уставками. Если при помощи вычислителя программно изменять уставки УСО, то реализуется работа с плавающей апертурой.

При использовании апертурных методов сокращения избыточной информации количество выборок удастся сократить в 5-20 раз.

В действительности же поток информации между устройством предварительной обработки и центральной ЭЕМ сокращается в 2,5-10 раз, так как в этом случае кроме существенной выборки необходимо передавать информацию о ее координате, т.е. угле поворота гониометра. Последнее обстоятельство исключается, если ведется привязка не к углу, а к реальному времени, но тогда вносится ошибка от нестабильности скорости гониометра и переменного времени реакции программы при стохастическом характере прерываний от других программ.

Апертурные методы существенно /в 2,5-10 раз/ сокращают объемы ОЗУ, требуют меньшего объема и времени работы программ обработки центральной ЭЕМ, но значительных аппаратных затрат.

#### УТОЧНЕНИЕ СТАТИСТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОБЪЕКТОВ С ЦЕЛЬЮ ИХ ИДЕНТИФИКАЦИИ

В.М.Сидоров

Рассмотрена математическая постановка идентификации объектов /минералов, пород и формаций/ по известным стандартам. Задача решается проверкой статистических гипотез о принадлежности объектов к тем или иным стандартам. При выборе оптимального алгоритма используется байесовский подход к нахождению определенной решающей функции, которая минимизирует вероятность неправильной идентификации хотя бы для одного объекта.

Идентификация осуществляется по заранее заданным стандартам, оценки статистических характеристик которых вычисляются в процессе обработки исходных данных на ЭВМ.

Рассмотрим случай идентификации с некачественными характеристиками  $X_1, X_2, \dots, X_M$  выбранных стандартов  $C_1, C_2, \dots, C_M$ . Для этого необходимо произвести предварительную классификацию объектов для выделения новых стандартов, а затем осуществить идентификацию.

Уточнение статистических характеристик стандартов важно в общей проблеме идентификации геологических объектов.

В качестве критерия эффективности первоначально заданного набора стандартов выбирается точность характеристик  $X_1, X_2, \dots, X_M$ , полученных по предварительным данным после идентификации искомым объектам  $X'_1, X'_2, \dots, X'_M$ . Однако реализовать процедуру оценки статистических характеристик стандартов на основании такого критерия трудно. Известный метод наибольшего правдоподобия дает лучшие результаты.

Действительно, оценки характеристик получаются из следующего соотношения:

$$P_H(X', X/\mu) = \max_{\substack{1 \leq H \leq M \\ \mu \in \Omega_\mu}} P_H(X', X/\mu), \quad /1/$$

где  $P_H(X', X/\mu)$  - функция правдоподобия, которая определяется по следующей формуле

$$P_H(X', X/\mu) = (2\pi)^{-\frac{NM}{2}} |V|^{-1} \exp -\frac{1}{2} \left\{ \left| \frac{X'}{X} \right| - \left| \frac{\psi_H}{\psi} \right| \mu \right\}^T \times \quad /2/$$

$$\times \begin{vmatrix} V_{X'} & \dots & 0 \\ 0 & \dots & V_X \end{vmatrix} \left\{ \left| \frac{X'}{X} \right| - \left| \frac{\psi_H}{\psi} \right| \mu \right\},$$

где  $\psi = \begin{vmatrix} E & \dots & 0 \\ 0 & \dots & E \end{vmatrix} M$  ;  $E$  - единичная матрица размерности

$kk$  ;  $\psi_H$  - матрица, которая образуется из матрицы  $\psi$  перестановкой строк;  $H$  - индекс, указывающий номер перестановки строк в матрице  $\psi$ .

Очевидно, что

$$\rho_{H_1}(X', X/\mu) = \max_{1 \leq H \leq M!} [\max \rho_H(X', X/\mu)] = \quad /3/$$

$$= \max_{\mu \in \Omega_{\mu}} \left[ \max_{1 \leq H \leq M!} \rho_H(X', X/\mu) \right].$$

Подставляя  $\rho_H(X', X/\mu)$  в виде двух сомножителей

$$\rho_H(X', X/\mu) = g(Z_{T_H}/\mu) h(Z_{T_H}), \quad /4/$$

где  $Z_{T_H} + Z_{\bar{T}_H} = Z$ ,

получаем

$$\begin{aligned} \max \bar{\rho}_H(X', X/\mu) &= \max_{\mu \in \Omega_{\mu}} g(\mu_H/\mu) h(Z_{T_H}) = \quad /5/ \\ &= h(Z_{T_H}) \max_{\mu \in \Omega_{\mu}} g(\mu_H/\mu) = h(Z_{T_H}) \alpha, \end{aligned}$$

где  $\alpha = \max g(\mu_H/\mu) = g(\mu_H/\mu)$ ;  $\mu_H$  - оценка по максимуму правдоподобия вектора  $\mu$ .

Поскольку значения  $\alpha$  для всех гипотез одинаково, то нахождение максимума функции правдоподобия сводится к нахождению величины

$$h(Z_{T_{H_1}}) = \max_{1 \leq H \leq M!} \{h(Z_{T_H})\}. \quad /6/$$

Алгоритм получения максимально правдоподобной оценки, как это следует из /4/, распадается на две независимые процедуры: 1/ классификацию искомым объектов  $X_1, X_2, \dots, X_M$  на основании выбора максимального значения функции; 2/ сопоставление оценок  $\lambda_j = \mu_j$  характеристик стандартов по каждой паре векторов  $X'_j$  и  $X_j$ , отнесенных в соответствие с выбранной гипотезой к одному из стандартов:

$$\lambda_j = F_{ji} X'_i + (E - F_{ji}) X_j, \quad /7/$$

где  $E$  - единичная матрица,

$$F_{ji} = (V_{X'_i}^{-1} + V_{X'_j}^{-1})^{-1} V_{X'_i}^{-1} \quad (8)$$

Таким образом, для определения максимально правдоподобной оценки характеристик стандартов  $C_1, C_2, \dots, C_M$ , которые задаются по условию задачи, необходимо произвести предварительную классификацию объектов при помощи алгоритмов, основанных на оптимизации байесовской функции риска /т.е. минимизации полной вероятности ошибки классификации/. Только после этого можно приступить к последующей идентификации объектов.

В этом заключается важная особенность рассмотренного алгоритма идентификации. При помощи одного и того же алгоритма осуществляется оптимизация двух различных критериев качества статистических характеристик стандартов. Оптимальный алгоритм оказывается эффективнее описанного\* и реализован на ЭВМ М-220.

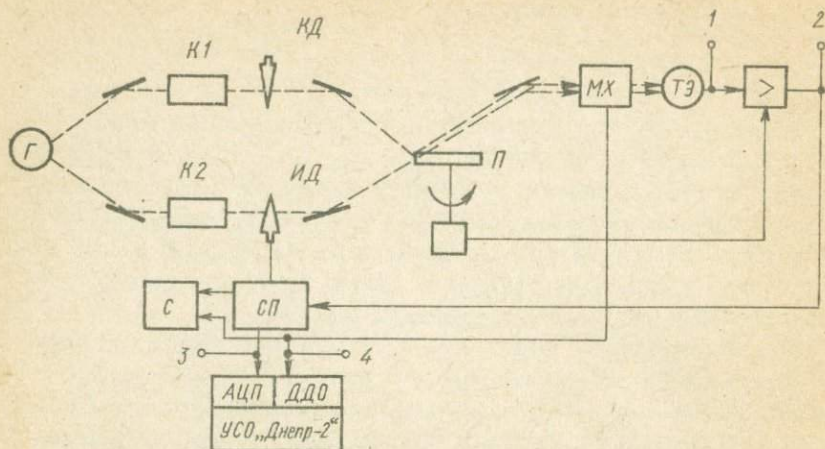
ВВОД В ЭВМ ИНФОРМАЦИИ ОТ ИНФРА-  
КРАСНОГО СПЕКТРОМЕТРА UR-10 В  
ИГФМ АН УССР

Л.А.Лось, Ю.Н.Назаров, В.Е.Тепикин

В процессе эксперимента, проводимого на инфракрасном спектрометре /ИКС/, необходимо вводить в ЭВМ в цифровом виде информацию об интенсивности поглощения и о текущих волновых числах.

ИКС UR-10 - сложный оптикоэлектромеханический прибор, построенный по принципу следящей системы. Электрические сигналы, получаемые с термоэлемента и после фазочувствительного усилителя /рисунок, точки 1 и 2/, пропорциональны не интенсивности поглощения, а ее приращению /рассогласованию/, поэтому использование их для получения интенсивности сопряжено не только с большими техническими трудностями, но и с необходимостью наличия программы получения интенсивности по ее приращениям. Сигнал, пропорциональный интенсивности поглощения, можно получить с определением поглощения измерительной диафрагмы. Для этого в ИКС UR-10 предусмотрена установка

\* Сидоров В.М., Дяченко А.И. Методы многомерного статистического анализа. К., 1971.



Общая блок-схема ввода информации в ЭВМ: Г - глобар; К1 - эталонная кювета; К2 - измерительная кювета; КД - корректирующая диафрагма; ИД - измерительная диафрагма; П - прерыватель; МХ - монохроматор; ТЭ - термоэлемент; > - усилитель; СП - сервопривод; С - самопишущий прибор.

реохорда, механически связанного с измерительной диафрагмой. Следовательно, для получения интенсивностей поглощения в цифровой форме необходимо использовать аналого-цифровой преобразователь /АЦП/, на вход которого подается напряжение с реохорда /см. рисунок, точка 2/.

Место установки преобразователя определяется расстоянием между спектрометром и ЭВМ. Если расстояние и качество линии позволяют, то передается аналоговый сигнал; в противном случае АЦП необходимо устанавливать рядом с прибором и вести передачу в ЭВМ параллельным или последовательным кодом, что усложняет или линию связи, или аппаратуру.

Требования к преобразователю невысокие. Частота преобразования при максимальной скорости регистрации, равной  $400 \text{ см}^{-1}/\text{мин}$  и дискретности  $0,1 \text{ см}^{-1}$ , порядка 60-70 гц. Учитывая метрологические показатели прибора /не лучше 1%/ достаточная разрядность АЦП - 8 разрядов, поэтому в ИГФМ задействован 10-разрядный АЦП устройства связи с объектом /УСО/ УВС "Днепр-2" с временем преобразования не хуже 1,5 мсек.

Ведутся работы по организации ввода информации об интенсивности поглощения через мультиплексорный канал /МК/ автономным АЦП.

Величины волновых чисел в цифровом виде получают при помощи преобразователя угол - код, соединенного с осью призм монохроматора, или АЦП. Для этого устанавливается еще один потенциометрический датчик, связанный с осью призм. При большом диапазоне волновых чисел и высокой дискретности удовлетворить требования к точности этих преобразователей затруднительно. Кроме того, требуется активное вмешательство в конструкцию прибора, что нежелательно. UR-10 имеет также датчик постоянных приращений волнового числа для нанесения шкалы при записи на самописец /рисунок, точка 4/. Решено использовать не волновые числа, а их приращения, для чего сигнал с переключателя датчика волновых чисел подается на двухпозиционные входы УСО "Днепр-2". Этот сигнал управляет опросом АЦП интенсивности поглощения. Так как двухпозиционный переключатель датчика волновых чисел позволяет получить дискретность не выше  $10 \text{ см}^{-1}$ , то для снятия спектров с большей дискретностью используется опрос АЦП по меткам времени. В данном случае синхронизация датчика волновых чисел и опросов по временным меткам программная, но возможна и аппаратная реализация опросов при помощи управляемого таймерного устройства. Кроме несложности реализации, работа по описанному выше принципу экономит ресурс оперативной памяти ЭВМ, так как отпадает необходимость в массиве под волновые числа.

Начальное значение и шаг квантования волнового числа задаются при работе программы обработки введенного спектра. Инфракрасный спектрометр UR-10 предусматривает возможность быстрой прокрутки без регистрации участков спектра, не представляющих интерес для экспериментатора. В этом случае информация о начале и конце такого нерегистрируемого участка подается на ЭВМ и в дальнейшем используется программой обработки спектра при определении начала и конца массива волновых чисел для информативного участка спектра. Конкретные значения граничных величин регистрируемых участков спектра задаются при его обработке.

Начало и конец эксперимента обрабатываются программно по сигналам прерывания, получаемым с пульта управления экспериментом.

Организация ввода информации непосредственно в ЭВМ позволяет в 1,5-2 раза повысить скорость ведения эксперимента, так как в этом случае возможен отказ от записи на самописец.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИСТОЧНИКОВ СНОСА  
КВАРЦЕВОГО МАТЕРИАЛА ОСАДОЧНЫХ  
ПОРОД ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ  
Г.В. Морозов

Возможность использования термолюминесцентного метода для определения источников сноса кварцевого материала, входящего в состав терригенных осадочных толщ, состоит в следующем.

Первичным, материнским, материалом, поставлявшим кварц в осадочные породы, служили продукты выветривания массивных кристаллических пород или переотложенные более древние осадочные образования.

Минералы, составляющие кристаллические породы, образуются при определенных термодинамических и геохимических условиях. Поэтому кристаллохимические особенности минералов породы различного генезиса и состава должны обладать специфическими особенностями.

Из всех физических свойств минералов термолюминесценция /ТЛ/ наиболее чувствительна к условиям их генезиса. Параметры ТЛ определяются РТ-условиями происхождения, рН и ЕН среды, геохимическими особенностями вмещающих пород, способом выветривания, транспортировки и другими факторами. Такая необычайная чувствительность ТЛ к большинству факторов геологической истории минералов имеет положительные и отрицательные стороны. Первая состоит в том, что ТЛ может служить индикатором любого фактора геологической истории минерала. С другой стороны, подобная чувствительность не позволяет во многих случаях определить конкретное действие конкретного фактора геологической истории, поскольку его влияние нельзя отчетливо выявить на фоне действия других.

Поэтому вероятность получения достоверной информации при использовании ТЛ-метода зависит от нахождения параметра ТЛ, характеризующего какой-либо геологический фактор — предмет нашего исследования, в минимальной степени испытывающий на себе действие других факторов.

Определение питающих провинций осадочных пород кварцевым материалом кристаллических относится к таким случаям. Кварц — один из наиболее устойчивых минералов при химическом выветривании. ТЛ кварца обуславливается главным образом алюминием и рядом других металлов, изоморфно замещающих силиций в кремнекислородном тетраэдре этого минерала. Разница между ионными радиусами этих

элементов значительная и составляет 0,18А. Потому покинуть решетку алюминий может лишь при процессах, сопровождающихся высокими температурами или давлением, чего при седиментации осадочных пород не наблюдается.

В связи с этим кристаллохимические и соответственно ТЛ-свойства кварца в материнских кристаллических породах и тоже же кварца, отложенного в осадочные, должны быть идентичны. Исследования показали, что при физическом выветривании и транспортировке кварц не только теряет светосумму, но при определенных условиях может высветить ее полностью. В последнем случае отыскать по природной ТЛ исходные кристаллические породы, в состав которых входил исследуемый кварц, невозможно.

Однако действие факторов, высвечивающих светосумму кварца, не влияет на содержание и распределение примесей-активаторов по кристаллу, т.е. на его ТЛ-свойства. Исходя из этого положения, можно предложить другой метод для характеристики кристаллохимических особенностей кварца по ТЛ.

Если высвеченные в природных условиях или в лаборатории образцы кварца облучить равной дозой радиации, то в случае одинаковых кристаллохимических особенностей они должны иметь одинаковые характеристики ТЛ. Для идентификации кристаллохимических особенностей образцов кварца удобным является использование кривой зависимости интенсивности наведенного свечения от поглощенной дозы радиации и угла наклона прямолинейного участка этой кривой. Прямолинейная часть кривой указывает на существование вакантных уровней при возбуждении. После их заполнения кривая выполаживается и при последующем облучении снова начинает расти, что указывает на появление новых уровней захвата, обусловленных действием искусственного облучения.

Координаты пересечения прямолинейной части кривой с осью ординат характеризуют относительное количество центров свечения в образце. Угол же наклона прямолинейной части меняется у одного и того же образца при разной жесткости пучка. Поэтому различный угол наклона прямолинейной части кривых разных образцов при неизменной жесткости пучка указывает на различную природу уровней захвата или кинетику их заполнения.

Таким образом, использование предложенных показателей ТЛ дает возможность более объективно сопоставлять кристаллохимические особенности образцов кварца при различных геологических исследованиях.

О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА  
Р.ПАССЕГА ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ МОРСКИХ ТЕРРИГЕННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ  
В.И.Огородников

Метод восстановления гидродинамических условий осадконакопления и интерпретация динамики среды седиментации по данным гранулометрического анализа применен американским петрографом Р.Пассега.

В основу его положено существование связи между структурой осадочной породы и условиями переноса и отложения осадочного материала. Наиболее важными параметрами распределения величины зерен в кластическом осадке является медиана  $Md$  и приближенный максимальный размер зерен  $C$ . Эти параметры берутся с кумулятивной кривой, построенной по данным гранулометрического анализа. Величина  $C$  соответствует 1% фракции, а  $Md$  — 50%. Полученные значения  $Md$  и  $C$  каждого образца наносятся на график в логарифмическом масштабе, образуя диаграмму  $CM$ . Пределом распространения точек на диаграмме  $CM$  является линия, где  $C = M$ . Чем ближе к этой линии находятся точки, тем лучше отсортированы осадки.

Р.Пассега построил основные фигуры диаграммы  $CM$ , отражающие различные условия переноса и отложения осадочного материала. Выделяются следующие отложения: 1/ течений; 2/ турбидных /мутьевых/ потоков; 3/ спокойной воды; 4/ пляжа.

Нами предпринята попытка применить метод Р.Пассега для изучения гидродинамических условий осадконакопления в Чукотском море. В результате гранулометрического анализа 95 образцов проб донных осадков из различных районов моря по методу Р.Пассега построены фигуры, соответствующие отложениям течений, спокойной воды и пляжа.

На глубине 50 м вдоль всего побережья Чукотского п-ова поднято 12 колонок донных осадков и сделан гранулометрический анализ 54 образцов и построены фигуры по методу Р.Пассега. Под мощным слоем отложений, находящихся под действием течений  $Md = 0,37$  мм;  $C = 0,1$  мм/ и обладающих высоким коэффициентом сортировки  $K_{\text{сорт}} = 1,8$ , залегают отложения пляжа  $Md = 0,40 \pm 0,45$  мм;  $C = 0,3$  мм/ с более высоким коэффициентом сортировки  $K_{\text{сорт}} = 1,5$ . Это подтверждает существование в данном районе древней береговой линии.

Гранулометрические анализы 18 проб донных осадков из колонок, поднятых у мыса Лисберн /п-ов Аляска/, показали, что тут находятся отложения спокойной воды / $Md = 0,019$  мм;  $C = 0,01$  мм/ с низким коэффициентом сортировки / $K_{\text{сорт}} = 4,3$ /. Однако этот район характеризуется действием течения из Берингова пролива. Последующими эхолотными промерами обнаружена небольшая котловина, в которой залегают илистые осадки.

В районе к востоку от банки Геральд, где, по предварительным данным, находятся отложения спокойной воды, на графике получены фигуры, соответствующие отложениям течений / $Md = 0,35$  мм;  $C = 0,1 \pm 0,2$  мм/ с высоким коэффициентом сортировки / $K_{\text{сорт}} = 1,6$ /.

Более детальные океанографические исследования в этом районе подтвердили действие на осадки берингоморского течения.

Приведенные данные, полученные при помощи метода Р.Лассега, по-новому освещают гидродинамические условия осадконакопления в Чукотском море и позволяют уточнить карту донных отложений моря.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ВОСПРОИЗВЕДЕНИЕ СТРУКТУРЫ БУДИНАЖА

А.М.Мусаев

Попытки экспериментального воспроизведения структуры будинажа предпринимались многими исследователями. Доказана возможность образования будинажструктуры в сложных толщах в результате сжатия их перпендикулярно слоистости. Однако во всех этих опытах вместо горных пород применялись эквивалентные материалы /петролатум, парафин, пушечное масло, замазка, глина, пластилин, мастика и др./.

Экспериментальное воспроизведение будинажа в горных породах впервые осуществили Грингс и Хэндин.

В результате опытов в камере высокого давления были сжаты перпендикулярно к слоистости такие породы, как галит, мрамор, кварцит, доломит, и получены структуры, аналогичные природным будинажам. При давлениях 1200 - 5000 кг/см<sup>2</sup> стержни кварцита и доломита, заключенные в галит и мрамор, разбиты на отдельные блоки /будины/. Наиболее приближенные к естественным условиям эксперименты по воспроизведению будинажа на образцах горных пород были

осуществлены И.В.Лучицким и др. /1967/, которые изучили условия деформации кварцита, обсидиана, оливинита, серпентинита и мрамора. Образцы в виде таблеток располагались в нужных сочетаниях и сжимались перпендикулярно к слоистости при температуре до 250°C и давлении до 20 кбар. В результате исследований авторы пришли к выводу, что в процессе эксперимента возникают типичные структуры будинажа. При сравнительно низких всесторонних давлениях и температурах возникает будинаж отрыва, при высоких - будинаж скалывания, а при очень высоких P и T обычно упруго-деформируемая порода приобретает пластические свойства, вследствие чего начинает постепенно исчезать различие между будинами и вмещающей породой. Появляются линзообразные очковые и другие удлиненные формы блоков /будинаж пластического течения/.

Структура будинажа применительно к слоистым толщам в основном экспериментально воспроизведена, однако возможности образования будинажструктуры за счет гранитоидных пород нигде не рассматриваются. И.Х.Хамрабаевым установлено, что структуры будинажа могут возникать и в контактовых ореолах крупных интрузивных тел гранитоидов.

Структура будинажа развита в южном экзоконтакте Аксайского интрузива /спутник главного Каратюбинского плутона в Западном Узбекистане/. Здесь магма внедрялась в виде многочисленных инъекций и жил в силурийские глинистые и битуминозные известняки. Тектонические напряжения, продолжавшиеся после застывания гранодиоритов, привели к пластическим деформациям известняков с отрывом и расчленением на отдельные блоки инъектированных в них частей гранодиоритов.

Экспериментальное воспроизведение такой обстановки представляет определенный теоретический интерес и имеет прикладное значение. Эксперименты проводились при помощи пресса марки "Watson-Stillman" с усилием 1330 Т в камерах давления типа цилиндр - поршень. Образцы подготавливались по методике И.В.Лучицкого в виде таблеток, диаметр которых 60-80 мм при высоте 20-30 мм. Цилиндры изготавливались из пушечной стали, а пуансоны - из закаленных сталей ХВГ и ЗОХРСА. Образцы погружались в камеру давления обернутыми в тефлон и свинцовую фольгу, что понижало влияние трения поверхности образцов о стенки камеры. Испытания проведены при комнатной температуре. Давление гидравлической системы пресса измерялось образцовым манометром с точностью  $\pm 1$  кг/см<sup>2</sup>. Удельное давление пересчитывалось по формуле

$$P_{уд} = \frac{P_{гид} S_{пл}}{S_{п}},$$

где  $P_{уд}$  - удельное давление, создаваемое в камере давления;  
 $P_{гид}$  - давление гидравлической системы пресса;  $S_{пл}$  - площадь нагнетания основного плунжера пресса;  $S_{п}$  - площадь нагнетания пуансона /поршня/ в камере давления.

Испытывались малоизмененные биотитовые гранодиориты из главного Каратюбинского плутона: мрамор, мраморизованные известняки, известняки, кордиеритово-кварцево-слюдистые сланцы, неперетерпевшие контактового воздействия и отобранные из силурийских отложений. Эти породы из одной толщи с породами, развитыми в южном экзоконтакте Аксайского интрузива.

Испытанные породы имеют следующую характеристику. Крупнозернистый мелкопорфировый биотитовый гранодиорит /обр.859/. Массивный, светло-серый. Состав: микроклин-35%, плагиоклаз-29%, кварц-19%, биотит-15%. Размеры зерен - 3-4 мм. Редкие порфировые выделения, представленные микроклином, достигают 6-8 мм.

Мрамор /обр.4000/ белый, однородный, мономинеральный, мелкозернистый. Размеры зерен кальцита 0,5 - 0,8 мм.

Известняк мраморизованный /обр.680/, темно-серый, плотный, плитчатый, порода частично рассланцована, прослой мелкозернистого кальцита перемежаются с прослоями крупнозернистого кальцита.

Известняк мелкозернистый /обр.670/, светло-серый, массивный, сечется редкими мелкими прожилками более крупнозернистого кальцита.

Кордиеритово-кварцево-слюдистый сланец /обр.698/ состоит из мелких /0,3-0,5 мм/ зерен кварца и ориентированных по сландеватости чешуек мусковита. Зерна кордиерита сильно раздроблены, обтекаются кварцево-слюдистыми прослойками, образуя узловатую структуру. Кордиерит значительно пелитизирован.

Задачей экспериментов является изучение характера деформации слоев гранодиорита по сравнению с остальными описанными породами. Прослой известняка, заключенный между слоями мраморизованных известняков при давлении 4 кбар, рассекается поперечными трещинами отрыва. Контакты пород становятся неровными, зазубренными от вдавливания отдельных блоков гранодиорита в мраморизованные известняки.

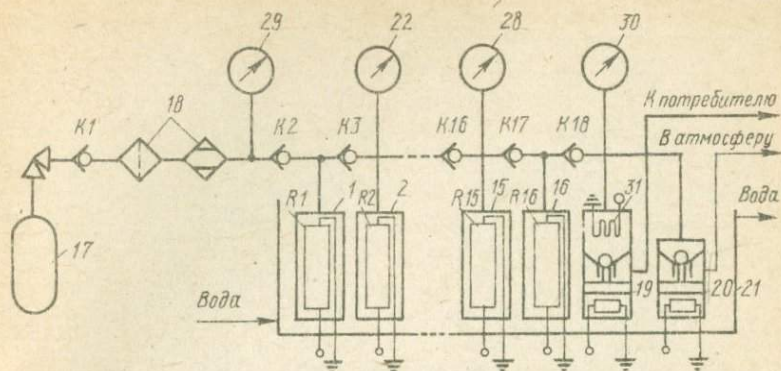
Прослой мрамора, как и гранодиорита, разбивается поперечными трещинами на отдельные блоки. В слое мрамора также возникает диа-

гональная трещина скалывания. А в верхнем более пластичном слое мраморизованного известняка /обр.680/ трещины не образовались. При увеличении давления в 2 раза /до 8 кбар/ контакт мрамора и гранодиорита оставался относительно ровным, перемещение и вдавливание отдельных блоков /будин/ гранодиорита происходило по четко выраженным трещинам отрыва. Здесь также проявилось образование диагональных трещин скалывания. При давлении 8 кбар в кордиеритово-кварцево-слюдистом сланце вдавливание будина гранодиорита значительное; при этом будина приобретает линзовидную форму и четко обтекается минералами сланца, меняющими свою ориентировку с образованием мельчайших птигмоскладок вдоль контакта будины гранодиорита. При давлении 10 кбар крупные будины гранодиорита, заключенного в мраморизованный известняк /обр.680/, расчленяются на мелкие будинки, растаскиваемые пластическим течением слоя известняка. При этом, как и в естественных условиях, каждая будинка облегается массой окружающей породы.

Таким образом, возможно образование будинахструктуры на контактах крупных интрузивных тел гранитоидов с пластически деформируемыми породами. Каждая из изученных пород отличается друг от друга по характеру деформации и в порядке уменьшения упругих и увеличения пластических свойств располагается в следующий ряд: биотитовые гранодиориты, мрамор, мраморизованные известняки, известняки, кордиеритово-кварцево-слюдистые сланцы. Так как в этом ряду биотитовые гранодиориты оказываются наиболее хрупко деформируемой породой, развитие их будин среди последующих более пластичных пород, как и для приведенной выше конкретной геологической обстановки, является закономерным.

БЕСПОРШНЕВОЙ ГАЗОВЫЙ КОМПРЕССОР  
ТЕПЛОВОГО ДЕЙСТВИЯ ДЛЯ СЖАТИЯ ГА-  
ЗОВ ДО 10000 ат БЕЗ ЗАГРЯЗНЕНИЯ  
М.Д.Бондаренко, С.С.Бокша

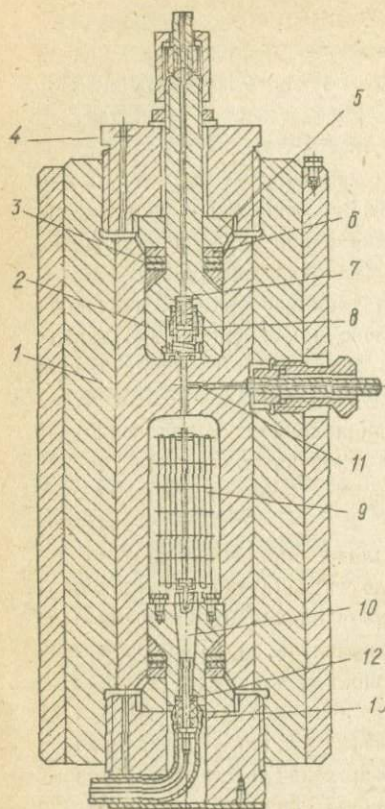
Для получения высокого газового давления применяются поршневые компрессоры. Однако в процессе компримирования они загрязняют газ смазочными маслами. На базе метода теплового сжатия созданы конструкции беспоршневых газовых компрессоров теплового действия, позволяющие сжимать газ без загрязнения.



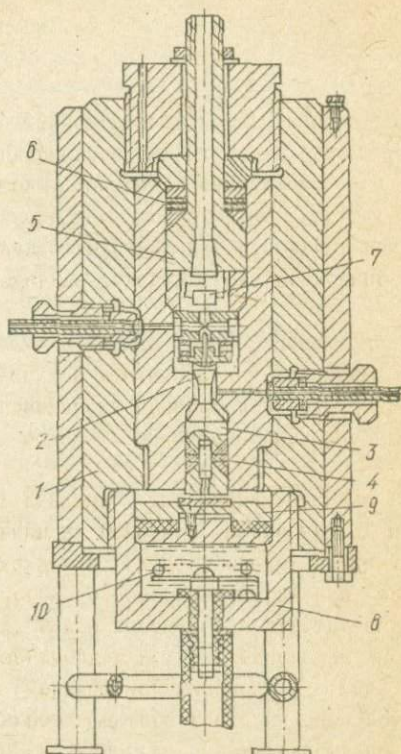
Принципиальная схема компрессора.

Нами разработан вариант шестнадцатиступенчатого беспоршневого газового компрессора для сжатия аргона и азота до 10000 ат, принципиальная схема которого показана на рис. I. Компрессор состоит из 16 последовательно соединенных капиллярными трубками цилиндров /ступеней/ I-16, которые разобщаются обратными клапанами K1-K18, пропускающими газ лишь в одном направлении. В каждом цилиндре имеется внутренний нагреватель R1-R16.

Газ, давлением  $P_0/40-150$  ат/, из баллона I7, предварительно очищенный от механических примесей и воды в блоке фильтров 18, заполненных послойно ватой, силикагелем и хлористым кальцием, заполняет рабочие цилиндры. При включении нагревательного элемента первого цилиндра, находящийся в нем газ начинает расширяться и частично переходит в последующие цилиндры, в которых охлаждается до первоначальной температуры. Таким образом, давление в последующих цилиндрах повысится. После включения нагревательного элемента первого цилиндра включается нагревательный элемент второго и т.д., пока не будут использованы все шестнадцать цилиндров. Нагреванием и охлаждением газа в последнем цилиндре заканчивается первый цикл компримирования. К моменту окончания первого цикла газ в первом цилиндре успевает полностью охладиться до температуры проточной воды и его давление станет меньше первоначального давления  $P_0$ , поэтому в первый цилиндр из баллона поступает очередная порция газа. Новым нагреванием газа в первом цилиндре начнется второй цикл термического компримирования и т.д. Таким образом, на выходе компрессора давление газа будет нарастать по опреде-



Конструкция рабочего цилиндра.



Конструкция устройства для подачи газа к потребителю.

ленному закону, стремясь в случае идеального газа к величине, определяемой из уравнения [3]

$$P_{\text{вых}} = P_0 \left( \frac{T_2}{T_0} \right)^m,$$

где  $T_0$  - начальная температура газа в цилиндрах;

$T_2$  - максимальная температура разогрева газа в цилиндрах;

$m$  - число ступеней компрессора.

Сжатый газ до требуемой величины подается через вентиль 19 теплового действия к потребителю, а через вентиль 20, в случае необходимости, стравливается в атмосферу или обратно в баллон. Все цилиндры и вентили теплового действия расположены в ванне 21 с про-

точной водой для охлаждения. При отладке компрессора, для определения кривой роста давления, в ступенях через каждые два цилиндра установлены манометры 22-28. Когда при компримировании газа обнаруживаются пики давления в цилиндрах их устраняют изменением объемов соседних цилиндров или изменением теплового режима нагревателя. Предварительный подбор объемов цилиндров и режима работы нагревателя производится термодинамическим расчетом [3], а также опытным путем. После отладки компрессора манометры можно снять и на их место поставить заглушки. Измеряется давление на входе компрессора манометром 29, на выходе - манометром 30 и манганиновым датчиком 31.

Рабочий цилиндр последних ступеней /рис.2/ состоит из трех-слойного корпуса 1, внутренний и средний слой которого выполнены из стали 45ХНМФА, к тому же внутренний слой термообработан, твердость - 38-42 Н С. Наружный слой корпуса выполнен из вязкой стали 15ХМ1Ф для предотвращения разлетания осколков в случае разрыва цилиндра. Средний слой посажен на внутренний нагарлчо с натягом 0,4-0,6 мм, а наружный слой на средний - по горячей посадке. С обеих сторон цилиндр запирается обтюраторами 2, набором прокладок 3, методом "некомпенсированной" площади. Для создания предварительного уплотнения прокладки сжимаются гайкой 4 при помощи буксы 5 и кольца 6. В верхнем обтюраторе вмонтирован фильтр 7 и обратный клапан 8, работающих на принципе мягкого упругого уплотнения, а на нижнем обтюраторе установлен нагреватель 9 с электроводом 10. Вертикальные звенья нагревателя распределены в цилиндре таким образом, что обеспечивают равномерный нагрев газа по всему рабочему объему цилиндра. Вход газа в рабочую полость цилиндра производится через верхний обтюратор и обратный клапан, а выход - через отверстие II, выполненное в перемычке корпуса для избежания концентрации напряжения в цилиндре от внутреннего давления. Обтюраторы изготовлены из термообработанной стали ШХ-15 твердостью 60-63 НRC. Для предотвращения замыкания электровода на корпус через воду выступающая часть электровода изолируется резиновой прокладкой 12 и текстолитовой втулкой 13 с выточками для одевания резинового шланга.

Давление газа в каждом цилиндре можно определить по формуле

[2]

$$P_{j+1} = \frac{R}{\frac{1}{T_2} V_j + \frac{1}{T_0} V_{j+1}} \sum_{k=j}^{j+1} G_{k,l-1} V_k$$

где  $P_{j+l,i}$  - давление газа в  $j+l$ -ом цилиндре после  $i$ -го нагревания газа в  $j$ -ом цилиндре;  $R$  - газовая постоянная;  $T_0$  - начальная температура газа в цилиндре;  $T_2$  - температура газа в цилиндре в конце разогревания;  $Z_1 = \varphi(P_{j+l,i}, T_0)$ ;  $Z_2 = \varphi(P_{j+l,i}, T_2)$  - коэффициенты сжимаемости;  $V_j$  - объем  $j$ -го цилиндра;  $V_k$  - объем  $k$ -го цилиндра;  $G_{k,i-1}$  - количество газа в  $k$ -ом цилиндре после  $i-1$ -го цикла нагревания.

Устройство для подачи газа к потребителю и стравливания в атмосферу /рис.3/ состоит из трехслойного корпуса 1, в котором смонтирован обратный клапан 2, приводящийся в движение штоком 3 с грибовым уплотнением 4. Верхняя часть корпуса закрывается обтюратором 5 с уплотнением 6, работающим на принципе "некомпенсированной" площади. Для измерения и записи давления на обтюраторе смонтирован и установлен манганиновый датчик 7.

Нижняя часть стравливающего устройства представляет собой стальной сосуд 8, заполненный дистиллированной водой и закрытый поршнем 9. В воде помещен нагреватель 10. При включении нагревателя часть воды превращается в пар, который давит на поршень 9 и через шток 3 открывает клапан 2, сжатый газ поступает к потребителю. После включения нагревателя пар конденсируется, поршень силой атмосферного давления и давления сжатого газа вместе со штоком возвращается в исходное положение. Клапан в это время опускается, прекращая подачу газа к потребителю.

Производительность шестнадцатиступенчатого компрессора при выходном рабочем давлении 10000 ат -  $0,2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{ч}$  сжатого газа. Для увеличения производительности включаются одновременно по две или четыре ступени компрессора. Работа компрессора осуществляется автоматически с отдельного пульта управления.

## Л и т е р а т у р а

1. Бокша С.С. - В кн.: Рост кристаллов, вып.Ш. Изд-во АН СССР, М., 1961.
2. Бокша С.С. - Химическое и нефтяное машиностроение, 1968, № 10.
3. Бокша С.С., Бондаренко М.Д. - В кн.: Теплофизика и теплотехника, вып.19. "Наукова думка", К., 1971.

## СТУПЕНЧАТОЕ СЖАТИЕ ГАЗОВ

М.Д.Бондаренко

Получение высоких газовых давлений связано с трудностями из-за большой сжимаемости и исключительно низкой вязкости газа. В твердой фазе уже достигнуты статистические давления до 2 Мбар [1], давления же в газовой фазе не превышают 30 кбар [2,3].

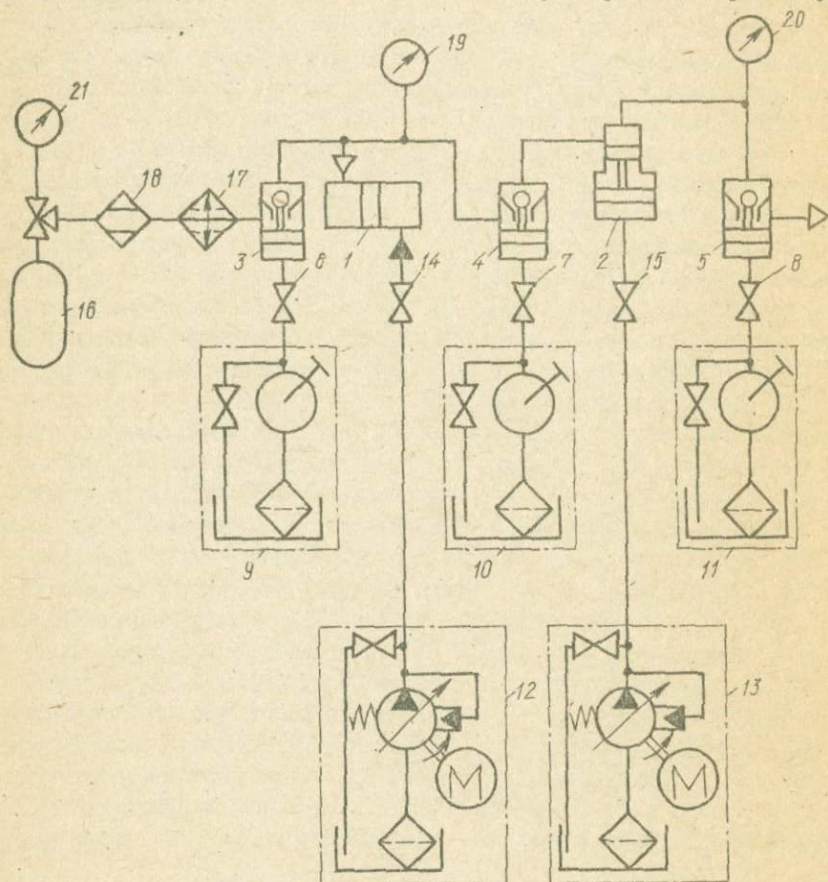
Для исследования веществ в газовой среде необходимо создать новые надежные широкоуниверсальные источники газового давления.

Широко распространенные [4,6] поршневые компрессоры в процессе компримирования загрязняют газ смазочными маслами в виде тумана, мелких капелек и даже в растворенном состоянии, так как растворимость смазочных масел при высоких давлениях очень велика. Методы очистки газа от масла при высоких давлениях, например поглощение масла адсорбентом или охлаждение до температуры, при которой оно конденсируется, малоэффективны и дорогие. Во многих же, случаях при высоких давлениях газов, таких, как излучение спектров, химических реакций, синтез вещества в газовой фазе и др., загрязнение маслом отрицательно влияет на результаты исследования.

Преимущества беспоршневых газовых компрессоров теплового действия [7,8] следующие: в процессе компримирования газ не загрязняется, отсутствие подвижных частей упрощает технологию изготовления и не требует отдельных фундаментов, работа компрессора легко автоматизируется и др., этими компрессорами опасно сжимать гелий и водород из-за возможного взрыва газов при высокой температуре, к тому же не используется предварительно сжатый газ до нескольких тысяч атмосфер, находящийся в ступенях компрессора. К недостаткам тепловых, а также поршневых компрессоров относится невозможность ступенчатого сброса давления в обратном порядке: от последнего цилиндра к первому. Плавно же сжать газ с 10000 ат и выше трудно.

Наиболее удобным способом сжатия газов в лабораторных условиях является ступенчатое сжатие газов. Газ сначала сжимается в устройствах для предварительного сжатия газов до 2-3 кбар, дожимаясь в мультипликаторе до 10 кбар и выше [9-14].

Разработана установка для сжатия газов до 15 кбар при комнатной температуре без загрязнения, принципиальная схема, которой показана на рисунке. Установка состоит из двух ступеней: первой ступени



Установка для сжатия газов до 15 кбар.

пени I, представляющей собой сосуд с эластичным разделителем для предварительного сжатия газа до 3 кбар, и второй дожимающей ступени 2, представляющей собой многоходовой мультипликатор для сжатия газов до 15 кбар. Напуск газа в первую и вторую ступени, а

также подача сжатого газа к потребителю производится через управляемые клапаны 3-5. Управление клапанами производится с отдельного пульта управления вентилями 6-8 от ручных насосов 9-II /управление можно автоматизировать при помощи золотниковых переключателей/. Давление в первой ступени с одной стороны эластичного разделителя и под большим поршнем мультипликатора создается насосами 12-13 с регулируемой производительностью [15] и управляется вентилями 14-15. Газ из баллона 16, предварительно очистившись в фильтрах 17-18, сжимается до 3 кбар в первой ступени и дожимается во второй до заданной величины. Измерение давления производится манометрами 19-21, а также манганиновым манометром на выходе установки. Установка предназначена для сжатия гелия, аргона, азота и других газов. При исполнении разделителя, мультипликатора и клапанов из материалов, стойких к агрессивным средам, на установке можно сжимать углекислый газ и другие агрессивные газы, а также жидкости. Производительность установки 0,15 - 0,2 л/ч сжатого газа до 15 кбар.

Разрабатывается устройство для дожатия газа до 30 кбар, которое является и рабочей высокотемпературной камерой. Газ давлением 5-10 кбар закачивается в устройство от отдельного источника давления через отсекабель, после чего дожимается до 30 кбар усилием 500-тонного пресса.

По-видимому, рассмотренный ступенчатый метод сжатия газов в лабораторных условиях является наиболее рациональным. Газ в процессе компримирования в разработанных ступенях не загрязняется. Потребляемая мощность при производительности 0,15 - 0,2 л/ч сжатого газа до 15 кбар не превышает 3 квт. Весь процесс сжатия газа управляется с отдельного пульта.

## Л и т е р а т у р а

1. Kawai N., Mochizuki S., Fujita H. - Phys. Letters, 1971, 34A, N2.
2. Бокша С.С., Шаховский Г.П. - ПТЭ, 1958, № 3.
3. Висъневский Р. - Приборы для научных исследований, 1970, № 3.
4. Корндорф Б.А. Техника высоких давлений в химии. Госхимиздат, 1952.

5. Tongue H. The design and construction of High Pressure Plant. London, 1934.
6. Верещагин Л.Ф., Иванов В.Е. - ПТЭ, 1957, № 4.
7. Бокша С.С. - Химическое и нефтяное машиностроение, 1958, № 10.
8. Бокша С.С. - ПТЭ, 1967, № 5.
9. Yoder H.S. - Jr. Trans. Amer. Geophys. Union, 1950, 31, №6.
10. Langer D. and Warschauer D.M. - Rev. Sci. Instr., 1961, 39, №1.
11. Кац Г.С., Рябчиков И.Д. - Изв.АН СССР, серия геол., 1968, № 5.
12. Kennedy G.C. - Adv. Geophys., 1961, 7.
13. Хитаров Н.И., Лебедев Е.Б., Кадик А.А. - Геохимия, 1963, № 10.
14. Циклис Д.С., Поляков Е.В. - ДАН СССР, 1967, 176, № 2.
15. Миринский Д.С., Шурин., Тонкова Э.А. - В кн.: Работы по физике твердого тела, вып. I. "Наука" СО АН СССР, Новосибирск, 1967.

## СОДЕРЖАНИЕ

### Геохимия, радиохимия и рудообразование

Г.Н.Бондаренко, Н.Н.Ковалюх, И.Ф.Доронин. Изотопное исследование гидрологии Черного моря .....	3
И.Ф.Доронин, Г.Н.Бондаренко, Н.Н.Ковалюх. Изотопные исследования вод в районе Лионского залива.....	6
Г.Н.Бондаренко, Т.И.Коромысличенко, Н.Н.Ковалюх. Космическое вещество в ледниковых взвесах .....	9
В.Л.Бочаров, В.Н.Левин. Геохимические ассоциации элементов ультраосновных пород и их металлогеническое значение.....	13
В.А.Зинченко, В.П.Иваницкий. О рудолокализирующей роли двухвалентного железа натриевых метасоматитов при формировании связанных с ними рудопроявлений урана.....	16
Н.С.Стеценко, М.Е.Стеценко. Медь, никель и кобальт в траппах Норильского рудного узла .....	22
В.И.Бейгуленко. Оловорудные формации Яно-Борулахского междуречья и основные закономерности размещения оруденения .....	27
Н.К.Ширинбеков, А.А.Юшин, В.А.Семка. Золото-сульфидная минерализация пород верхней свиты Криворожской серии ..	29
И.М.Лесная, В.П.Куц. Элементы-примеси в биотитах из метаморфических пород Западной части Украинского щита...	32
Ю.А.Кузнецов, С.В.Кузнецова, А.И.Резников. Некоторые вопросы рудоносности Бобриковского рудопроявления в Нагольном краже /Донбасс/ .....	36
В.В.Скворцов. Двойственная природа информативности геохимических признаков при геологическом прогнозировании..	39
Д.И.Юрьев, Э.Г.Маловичко, В.М.Скобелев. Металлоносность эффузивных пород района р.Собь .....	41

### Кристаллохимия и минералогия

В.П.Иваницкий, М.Е.Стеценко. Эффект Мессбауэра на ядрах $F^{37}$ в природных сульфидах - пентландите и халькопирите и их термо-э.д.с.....	44
---	----

А.С.Литовченко, С.П.Сулейманов. Химический сдвиг ЯМР $F^{19}$ в искусственном фторфлогопите.....	48
В.В.Мазыкин. Исследование изоморфизма меди в адамине $Zn_2(OH)AsO_4$ методом ЭПР.....	51
Г.В.Морозов, В.В.Кусеев. Термолюминесценция и окраска дымчатого кварца.....	52
А.И.Серебренников, В.Г.Максимчук. Влияние электродиффузии переходных элементов на люминесцентные свойства кварца.....	54
А.И.Серебренников. Термовывечивание кварца, подвергнутого электролизу на воздухе и в вакууме.....	56
В.К.Куделя. Фотоэлектрические свойства галенитов некоторых месторождений.....	58
Г.В.Кузнецов, В.В.Мазыкин. Исследование электронно-дырочных центров в сульфате кальция, активированном редкоземельными элементами.....	62
Б.М.Мицук. Механизм образования кварца в гидротермальных условиях.....	65
В.А.Курелин. Влияние примеси Са, Мп, Со и Ni на условия равновесия гиперстена с оливином и кварцем.....	67
Б.М.Мицук. Некоторые особенности старения кремнезема при гидротермальной обработке.....	71
В.А.Курелин. Термодинамическое исследование устойчивости пироксенов $FeSiO_3$ , $CoSiO_3$ и $NiSiO_3$ .....	72
С.А.Свердлова. К методике расчета параметров элементарной ячейки природных калишпатов.....	76
Д.П.Ишняязов, М.Мирахмедов. К минералогии Ходжайканского месторождения калийных и каменной солей /юго-западные отроги Гиссара/.....	80
Н.К.Крамаренко. О генезисе иризирующих двухфазных фенокристаллов лабрадора в габброидах Волини.....	83
Ю.А.Кузнецов, Д.В.Гуревич, Ж.В.Кулик, Я.В.Савиченко. К характеристике физико-химических условий минералообразования рудных месторождений Нагольного Кряжа.....	87

### Петрография, петрология и литология

В.В.Рябokonь, Г.С.Безверхний. Петрографические и петрохимические особенности собитов.....	91
В.М.Венидиктов. О происхождении кальцифиров /на примере Приднестровья/.....	94
В.М.Сидоров. Формулировка задачи видовой классификации изверженных пород.....	98
О.М.Струева. Геологическое строение восточного крыла Верховцевской синклинали в районе западного контакта Варваровского аподунитового массива.....	102
М.И.Хворов. К петрологии гранитов рапакиви Коростенского плутона.....	106

В.С.Чесноков. Некоторые минералого-петрографические признаки расслоенности в Смородинском интрузиве /КМА/..	110
В.М.Сидоров. Оценка параметров классификационных границ в видовой классификации изверженных пород .....	112
М.И.Хвороч. Некоторые особенности становления щелочных метасоматитов Коростенского плутона .....	116
А.А.Ярошевский. Зонное плавление: физико-химическая модель и геологические следствия .....	118
С.И.Рыбалко, А.Н.Годованный. К литологии современных донных отложений участка "Крымское Приморье".....	119
В.И.Маничев. Петрографические особенности палеогенового флиша Ужок-Дуклянской зоны Украинских Карпат.....	122
Б.Г.Еськов. Литолого-минералогические особенности аллювия р.Орели .....	123
С.И.Рыбалко, А.Н.Годованный, Э.Г.Маловичко. Вещественный состав донных отложений участка Близние Камыши .....	126
Л.Б.Зайцеве. Петрография палеоген-неогеновых углей Днепровско-Донецкой владимы .....	129
Н.Г.Цабадзе. Анальцит осадочного происхождения в верхнеюрской пестроцветной свите Кутаисского района .....	131
А.М.Снежко. Остатки микрофоссилий из отложений Криворожской серии .....	132
Т.П.Хомяк. О возрасте амфиболов центральной части Украинского щита.....	134
А.Г.Дубовский. К вопросу о связи пегматитов и метасоматитов со становлением гранитоидных массивов.....	140
Э.Г.Маловичко. Закономерности в распределении ступеней метаморфизма пород Верховцевского рудного района.....	142

#### Методы исследований

Н.С.Стеценко. Локальное термоэлектрическое зондирование сульфидных минералов .....	147
Г.В.Кузнецов. Методы оценки спектрального состава кривых термовисвечивания .....	149
Ф.И.Березовский. Определение микроколичеств свинца в карбонатных породах.....	153
Ф.И.Березовский, О.И.Запара. Волнометрический метод определения карбонатного углерода в горных породах.	157
А.И.Самчук. Экстракционно-полярографическое определение меди и индия в рудах .....	160
Н.С.Стеценко. Термоэлектрический метод фазового анализа природных пирротитов.....	162
А.И.Самчук, А.Г.Котько. Амперометрическое определение титана, циркония и графита .....	165
А.К.Руденко, Ю.Г.Здесенко, А.А.Самодед. Автоматизированная система нейтронно-активационного анализа геологических образцов.....	168

В.Ф.Индутный, Ю.В.Третьяченко. К вопросу изучения плотности влагонасыщенных гранулярных пород при различных эффективных нагрузках.....	171
В.Ф.Индутный, А.Ф.Шевченко. Скорости продольных волн при высоких всесторонних давлениях в эффузивных породах Днепровско-Донецкой впадины.....	174
В.М.Сидоров, В.Е.Тепикин. Идентификация геологических объектов.....	179
В.М.Сидоров, Б.А.Батиевский. Алгоритмы идентификации геологических объектов.....	182
Л.А.Лось, Ю.Н.Назаров, В.Е.Тепикин. Организация ввода информации в ЭВМ от рентгеновских установок типа ДРОН-1 и УРС-50ИМ.....	187
В.М.Сидоров. Уточнение статистических характеристик объектов с целью их идентификации.....	192
Л.А.Лось, Ю.Н.Назаров, В.Е.Тепикин. Ввод в ЭВМ информации от инфракрасного спектрометра ИК-10 в ИГФМ АН УССР.....	195
Г.В.Морозов. Определение источников сноса кварцевого материала осадочных пород термолуминесцентным методом.....	198
В.И.Огородников. О возможности применения метода Р.Пассега для восстановления гидродинамических условий образования морских терригенных отложений.....	200
А.М.Мусаев. Экспериментальное воспроизведение структуры будинажа.....	201
М.Д.Бондаренко, С.С.Бокша. Беспоршневой газовый компрессор теплового действия для сжатия газов до 10000 ат без загрязнения.....	204
М.Д.Бондаренко. Ступенчатое сжатие газов.....	209

ВОПРОСЫ ГЕОХИМИИ, МИНЕРАЛОГИИ,  
ПЕТРОЛОГИИ И РУДООБРАЗОВАНИЯ

Печатается по постановлению ученого совета  
Института геохимии и физики минералов АН УССР

Редактор Т.В.Кацовенко. Художественный редактор Н.И.Возный.  
Технический редактор Р.Э.Хазирова. Корректор Л.С.Опенько

БФ 00560. Зак. № 1025. Изд. № 4931. Тираж 500. Формат 60x84 1/16.  
Печ. физ. л. 13,5. Уч.-изд. л. 12,61. Усл.-печ. л. 12,78.  
Подписано в печать 16.XI 1973 г. Цена 77 коп.

Издательство "Наукова думка". Киев, Репина, 3.  
Киевская типография научной книги Республиканского производственного объединения "Полиграфкинига" Госкомиздата УССР.  
Киев, Репина, 4.

77 коп.

887

« НАУКОВА ДУМКА »