СИНТЕЗ МИНЕРАЛОВ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

ГЕОЛОГИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПЬЕЗООПТИЧЕСКОГО И КАМНЕСАМОЦВЕТНОГО СЫРЬЯ

Министерство природных ресурсов РФ
Всероссийский научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья

Труды Том XVI

СИНТЕЗ МИНЕРАЛОВ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

ГЕОЛОГИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПЬЕЗООПТИЧЕСКОГО И КАМНЕСАМОЦВЕТНОГО СЫРЬЯ

Александров
2000

Редакционная коллегия:

Б.А. Дороговин, академик МАНПО (отв. редактор),
Е. В. Полянский, академик МАНПО, чл.-корр. РАЕН (зам. отв. редактора),
Ю.А. Белякова (отв. секретарь),
А. Б. Дубовский, В. А. Лаптев, А. А. Марьин,
С. А. Смирнова, Ю. А. Шатнов,
П. П. Шванский, Е. Г. Яроцкая

УДК 549.0:552.113

АВТОКЛАВНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ БЕРИЛЛА И ЕГО РАЗНОВИДНОСТЕЙ.

Д.В. Переверзев, В.И. Лютин, Л.М. Штеренлихт

Разработана конструкция автоклава объемом 0,5 литра для выращивания кристаллов в гидротермальных условиях при повышенных температурах. Применение сменной футеровки позволяет проводить опыты в агрессивных средах.

Выращивание кристаллов группы берилла в гидротермальных условиях осуществляется при высоких температурах (до 650–700 °С) [1–3]. Это предъявляет серьезные требования к надежности работы автоклавного оборудования. Так применяемые при изготовлении автоклавов, работающих при температурах не выше 500 °С, высокопробные низко– и среднелегированные стали не могут работать при более высоких температурах из–за изменений механических свойств. Кроме того, при повышенных параметрах значительно увеличивается коррозионная активность гидротермальных растворов. По этим причинам для создания высокотемпературного автоклавного оборудования не удается применить технические решения, хорошо себя зарекомендовавшие в автоклавном оборудовании для синтеза кристаллов «кварцевой группы».

Известные по литературным данным конструкции высокотемпературных автоклавов имели весьма маленькие внутренние размеры и ограниченный ресурс эксплуатации, что также не позволяло рекомендовать их для использования в качестве типовых лабораторных установок.

Одним из существенных этапов создания установки для ростовых исследований при высоких температурах является выбор материалов для автоклавов. Основными критериями выбора являлись:

– оптимальное сочетание служебных механических характеристик (как длительных, так и кратковременных прочностных и пластических свойств при комнатной и рабочих температурах);

– промышленный выпуск материала необходимых размеров;

– высокие жаростойкие свойства;

– относительно низкая стоимость материала.

С учетом этих требований дальнейший выбор осуществлялся из жаропрочных сплавов на никелевой основе. В качестве основных характеристик были приняты:

– ударная вязкость при 20 и 700 °С не менее 5 кгс·м/см,

– относительное удлинение при разрыве при 20 и 700 °С не менее 10 %,

– длительная прочность при 700 °С на базе 10000 часов не менее 30 кгс/мм,

– технологичность сплава, обеспечивающая изготовление из него поковок диаметром до 400 мм и его механическую обработку.

Было установлено, что наиболее оптимальное сочетание механических, технологических и технико–экономических характеристик у сплава ЭИ698 (ХН73МБТЮ). Именно этот сплав был выбран для создания высокотемпературных исследовательских автоклавов. С целью получения оптимального сочетания кратковременных и длительных механических характеристик проведено изучение влияния различных режимов термической обработки на свойства сплава. Был отработан следующий режим обработки сплава ЭИ698:

– закалка с температуры 1100 °С с выдержкой в печи 8 часов и охлаждение на воздухе,

– первое старение при температуре 1000 °С с выдержкой в печи в течение 1 часа и охлаждение на воздухе,

– второе старение при температуре 775 °С с выдержкой в печи в течение 16 часов и последующим охлаждением на воздухе.

Было установлено, что после выбранного режима термической обработки немного возрастают кратковременные прочностные показатели (предел прочности при разрыве образца и условный предел текучести), пластичность материала (остаточное относительное удлинение образца и относительное сужение площади поперечного

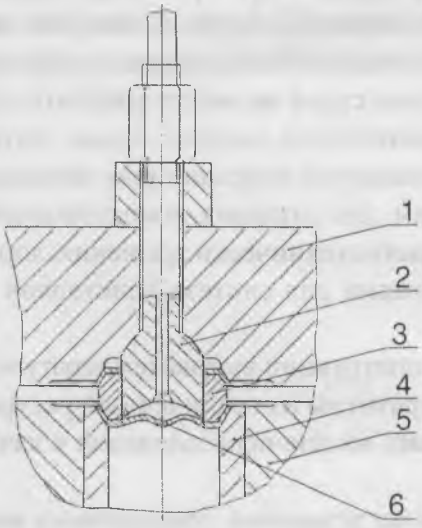


Рис. 1. Затворный узел автоклава емкостью 0,5 л. *1 – крышка, 2 – вытяжка, 3 – обтюратор, 4 – футеровка, 5 – корпус, 6 – мембрана.*

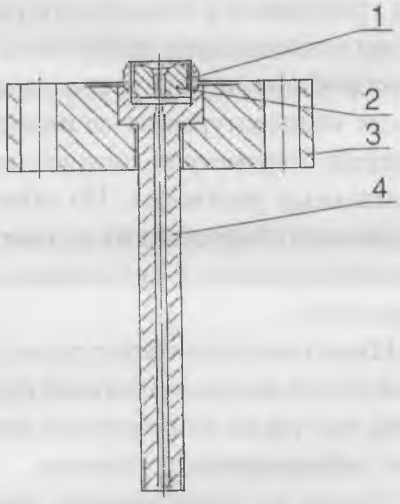


Рис. 2. Модернизированный затворный узел. *1 – обтюратор, 2 – вставка, 3 – крышка, 4 – вытяжка.*

сечения при разрыве) практически не изменяется, а показатель длительной прочности возрастает в два раза. В результате была создана типовая высокотемпературная установка с рабочим объемом 0,5 л [4].

Первые серии экспериментов по выращиванию берилла на высокотемпературных автоклавах показали, что конструкция автоклава позволяет создавать в рабочем объеме необходимые термобарические параметры и поддерживать их в течение длительного времени. Однако при этом часто происходила разгерметизация автоклавов в затворный узел. Была предпринята модернизация затворного узла, направленная на

повышение герметичности затвора. На рис. 1 и 2 показаны конструкции исходного и модернизированного затворных узлов. Повышение герметизации достигается за счет уменьшения количества уплотнительных поверхностей (в модернизированном затворе отсутствует уплотнение между вытяжкой и крышкой), а также за счет того, что материал модернизированной вытяжки имеет больший коэффициент линейного расширения, чем материал остальных деталей автоклава.

Для зашиты автоклава от коррозионного воздействия растворов в автоклав вставлялась футеровка, изготовленная из коррозионно–стойкого материала (например, в большинстве опытов она изготавливалась из стали 12Х18Н10Т). При выращивании берилла, особенно на первых этапах поисковых работ, иногда происходила разгерметизация футеровок. Основной причиной этого были допущенные нарушения при их изготовлении, которые приводили к недопустимому уменьшению толщины стенки футеровки. Следует отметить, что конструкция автоклава предусматривает сравни-

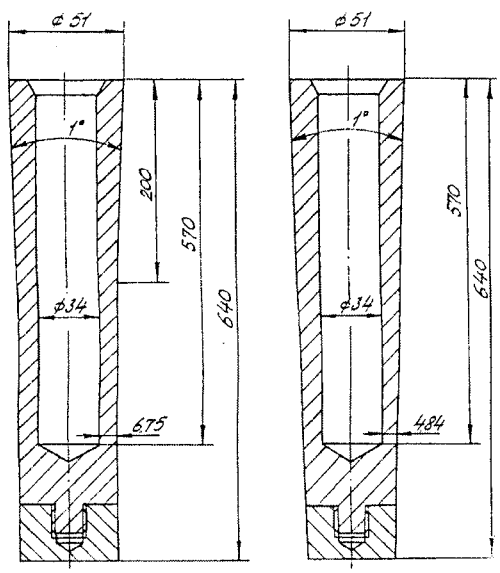


Рис. 3. Футеровка автоклава емкостью 0,5 л. *а) модернизированная, б) коническая*

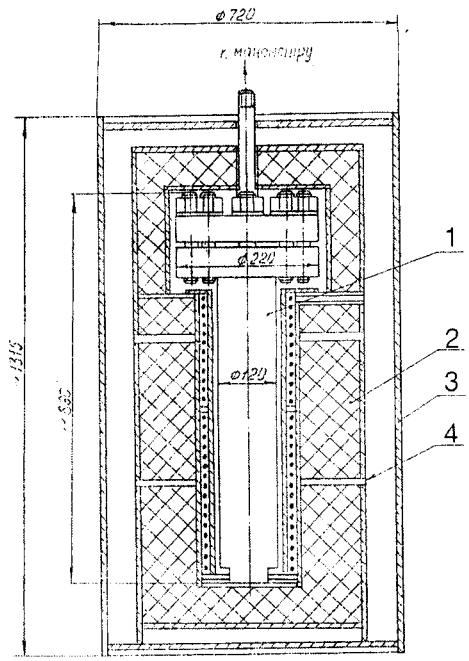


Рис. 4. Высокотемпературная автоклавная установка емкостью 1 л. *1 – автоклав; 2 – камера нагревательная; 3 – кабина защитная; 4 – термопарный ввод*

тельно несложную замену футеровок. Однако вначале, когда футеровка изготавливалась с цилиндрической внешней поверхностью, извлечение ее из автоклава было весьма сложной проблемой, поскольку в процессе экспериментов вследствие высокого давления футеровка плотно прижималась к автоклаву и с большими усилиями выдавливалась из него. Были разработаны и изготовлены конструкции футеровок с конической внешней поверхностью, которые существенно упростили процесс замены футеровок (рис. 3). Лучшие же результаты были достигнуты на модернизированной (комбинированной) футеровке (рис. 3, а), поскольку сохраняя преимущества конической футеровки, она предъявляет менее жесткие требования к точности изготовления. Отметим, что изготовление футеровок из материала, имеющего коэффициент линейного расширения больший, чем остальных деталей автоклава, включая кре-

пежные элементы, обеспечивает дополнительную герметизацию затвора при разогреве автоклава.

Длительный опыт эксплуатации автоклава свидетельствует о надежной работе высокотемпературных автоклавов разработанной конструкции.

Успешное проведение опытов по перекристаллизации берилла в автоклаве емкостью 0,5 л позволило спроектировать и изготовить высокотемпературную установку емкостью 1 литр, при создании которой были применены все хорошо себя зарекомендовавшие конструкторские решения (рис.4). Увеличение размеров реактора позволяет повысить стабильность термобарических параметров в процессе выращивания и делает более надежным их контроль.

Список литературы

1. *Van Valkenburg A., Weir C.E.* Beryl studies BeO, Al_2O_3, $6SiO_2$ // Bull. Geol. Soc. America. 1957. p 68.
2. *Беус А.А., Диков Ю.П.* Геохимия бериллия в процессах эндогенного минералообразования. М.: Недра, 1967, с 101.
3. *Годовиков А.А., Букин Г.В. и др.* Разработка методов синтеза минералов, важных для народного хозяйства // Геология и геофизика, 1982, №12, с 42.
4. *Переверзев Д.В., Штеренлихт Л.М., Лютин В.И.* Аппаратура для выращивания кристаллов из высокотемпературных растворов. В трудах III Международной конференции «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение».

Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья

УДК 548.5.;549.621.9

ВЫРАЩИВАНИЕ ИСКУССТВЕННЫХ АНАЛОГОВ ПРИРОДНЫХ ГРАНАТОВ

Л.И. Казакова

В работе приводятся результаты работ по выращиванию разноокрашенных монокристаллов иттрий–алюминиевого граната, способных имитировать по цвету природные разновидности гранатов альмандинового и аидрадитового рядов. Анализируются механизмы окраски искусственных кристаллов по аналогии с природными образцами.

Искусственный разноокрашенный иттрий–алюминиевый гранат (ИАГ) является прекрасным ювелирным материалом, поскольку может полностью имитировать по цвету природные кристаллы граната как альмандинового, так и андрадитового рядов. Полученные кристаллы имеют различную степень интенсивности окраски и отличаются многообразием оттенков.

Методика эксперимента

Монокристаллы ИАГ выращивались в вакууме (не хуже 10^{-2} Па) методом горизонтальной направленной кристаллизации. Использовались оксиды иттрия и редкоземельных элементов марки М и оксид алюминия – ЧДА. Температурные условия в ростовой камере и скорости движения фронта кристаллизации (4–8 мм/ч) варьировались в зависимости от типа и концентрации легирующей примеси, вводимой в расплав.

Изучение спектров оптического пропускания проводилось на спектрофотометре «Specord M40» в спектральном интервале 50000–11000 $см^{-1}$.

Результаты и обсуждение

1. Аналоги гранатов альмандинового ряда

По Г. Смиту [1], природный гранат может служить отличным примером той легкости, с какой некоторые элементы замещают друг друга без каких–либо нарушений кристаллической структуры. Альмандиновый ряд гранатов можно представить общей формулой $(Mg,Fe,Mn)_3Al_2(SiO_4)_3$. Основными легирующими примесями являются железо, марганец, хром, титан. Существуют непрерывные ряды твердых растворов между пиропом, альмандином и спессартином при постепенном замещении магния железом.

В чистом виде гранат $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$ является бесцветным минералом, однако благодаря примеси закисного железа он приобретает красный цвет пиропа, с увеличением концентрации железа цвет становится малиновым альмандиновым. Спессартин содержит еще и марганец. Во всех образцах спессартинов часть магния замещена двухвалентным железом, а часть алюминия – трехвалентным железом. Цвет может быть от коричнево–красного до желтого.

Большому разнообразию оттенков цвета природных гранатов способствует бла-

гоприятное сочетание кристаллохимических факторов: кубическая кристаллическая структура, размеры и валентное состояние ионов в матрице. Здесь наблюдается существование достаточно крупных для данной структуры ионов Al^{3+} в октаэдрическом окружении кислородных ионов с относительно мелкими четырехвалентными ионами кремния в тетраэдрическом окружении и двухвалентного магния–марганца в додекаэдрических положениях. Более крупным по сравнению с алюминием ионам железа для поддержания равновесия в системе предпочтительнее вхождение в данных составах в додекаэдрические позиции структуры граната в двухвалентном состоянии Fe^{2+} ($Mg^{2+} \rightarrow Fe^{2+}$), частично оставаясь ионами Fe^{3+} ($Al^{3+} \rightarrow Fe^{3+}$) в октаэдрическом кислородном окружении. Химический состав, валентное состояние ионов матрицы и структура способствуют большому разнообразию цвета природных гранатов серии пиральспита.

Кристаллы ИАГ бесцветны. Крупные ионы иттрия (1,02 Å) в додекаэдрическом и алюминия (0,39 Å) в тетраэдрическом окружении кислородных ионов здесь реализуются в сочетании с достаточно мелкими для октаэдрических положений ИАГ ионов алюминия [11]. Механизм окрашивания кристаллов ИАГ в красный цвет может быть аналогичен природным гранатам: вводимая примесь–хромофор должна распределяться в решетке ИАГ, по крайней мере, по двум положениям структуры и находиться в нескольких валентных состояниях.

Самыми удобными элементами для легирования кристаллов ИАГ с этой целью являются элементы четвертой группы: титан, цирконий и гафний. Титан – элемент, придающий кристаллам ИАГ коричневый оттенок, поэтому сам по себе он не может служить основной легирующей примесью. Однако при вхождении в кристаллы ИАГ он замещает ионы алюминия в октаэдре и расширяет кристаллическую решетку.

Ионы циркония, вводимые в матрицу ИАГ, окрашивают ее в красный цвет [2]. Согласно данным [3], цирконий замещает ионы иттрия в додекаэдрических позициях, восстанавливаясь до трехвалентного состояния. Наряду с этим в кристаллах содержится цирконий и в четырехвалентном состоянии. Концентрация ионов Zr^{3+} в кристалле зависит от скорости выращивания и охлаждения кристалла, а также от состояния атмосферы в кристаллизационной камере. Рассчитанный коэффициент распределения ионов Zr^{3+} в решетке ИАГ g=0,5 вероятно применим при использовании сильно восстановительных условий в процессе выращивания. Авторы использовали атмосферу: смесь аргон–водород.

Прекрасной восстановительной средой для выращивания цирконий–содержащих гранатов является также вакуум. В зависимости от концентрации вводимой примеси возможно получение кристаллов от светло–красной до темной коричнево–красной окраски. Распределение окраски вдоль кристалла как по высоте, так по длине очень неравномерное, обычно густота усиливается к концу кристалла. Большие концентрации оксида циркония в расплаве (до 1 масс. %) усиливают густоту окраски, но приводят к появлению в конце кристалла посторонней фазы. Кроме того, в изделиях кристаллы не показывают разнообразия красных оттенков. Для получения интенсивной окраски требуется введение достаточно высоких концентраций циркония в расплав ИАГ, что часто ведет к потере прозрачности и появлению дефектов в кристалле, а в дальнейшем – к образованию трещин. Поэтому необходимо было найти элементы, которые, влияя на структуру ИАГ, способствовали бы лучшему вхождению ионов циркония, усилению густоты, равномерности окраски и улучшению качества кристалла. Как и в случае природных кристаллов граната здесь нужен элемент, имеющий больший радиус иона и свободно замещающий ионы алюминия в октаэдре.

Таким элементом, и пожалуй, самым подходящим изовалентным заменителем

алюминия в октаэдре ИАГ может быть скандий (0,75 Е). Ионы скандия при вхождении в кристаллы ИАГ преимущественно занимают октаэдрические позиции и лишь частично замещают ионы иттрия в додекаэдрических положениях. Ионы иттрия могут также находиться в октаэдрических местах (1–2 %), чем объясняется увеличение параметра элементарной ячейки по мере роста кристалла. При плавлении оксид алюминия постепенно испаряется с поверхности расплава вследствие термической диссоциации. В кристаллах ИАГ, легированных ионами скандия, такая закономерность сохраняется. Очевидно, что в процессе выращивания указанных кристаллов осуществляется перераспределение ионов иттрия и скандия по различным позициям структуры граната. Однако, исходя из того, что параметр элементарной ячейки увеличивается при введении ионов скандия, основная их часть расширяет решетку, находясь в октаэдрических положениях структуры (рис.1,а).

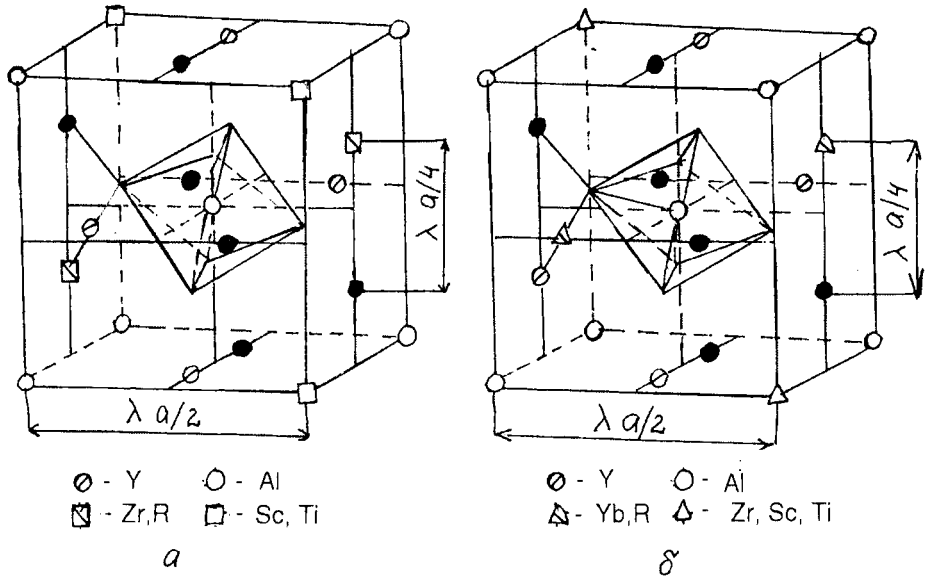


Рис. 1. Схематическое изображение структуры кристаллов ИАГ [11]; а) имитирующих по цвету пироп, альмандин, спессартин. Позиции Y статистически занимают Zr и R. Позиции Al статистически занимают Sc, Ti. λ – коэффициент расширения элементарной ячейки (а), λ=1.0085; б) имитирующих по цвету гроссуляр, уваровит, демантоид. Позиции Y статистически занимают Yb, R. Позиции Al статистически занимают статистически занимают Zr, Sc, Ti. λ=0,998.

Исследования показали, что введение в расплав ионов скандия усиливает густоту и равномерность окраски цирконий–содержащих ИАГ, что существенно улучшает их качество [4]. Однородность и густота окраски выращенных кристаллов контролировались по спектрам оптического пропускания. Во всех образцах наблюдалась широкая полоса поглощения с максимумом 20500 $см^{-1}$ (рис.2, кривая 1). Для оценки однородности окраски по высоте и длине кристалла измерялась интенсивность указанной полосы вдоль и поперек пластины, вырезанной вдоль оси роста через 0,5 и 1 см, соответственно. Установлено, что оптическая плотность кристалла ИАГ:Zr с введением ионов скандия увеличивается в 2 раза, а однородность окраски – в 10–15 раз.

Для получения кристаллов с ярко–красной окраской, имитирующих пироп, достаточно введение небольших количеств диоксида циркония. Добавление скандия в

расплав вплоть до полного замещения ионов алюминия в октаэдрической координации приводит к усилению густоты и равномерности распределения окраски по кристаллу. Для получения кристаллов с кроваво–красной или малиновой альмандиновой окраской необходимо лишь увеличить концентрацию диоксида циркония. Окраска кристаллов и выход кондиционного продукта существенно зависят также от глубины вакуума в кристаллизационной камере, от скорости выращивания, термических условий кристаллизации и охлаждения кристалла.

Таким образом, как и в природных гранатах, в ИАГ красный цвет кристаллов связан с наличием элемента–хромофора, существующего в двух валентных состояниях, входящего как в додекаэдрические, так и в октаэдрические положения структуры (Fe^{2+}, Fe^{3+}, Zr^{3+}, Zr^{4+}), соответственно.

Положительной особенностью матрицы ИАГ является широкая возможность для замещения элементов в додекаэдрическом кислородном окружении. Существуют непрерывные ряды твердых растворов замещения между иттрием и всеми редкозе-

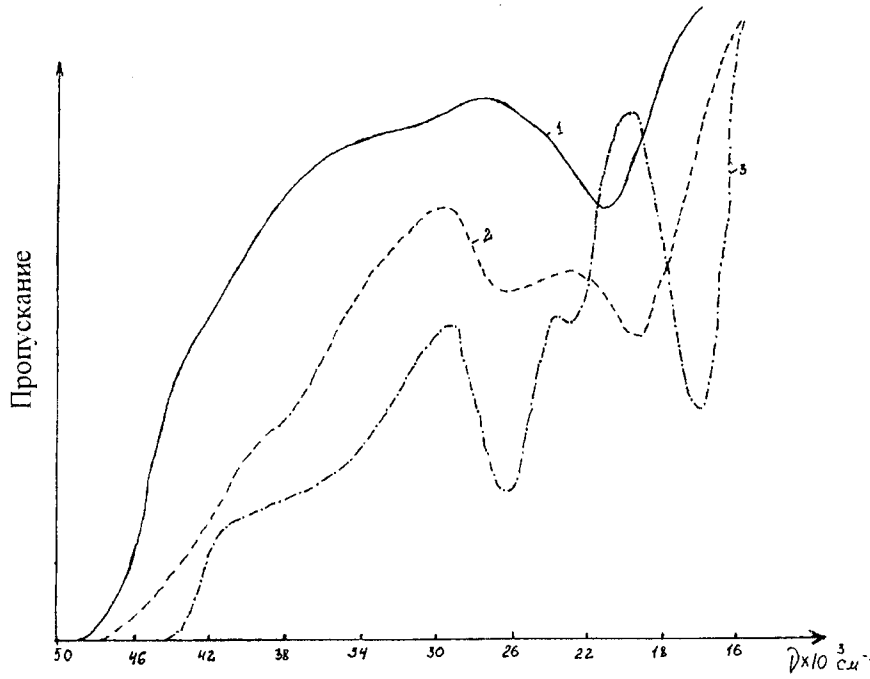


Рис. 2. Спектры оптического поглощения монокристаллов ИАГ: 1 – красного цвета, фиолетово–красного цвета, 3 – зеленого цвета.

мельными элементами, стоящими правее гадолиния в Периодической системе элементов. Элементы левее гадолиния также легко замещают ионы иттрия, но в определенных концентрациях в соответствии с их коэффициентами распределения в ИАГ. Некоторые элементы, входя в решетку ИАГ, окрашивают кристаллы в различные цвета, например: эрбий– в розовый, туллий, диспрозий –желтоватый, самарий – желтый и т.д. При замещении иттрия на другой элемент лантаноидного ряда в определенных концентрациях в кристаллах ИАГ:Zr,Sc будет образовываться богатейший по разнообразию окраски ряд гранатов от фиолетового или фиолетово–красного (рис.2, кривая 2), имитирующего альмандин до оранжевого, похожего на спессартин [5]. В частности, замена иттрия эрбием приводит к появлению прекрасной серии огненно–красных гранатов.

Таким образом, подобно формуле гранатов природной серии пиральспит мож-

но записать общую формулу для ИАГ красного цвета в виде: $(Y,Zr,R)_3(Al,Sc,Ti)_2Al_3O_{12}$, где R – редкоземельный элемент.

2. Аналоги природных гранатов андрадитового ряда

Природные гранаты зеленого цвета являются прекрасным ювелирным материалом и могут быть представлены формулой $Ca_3(Al,Fe,Cr)_2Si3O_{12}$. Кальций может здесь частично замещаться магнием, двухвалентным железом и марганцем, а в октаэдрическом кислородном окружении могут находиться ионы трехвалентного железа и хрома. В зависимости от концентраций указанных элементов можно получить разноокрашенные кристаллы гроссуляра, уваровита и демантоида, объединенные в андрадитовый ряд. Окраска всех зеленых кристаллов имеет общую природу, она обусловлена примесью ионов Fe^{3+}, входящих в октаэдрические позиции [6]. Различие состоит лишь в концентрации ионов железа. Только в случае изумрудно–зеленых демантоидов цвет определяется хромофорным действием ионов Fe^{3+} и Cr^{3+}, последние изоморфно входят в октаэдрические положения, замещая ионы алюминия.

Опираясь на кристаллохимический подход, проиллюстрированный в предыдущем параграфе, можно установить формулу кристаллов ИАГ, имитирующих по цвету природные зеленые гранаты. Из формулы природных зеленых гранатов видно, что общей тенденцией для них является увеличение размера иона, находящегося в додекаэдрическом кислородном окружении (ионный радиус кальция на 0,23 Å больше иона магния. Ионы железа здесь не восстанавливаются до двухвалентного состояния, ионы Fe^{3+} замещают ионы Al^{3+} в октаэдрическом кислородном окружении. Аналогично вышеизложенному, увеличение размера иона в додекаэдре ИАГ должно также устранить эффект восстановления ионов циркония до состояния 3+, способствовать замещению ионов алюминия ионами циркония в октаэдре. Увеличение размера иона в додекаэдре граната возможно лишь при замене иттрия более крупными редкоземельными ионами.

Известны кристаллы ИАГ зеленого цвета [7], полученные в восстановительной атмосфере азота при легировании иттербием и цирконием. Окрашивание материала связано с переходом части ионов иттербия из трехвалентного в двухвалентное состояние, ионы циркония остаются в валентности 4+. В зависимости от концентрации легирующих примесей возможно получение различной по густоте зеленой окраски: от светло–зеленой до темно–зеленой.

В спектрах поглощения этого граната наблюдаются две широкие полосы с максимумами 25800 $см^{-1}$ и 15600 $см^{-1}$. Эти полосы могут быть приписаны межкоифигурационным переходам $4f^4$–$4f^{13}$ (2F) 5d из основного состояния $^1S_0(Yb^{2+})$ на два расщепленных уровня e и t–типа [8]. Кристаллы ИАГ, легированные иттербием и цирконием имеют лишь один тон в окраске и, к сожалению, для получения густоокрашенных образцов требуют введения значительных концентраций легирующих компонентов. Это приводит к появлению напряжений в кристалле, увеличению содержания посторонней фазы, значительно снижающих выход кондиционного материала. Для получения качественных кристаллов содержание гетеровалентных элементов в расплаве должно быть сведено к оптимальной и достаточно низкой концентрации. Очевидно, что введение дополнительного элемента–хромофора, укрупняющего додекаэдр ИАГ, было бы разумным.

Самыми подходящими элементами–хромофорами являются лантаноиды, стоящие левее гольмия в Периодической системе. Замечательной чертой многих из них является возможность существования в нескольких валентных состояниях. Такие

элементы, как Ce, Pr, Sm, Eu, Tb и др. могут входить в кристаллы ИАГ как в трех, так и в двух, четырехвалентных состояниях. Данные ионы имеют не полностью заполненную и плохо заэкранированную 4f–оболочку, при изменении силы кристаллического поля могут происходить переходы в смешанные конфигурации $4f^{n-1}5d$ и т.д.[9]. В спектрах поглощения таких кристаллов наблюдаются широкие полосы в видимой области, что свидетельствует о сложной электронной структуре атомов активатора. Указанные элементы вводятся в расплав в ограниченных концентрациях в соответствии с их коэффициентами распределения в ИАГ.

При одновременном легировании кристаллов ИАГ ионами РЗЭ, иттербия и циркония получается богатый по красоте оттенков ряд гранатов зеленой окраски [10]. В данных гранатах в додекаэдрическом кислородном окружении, по–видимому, возможно создание достаточно сложной, но гармоничной системы из ионов R^{4+} и Yb^{3+} близких по радиусу иона к Y^{3+} и, вероятно, прекрасно его замещающих, а также пары ионов R^{3+} и $YЬ^{2+}$ имеющих приблизительно одинаковый радиус иона и значительно укрупняющих додекаэдр граната (рис. 1, б). Указанные элементы в незначительных концентрациях могут находиться и в октаэдрических позициях. Однако, октаэдрические положения структуры в данном случае будут заняты в основном ионами алюминия с небольшими примесями ионов Zr^{4+}, Sc^{3+}, Ti^{4+}. В спектрах поглощения описанных гранатов наблюдаются комбинации из широких полос, обусловленных ионами иттербия, кристаллы окрашены в зеленоватый, золотисто–зеленый цвет и могут имитировать кристаллы гроссуляра и демантоида. Если интенсивности полос поглощения ионов РЗЭ и иттербия приблизительно равны, кристаллы имеют изумрудную окраску и могут имитировать природные гранаты – демантоид и уваровит высших сортов.

Полученные кристаллы отличаются богатой гаммой оттенков – от желтого до густо–окрашенного зеленого. Оттенки зеленого цвета (травяно–зеленый, болотный, изумрудный и др.) можно получить, изменяя соотношение между легирующими компонентами в расплаве. Однако, окраска и качество кристаллов существенно зависят от среды выращивания (в частности, от глубины вакуума в камере), от скорости кристаллизации, термических условий, поддерживаемых в процессе роста и охлажде-

Таблица

Основные характеристики разноокрашенного синтетического граната

Свойства	ИАГ красного цвета	ИАГ фиолетово–красного цвета	ИАГ зеленого цвета
Твердость по Моосу	8.44	8.4	8.5
Плотность, г/см^3	4.64	4.7	4.5
Излом	Раковистый	Раковистый	Раковистый
Прозрачность	От прозрачного до непрозрачного (бездефектные светлоокрашенные кристаллы прозрачны, густоокрашенные просвечивают лишь в тонком слое	От прозрачного до непрозрачного	От прозрачного до непрозрачного
Показатель преломления	1.8	1.8	1.81

ния кристалла. В связи с тем, что легирующие компоненты вводятся в расплав в небольших концентрациях, при малейшем отклонении стехиометрии расплава или в случае ухудшения восстановительных условий в ростовой камере, в кристаллах появляется коричневый оттенок. В спектрах поглощения наблюдается дополнительная полоса в области 20000 $см^{-1}$. Такие кристаллы прекрасно имитируют коричневый андрадит.

Таким образом, для кристаллов ИАГ, имитирующих природные гранаты андрадитового ряда, можно записать общую формулу: $(Y,Yb,R)_3(Al,Zr,Sc,Ti)_2Al_3O_{12}$, где R– редкоземельный элемент от La до Dy.

В связи со сложностью состава и наличием гетеровалентных замещений в полученных разноокрашенных монокристаллах ИАГ могут наблюдаться дефекты типичные для гранатов, выращенных расплавными методами: твердофазные включения, термоупругие напряжения, иногда блочная структура, а также поперечная ростовая полосчатость. Перечисленные недостатки могут быть устранены точным подбором термических условий кристаллизации и охлаждения, правильно определенным набором компонентов и их соотношением в расплаве, глубиной и стабильностью вакуума в ростовой камере.

Физические свойства выращенных разновидностей монокристаллов ИАГ приведены в таблице. Видно, что по сравнению с природными гранатами кристаллы ИАГ обладают высокими значениями твердости, плотности и показателя преломления. Учитывая вышеизложенное, описанные кристаллы являются прекрасным ограночным материалом и могут широко применяться для изготовления ювелирных изделий.

Выводы

Выращены разноокрашенные кристаллы иттрий–алюминиевого граната, имитирующие по цвету природные гранаты альмандинового и андрадитового рядов. Выведены химические формулы для данных кристаллов по аналогии с известными природными образцами.

Автор выражает благодарность В.М. Дубовской за исследование и обсуждение спектров оптического пропускания.

Список литературы

1. *Смит Г.* Драгоценные камни . М.: Мир,1984, 556с.
2. *Петросян А.Г., Багдасаров Х.С., Кузанян А.С.* А.с. 1230226, С ЗОВ 15/04, 29/28, опубл.30.08.87.
3. *Асатрян Г.Р., Кузанян А.С.* Спектры оптического и ЭПР поглощения монокристаллов иттрий–алюминиевого граната, активированных ионами циркония // ФТТ, 1985, т.27, №11, с.3441–3443.
4. *Казакова Л.И., Дубовская В.М., Смирнова С.А.* А.с. 1568586, С ЗОВ 29/28, д.п.1.07.88.
5. *Казакова Л.И., Дубовская В.М., Смирнова С.А.* А.с. 1605497, С ЗОВ 29/28, д.п.4.01.89.
6. *Платонов А.Н., Таран М.Н., Балицкий В.С.* Природа окраски самоцветов, М.:Недра,1984, с.88–109.
7. *Петросян А.Г., Кузанян А.С.* А.с. 1228528, С ЗОВ 29/28, опубл. 7.10.87.
8. Сб. «Синтез минералов»», М.Недра, 1987, т. 2, с. 183.
9. *Марфунин А.С.* Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минера

лах. М. Недра,1975.
10. *Казакова Л.И., Дубовская В.М., Смирнова С.А* А.с. 1723852 С ЗОВ 29/28, д.п.11.02.90.
11. *Багдасаров Х.С., Карпов И.И., Гречушников Б.Н.* Выращивание кристаллов иттрий–алюминиевого граната, М.:ЦНИИ «Электроника», 1976, 96 с.

Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья

УДК 548.5; 549; 621.9

ДЕФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ ИТТРИЙ–АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ПОГЛОЩЕНИЕ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЛН

С.А. Смирнова

Изучены дефекты кристаллов иттрий–алюминиевого граната, полученных методом горизонтальной направленной кристаллизации для целей твердотельной акустики. Показана роль некоторых дефектов в формировании остаточных потерь при распространении акустических волн сверхвысокой частоты в кристаллах граната.

Кристаллы иттрий–алюминиевого граната (ИАГ) при их легировании редкоземельными элементами (РЗЭ) – эрбием, диспрозием, иттербием, лютецием – приобретают способность значительно снижать скорость звука («задерживать» звуковой сигнал). При этом в сравнении с другими кристаллами, например рубином, шпинелью, ИАГ с РЗЭ обладает рекордно малым удельным затуханием акустических волн (АВ). Так, ИАГ с эрбием имеет удельное затухание продольной АВ 16–18 дБ/см, а с лютецием – 10–12 дБ/см. Это свойство кристаллов ИАГ позволило создать на их основе ультразвуковые линии задержки (УЛЗ), работающие в диапазоне сверхвысоких частот порядка 5–10 ГГц.

Было обнаружено, что величина удельного затухания АВ в кристаллах ИАГ определяется не только видом и концентрацией легирующей примеси, но и технологическими условиями выращивания и качеством кристалла. Дефекты последнего при прочих равных условиях могут привести к большим акустическим потерям.

Исследовались кристаллы, полученные методом горизонтальной направленной кристаллизации (ГНК) при разработке технологии синтеза ИАГ для акустоэлектроники, научные аспекты которой подробно освещены в [1]. Нельзя не отметить неоценимый вклад, внесенный в формирование и доведение до промышленной технологии нового для ВНИИСМС научного направления – синтез ИАГ для акустоэлектроники – С.Ф. Ахметовым и С.В. Колодиевой.

Исследование дефектов в кристаллах ИАГ для акустоэлектроники

Акустические потери при распространении АВ СВЧ–диапазона в ИАГ складываются: 1) из решетчатых потерь, обусловленных эффектами ангармонизма и рассеянием тепловых фононов на примесях; 2) «остаточных» потерь, связанных с рассеянием звука на включениях, трещинах в кристалле, «уходом» кристаллографической оси, непараллельностью торцов звукопровода и т.п. И если устранение первой причины является прерогативой физиков, то повышение качества кристаллов, ответственного за «остаточные» потери – чисто технологическая задача.

При измерении поглощения АВ в образцах ИАГ, используемых в качестве звукопроводов для УЛЗ, неоднократно отмечался разброс величины «остаточных» потерь при постоянстве решеточного поглощения. По результатам измерений, проведенных в Институте радиотехники и электроники Российской Академии наук (ИРЭ РАН) дополнительные потери дают 3–4 дБ/см на частоте 9,4 ГГц. Установление при-

чин возникновения таких потерь и их устранение можно рассматривать как реальный путь снижения полных потерь АВ СВЧ–диапазона в кристаллах ИАГ.

К числу возможных причин, ответственных за формирование акустических потерь можно отнести дефекты в кристаллах, чистоту исходных компонентов шихты, отклонение от заданной ориентации кристалла.

Многочисленные публикации, посвященные исследованию ИАГ, содержат очень мало информации о дефектах в кристаллах. Наиболее полно в этом плане изучены ферро– и гадолиний–галлиевые гранаты, несовершенства в кристаллах ИАГ приведены в [2].

Контроль за качеством кристаллов ИАГ для УЛЗ в производственных условиях согласно техническим условиям ТУ–41–07–017–65 [3] ведется визуально в проходящем и отраженном свете электрической лампы накаливания мощностью 100–150 Вт, помещенной под черный абажур. Такой контроль позволяет выявить включения, трещины, блоки, видимые невооруженным глазом. Нами для исследования дефектов привлекались оптическая и акустическая спектроскопия, просмотр тонких полированных пластин в поляризованном свете, рентгенофазовый анализ, избирательное травление, рентгеновская топография, электронная микроскопия и ряд других методик. Исследовались образцы кристаллов для УЛЗ, отвечающие требованиям ТУ, а также те, акустические характеристики которых были хуже оптимальных. Изучались также кристаллы, выращенные методом ГНК для других целей.

Основными дефектами в кристаллах ИАГ, выращенных методом ГНК, являются включения посторонних фаз, неравномерное распределение легирующей примеси, напряжения, блочность.

Включения посторонних фаз

Образование посторонних фаз обусловлено технологическими особенностями синтеза и физико–химическими процессами, протекающими в расплаве. Наиболее характерны включения алюмината иттрия. Образование этой фазы связано с нарушением в расплаве стехиометрического соотношения оксидов иттрия и алюминия. В условиях глубокого вакуума происходит термическая диссоциация оксида алюминия и его более интенсивное, чем оксида иттрия, испарение с поверхности расплава. Образующийся избыток оксида иттрия выделяется в виде алюмината иттрия как наиболее термодинамически устойчивой фазы.

Рис. 1. Декорирование фронта кристаллизации включениями алюмината иттрия (х24).

Обладая большей, в сравнении с ИАГ, плотностью, частицы алюмината иттрия концентрируются в приподошвенной части кристалла, образуя так называемый «хвост». Алюминатная фаза легко диагностируется под микроскопом в скрещенных николях по высокому показателю преломления и двулучепреломлению, выделяясь на фоне изотропного граната яркими цветами интерференции. При неравномерном движении лодочки через зону нагрева алюминат иттрия

выделяется в виде поперечных полос, отчетливо декорируя фронт кристаллизации (рис.1). Для восполнения потерь в шихту вводят сверхстехиометрическую добавку оксида алюминия. Величина добавки устанавливается эмпирически, конкретно для каждого цикла кристаллизации.

Значительно реже в расплаве ИАГ образуется избыток оксида алюминия, который наблюдается в виде взвеси частиц. Оттесняясь фронтом кристаллизации, к концу кристалла частицы корунда образуют «шлейф».

Исследование дефектов, связанных с нарушением стехиометрического соотношения компонентов, выявили следующее. Кристаллы ИАГ, выращенные с избытком оксида иттрия, более напряженные, хрупкие, плохо обрабатываются. Небольшой избыток алюминия в расплаве, напротив, способствует образованию менее напряженных, «вязких» кристаллов, легко поддающихся обработке. Аналогичный эффект возникает и при замене части октаэдрического алюминия скандием. Объяснить это можно следующим образом. При недостатке в расплаве алюминия ион Y^{3+} изоморфно замещает ион Al^{3+} в октаэдрической подрешетке граната. Замена части алюминия (ионный радиус 5,3 нм) иттрием (ионный радиус 8,9 нм) приводит к искажению структуры кристалла и его напряжению. В случае небольшого избытка алюминия октаэдрическая подрешетка полностью заполнена алюминием, и внедрение иттрия затруднено. В ИРЭ РАН при изучении образцов методом акустической спектроскопии доказано существование в кристаллах ИАГ «А»–центров – сверхстехиометрических редкоземельных ионов на местах октаэдрического алюминия [4]. Показано, что подобный избыток в кристаллах, например, состава $Dy_3Al_5O_{12}$ приводит к дополнительному пику релаксационного поглощения АВ. Наличие «А»–центров подтверждено определенными параметрами штарковских уровней Dy^{3+} в окта–позициях и временами спин–фононной релаксации.

Аналогичная ситуация характерна и для ионов Tb^{3+} в кристаллах состава $Tb^{3+}(Al,Sc)_2(AlO_4)_3$, подтвержденная характером магнитной восприимчивости [5].

Наши исследования показали возможность выращивания кристаллов из расплава с небольшим (приблизительно 1–1,2 % ат.) избытком алюминия, что благоприятно сказывается на качестве кристаллов. Установлено, что концентрация рассеивающих центров и спектры пропускания в области 240–25000 нм в этих кристаллах не отличаются от соответствующих характеристик кристаллов ИАГ, выращенных из стехиометрических расплавов. Более того, такие кристаллы менее напряжены, легко обрабатываются.

Включения металлических частиц молибдена в кристаллах ИАГ является следствием взаимодействия расплава и продуктов термической диссоциации оксида алюминия с молибденовым контейнером и элементами оснастки. При использовании шихты, приготовленной гарниссажным способом, практически исключается загрязнение кристалла включениями молибдена, но не исключается возможность его вхождения в структуру. В [6] методом ЭПР установлено, что небольшое (приблизительно $8 \cdot 10^{-3}$ % ат.) количество Mo^{3+} находится в структуре ИАГ, замещая ионы Al^{3+} в октаэдрических позициях. Наши исследования образцов для УЛЗ, в которых акустические характеристики не соответствовали ТУ, показали, что в спектрах поглощения в ультрафиолетовой области (30000–40000 $см^{-1}$) наблюдается широкое поглощение, которое предположительно может быть связано с нарушениями около металлических микрочастиц. Предполагается возможное влияние этого явления на остаточное поглощение АВ.

Очень мелкие включения (не более 0,3–5 мкм в поперечнике) легко обнаружи-

ваются по рассеиванию света при пропускании через образец слегка расходящегося пучка света от мощной лампы. Плотность рассеивающих центров в ИАГ зависит от многих технологических факторов – градиентов температур, скорости роста и т.п. Для кристаллов ИАГ, синтезированных методом ГНК в условиях глубокого вакуума, плотность рассеивающих центров невелика или они вообще отсутствуют. Иногда образование (или укрупнение) частиц, формирующих центры рассеивания, происходит при высокотемпературном отжиге кристаллов. Например, при отжиге в вакууме при температуре 1600 °С в течение 48 часов рассеивающие частицы укрупнялись и плотность их возрастала. Это связано с тем, что при высокотемпературном отжиге происходит дополнительное выпадение алюминатной фазы на мелких включениях, укрупняя их до видимых размеров, в результате чего рассеивание света в кристаллах усиливается.

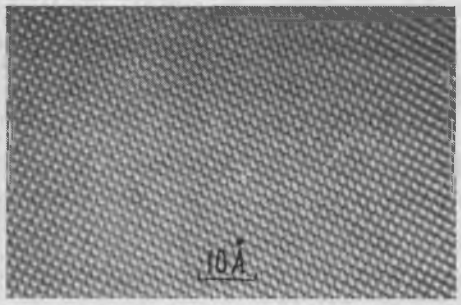


Рис. 2. Электронно–микроскопический снимок ИАГ высокого разрешения.

Для исследования дефектов структуры кристаллов были привлечены высокоразрешающие методы, в частности электронная микроскопия. Однако, посмотрев около десятка образцов гранатов самого разного состава, в том числе со сложным гетеровалентным замещением элементов, например ИАГ: Eu^{2+}, Zr^{4+}, В.Г. Балакирев пришел к заключению, что дефектов структуры, как объектов для электронной микроскопии, кристаллы граната не имеют и использовать для их исследования высокоразрешающие методы, по–видимому, не имеет смысла. Приведенный на рис. 2 фрагмент структуры ИАГ, очевидно, подтверждает справедливость сделанного вывода.

Гранаты с примесями иттербия, лютеция, эрбия, диспрозия и некоторые другие исследовались методом рентгеновской топографии. Метод рентгеновской топографии, позволяющий изучать различные несовершенства кристаллов (дислокации, включения, двойники и т.п.) получил свое развитие еще в 70–е годы. Однако до сих пор литературных данных по изучению кристаллов граната этим методом очень мало. Это скорее всего может быть связано с трудностями самой съемки: с одной стороны, гранат относится к кристаллам, сильно поглощающим рентгеновские лучи, а с другой – в нем отсутствуют элементы огранки, что затрудняет поиск отражающих положений.

Метод Ланга, который использовался для изучения кристаллов граната, предусматривает выполнение соотношения $\mu t \leq 1$, где μ – коэффициент поглощения рентгеновских лучей, t – толщина образца. Исходя из этого неравенства, была подобрана толщина образцов кристаллов граната. Коэффициент поглощения был определен по формуле:

$$\mu = \rho \frac{N_A}{M} \sum_{i=21}^{9} n_i \mu_i$$

где ρ – плотность вещества, N_A – число Авогадро, M – молекулярный вес, μ_i – атомный коэффициент поглощения, n_i – количество атомов. По теоретическим расчетам толщина образцов должна быть 0,01 мм.

Методика приготовления таких образцов заключается в следующем. Из крис-

талла вырезались ориентированные перпендикулярно фронту кристаллизации (обычно направление [110]) пластинки. Тонкой шлифовкой доводили их толщину до 0,1 мм. Затем химическим травлением в серной кислоте утоняли пластинку до толщины 0,01 мм. Для этого пластинка граната вкладывалась в перфорированный фторопластовый пакет и помещалась в плотно закрывающийся сосуд из фторопласта. Сосуд заполнялся разбавленной (1:2) серной кислотой, коэффициент заполнения 0,8. Сосуд выдерживался в сушильном шкафу при температуре 200–220 °С в течение суток. Затем пластинка осторожно извлекалась, промывалась дистиллированной водой и поступала на исследование. Разработанная методика химического травления ИАГ в серной кислоте оказалась более совершенной, чем в кипящей ортофосфорной кислоте, которая обычно применяется при исследовании гранатов. В серной кислоте протравливание поверхности идет более равномерно, и хотя процедура травления удлиняется, картина протравленной поверхности более качественная.

Рис. 3. Тонкая равномерная зонарность (полосчатость) в кристалле ИАГ с лютецием (х12).

Таблица 1

I/I_0	75	16	46	82	100
d	4.864	4.218	3.195	2.990	2.673
hkl	211	220	321	400	420
sinΘ	0.072	0.084	0.11	0.19	0.132
Θ	4°10′	4°50′	6°30′	10°56′	7°35′

Для съемки топограмм использовались наиболее сильные отражения, приведенные в таблице 1.

Практически в каждом кристалле наблюдается слоистость или зонарность (рис. 3). Периоды зон самые различные и составляют от 0,1 до 1 мм.

Ранее в ряде работ отмечалось, что подобная слоистость или зонарность может быть связана либо с особенностями самого процесса кристаллизации (колебания температуры в процессе роста или в процессе охлаждения), либо она может быть обусловлена неоднородным распределением примеси [7].

Рис. 4. «Домены» в кристалле ИАГ с лютецием (х10).

Во многих препаратах отмечались включения, идентифицировать которые не удалось. В образце граната, содержащим 2,5 масс. % лютеция, были обнаружены дефекты, по внешнему виду похожие на домены (рис. 4). Подобные дефекты характерны для железосодержащих гранатов.

На рис. 5 прдставлены полосы маятниковой интерференции, которые обычно наблюдаются в напряженных плоскопараллельных пластинах. Число полос и рас-

Рис.5. Полосы маятниковой интерференции (х8).

стояние между ними связано с толщиной пластинки. Чем толще пластинка, тем меньше расстояние между полосами. Полосы маятниковой интерференции являются полосами равного градиента напряжений, поэтому их изображение представляет собой картину распределения градиентов искажений решетки кристалла. Источниками внутренних напряжений в кристалле могут быть как различные дефекты, так и участки неравномерного роста кристалла, в данном случае – слои роста.

Распределение в кристаллах ИАГ легирующих примесей редкоземельных элементов

Положительный эффект от преднамеренного введения примеси–активатора достигается в случае ее равномерного распределения в кристалле. Распределение примеси в кристалле определяется в первую очередь коэффициентом ее распределения в той или иной кристаллической матрице. Так, для ИАГ содержание примеси РЗЭ с коэффициентом распределения, отличным от единицы, изменяется вдоль направления роста кристалла, а иногда и по его сечению. Все «мелкие» трехвалентные ионы РЗЭ (от Dy до Lu) имеют коэффициент распределения в ИАГ, близкий к 1. «Крупные» ионы, как, например, церий, европий, имеют коэффициент захвата не более 0,15.

Грубое перераспределение примеси по длине кристалла ИАГ обычно выражается в том, что содержание ее в начале и конце кристалла отлично от среднего по кристаллу. При этом, чем больше коэффициент распределения отличен от 1, тем больше это различие. Например, в кристалле ИАГ: Ce концентрация церия в начале и конце кристалла по результатам измерения оптической плотности может различаться на 0,001 формульных единицы. В этом случае равномерное распределение активатора достигается технологическими приемами, например, его размещением в определенной части кристаллизационного контейнера.

Кристаллы ИАГ для УЛЗ активируются трехвалентными катионами эрбия, иттербия, лютеция и диспрозия, коэффициент распределения которых несколько больше единицы. Такие кристаллы характеризуются высокой степенью однородности распределения РЗЭ. Акустические потери в этом случае могут возникать не в связи с неравномерным распределением активирующей примеси в пределах одного кристалла, а вследствие колебания ее концентрации в кристаллах из различных циклов. Шихта при выращивании кристаллов для УЛЗ (а также и для других целей) составляется по нескольким вариантам: на основе оксидов, сплавленных гарниссажным способом, на основе боя кристаллов, на смеси первой и второй. При таком способе подготовки шихты колебания в концентрации в ней РЗЭ неизбежны. Это подтверждается различиями параметров ячейки в кристаллах ИАГ с эрбием из разных циклов – от 12,006 до 12,010 Å при точности измерения ±0,001 Å. Неоднозначные результаты получены при измерении скоростей распространения объемных сдвиговых ультразвуковых волн (УЗВ) в алюмо–иттриевом гранате, легированном . Использовался импульсно–фазовый метод измерения УЗВ, сущность которого состоит в сравнении фаз

Таблица 2

Скорости распространения УЗВ в образцах ИАГ из разных циклов

N образца	Длина образца (мм)	Скорость (м/сек) при 25 °С
1	90.085	4962.0 ± 0,1
2	90.091	4962.3 ± 0,1
3	90.090	4966.7 ± 0,1
4	90.088	4966.7 ± 0,1
5	90.072	4966.0 ± 0,1

УЗВ, прошедших различные пути в исследуемом образце. Результаты исследований приведены в таблице 2.

Отмечено значительное различие в скоростях между 1 и 2 и 3, 4, 5, достигающее > 4 м/сек.

Неоднородное распределение активирующей примеси также может быть связано с колебаниями температуры в кристаллизационной камере неравномерным перемещением контейнера, концентрационным переохлаждением и другими причинами. В этом случае оно проявляется в виде ростовой полосчатости, которую можно наблюдать под микроскопом или, как это показано выше, рентгеновской топографией. Обнаруживаются два типа ростовой полосчатости: грубая с периодом около 100 мкм и, как правило, неравномерная, связанная с колебаниями температуры в тепловом узле и скорости перемещения контейнера, т.е. обусловленная недостатками оборудования. Она устраняется оптимальной настройкой автоматического регулирования температуры и отладкой механизма перемещения. Тонкая ростовая полосчатость с периодом 5–10 мкм связана с конвекцией расплава, дискретностью роста кристалла, она практически не устранима, и кристаллы с равномерной тонкой полосчатостью считаются оптически однородными.

Ростовая полосчатость отражает форму фронта кристаллизации на всех стадиях выращивания кристалла. Данные о характере ростовой полосчатости в зависимости от фронта кристаллизации позволили установить его оптимальную форму. Большой статистический материал был получен при изготовлении полированных дисков ИАГ для эпитаксиального наращивания пленок. На микроскопе–поляриметре были просмотрены сотни дисков диаметром 36 и 65 мм и толщиной 0,9 мм. Было установлено, что наиболее качественные диски, содержащие тонкую однородную ростовую полосчатость получены из кристаллов, выращенных с плоским или слабо выпуклым фронтом кристаллизации.

Напряжения в кристаллах ИАГ

В кристаллах ИАГ, выращенных методом ГНК, наблюдается напряжения ростовые, термические и связанные с включениями.

Ростовые напряжения (ростовая полосчатость), как было показано выше, обусловлены методом выращивания, дискретностью роста кристалла, конвекцией расплава, а также структурой ИАГ, позволяющей ионам РЗЭ занимать неэквивалентные положения в структурных подрешетках. Полностью избежать ростовых напряжений невозможно. Уменьшают ростовые напряжения созданием максимально возможных стабильных условий роста, плоского фронта кристаллизации, а также выращивани-

ем из расплава с небольшим избытком алюминия или скандия.

Термоупругие напряжения в кристаллах ИАГ проявляются в поляризованном свете обычно в виде бесформенных просветляющихся пятен или полос интерференции на фоне однородного темного изотропного поля или ростовой полосчатости.

Основной причиной возникновения термических напряжений является неравномерное распределение температуры в ростовой камере, наличие значительного и часто переменного градиента температур, вызывающих неодинаковое тепловое расширение различных частей кристалла. Чтобы уменьшить осевой температурный градиент, нос лодочки экранируют гофрированными молибденовыми листами, все стыки в тепловом узле установки тщательно подгоняются и в случае необходимости провариваются. Кристалл в ростовой камере охлаждается со скоростью не более 80 град/час по трем ступеням программы. Эти приемы позволяют выращивать кристаллы ИАГ с напряжениями (аномальным двулучепреломлением) не более 70–90 нм/см (для сравнения ТУ на гранат для УЛЗ допускаются напряжения 180 нм/см).

Рис. 6. Розетки напряжений вокруг включений (x12).

Сильные локальные напряжения (до 300 нм/см) возникают вокруг включений посторонних фаз. Вокруг крупных включений образуются розетки напряжений, хорошо наблюдаемые в поляризованном свете (рис. 6). В шести образцах ИАГ разного состава (содержащих Yb, Lu, Er) с отклонениями от заданных акустических параметров в поляризованном свете наблюдалась одна и та же картина – сетчатая интерференция, напоминающая «микроклиновое» погасание в природных полевых шпатах (рис. 7). В проходящем свете при увеличении 800 в области «сеток» видны скопления частиц посторонней фазы, предположительно алюмината иттрия. Аналогичный эффект был обнаружен при отжиге образца ИАГ:Er на воздухе до температуры 1800 °С и быстром охлаждении, связанным с аварийным отключением печи. В оптически однородном исходном образце в результате такой процедуры произошло выпадение частиц второй фазы, вокруг которых образовалась сетчатая интерференция. Интересно отметить, что последующие опыты по отжигу при медленном снижении температуры частиц второй фазы не обнаруживают, а термические напряжения в кристалле уменьшились почти в два раза. Очевидно при быстром охлаждении образца произошло явление закалочного типа, сохранившего в кристалле новообразование второй фазы. Образование локальных скоплений микропримеси обусловлено, по–видимому, неизвестными отклонениями в технологическом режиме роста кристаллов. Вероятность их роли в формировании остаточных акустических потерь пред-

Рис. 7. «Сетчатые» напряжения (x24).

ставляется достаточно разумным и будет полезным проведение системного изучения этого явления.

О дислокациях и блочности в кристаллах ИАГ

Оценка плотности дислокаций в кристаллах ИАГ, выращенных в вакууме методом ГНК, впервые проведена нами косвенно по результатам измерений удельного сопротивления в образцах ИАГ:Lu до и после отжига при температуре 800 °С в атмосфере воздуха. При этом мы исходили из предположения, что дефекты типа дислокаций и кислородных вакансий устраняются отжигом. Был сделан вывод, что плотность дислокаций в кристаллах ИАГ:Lu составляет $\approx 3 \cdot 10^7/см^2$. Этот вывод согласуется с термографическими исследованиями, показывающими, что дефицит кислорода в лютецийсодержащих гранатах может достигать 0,2 масс. %.

В то же время в ряде работ [8, 9] показано, что в кристаллах со структурой граната дислокации образуются не часто. Это предположительно связывается с большим параметром решетки (12,08 Å), что приводит к тому, что в возможных дислокациях ожидается большой вектор Бюргерса, и тем самым предполагается большая энергия их образования. Называется плотность дислокаций на уровне $100/см^2$.

Мы впервые попытались выявить дислокации в кристаллах ИАГ, выращенных методом ГНК, с помощью избирательного травления.

Образцы для травления отбирались из кристаллов, визуально не содержащих никаких дефектов. Были взяты образцы кристаллов, выращенных из особо чистой шихты (таблеты ИАГ марки И–1), и из шихты, применяющейся при серийном выращивании гранатов – квалификации «чда» и «для люминофоров». В ИРЭ РАН были отобраны кристаллы ИАГ с лютецием и иттербием с величиной затухания АВ, не соответствующей требованиям ТУ. Изготовленные из них препараты представляли собой ориентированные по (110) или (111) полированные блоки длиной 30 мм и сечением 5х5 мм. Перед травлением все образцы просматривались в проходящем и поляризованной свете под бинокуляром МБС–2 при увеличении 50. В них наблюдалась однородная ростовая полосчатость.

Травление образцов проводилось по вышеприведенной методике. Был подобран режим, при котором происходило полирующее травление – с поверхности образца удалялись дефекты обработки, а затем путем увеличения времени травления и концентрации кислоты выходили на режим селективного травления. Оптимальное время травления 5–7 часов, концентрация серной кислоты Сн 12–18.

На поверхности двух противоположных гранях блоков были получены фигуры травления, которые мы предположительно связываем с выходом дислокаций. В образцах с ориентацией (111) фигуры травления имеют вид треугольных призм, подобных ямкам травления в кристаллах гадолиний–галлиевых гранатов (рис. 8.а). В образцах с ориентацией (110) ямки травления имели более разнообразную форму – глубоких штрихов, «птичек», часто группирующихся в строчки (рис. 8.б). Подсчет ямок травления в пределах одной плоскости по шести образцам дает среднее значение плотности дислокаций $170–190/см^2$. Наибольшее количество ямок травления оказалось в образцах кристаллов, выращенных из особо чистой шихты. В блоках ИАГ с поглощением АВ равным 12 дБ/мкс количество «птичек» на каждой из двух граней не превышало 12.

К малоизученным дефектам относится блочность в кристаллах ИАГ. В [2] показано, что их образование связано с наличием в кристаллах включений посторон-

них фаз. При этом, чем больше включений в кристаллах, тем меньше размеры блоков. При достижении определенной плотности включений кристалл приобретает мозаичную структуру. Крупные блоки можно наблюдать невооруженным глазом. Границы таких блоков хорошо видны на поверхности кристалла. Начинаются они обычно от затравки и прослеживаются по направлению роста до конца кристалла или выклиниваются к его середине. Однако, зарождение блока вблизи затравки не обязательно указывает на ее изначальную блочность. Блок может образоваться при терми-

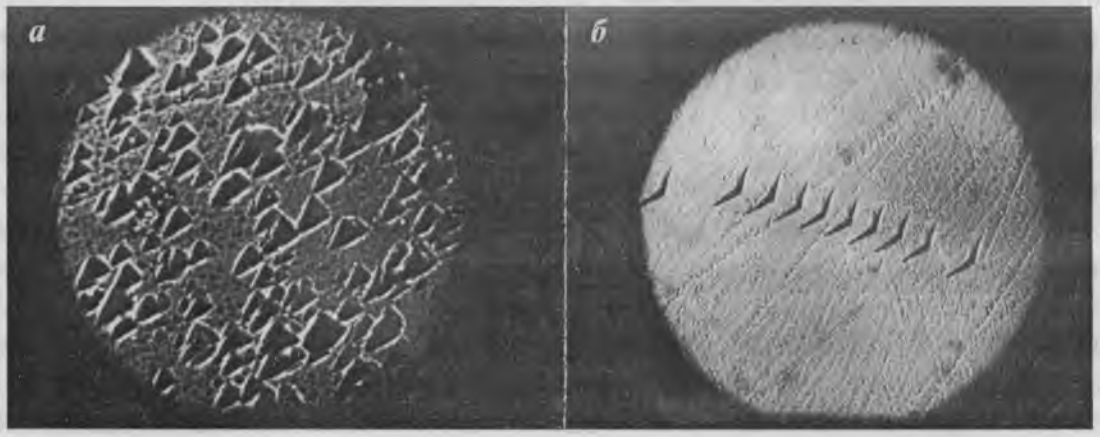


Рис. 8 Ямки травления на поверхности ИАГ (х24): а) в плоскости (111), б) в плоскости (110)

ческом ударе, который испытывает затравка в момент соприкосновения с расплавом при процедуре затравливания. Поэтому процесс затравливания в методе ГНК является ответственным и требует определенных навыков оператора. При ударе блочный кристалл раскалывается по границе блока, подчеркнутой индукционной штриховкой. Конфигурация блоков прямолинейная или сложная, изогнутая в трех измерениях. Расположение границ соприкосновения может быть даже в одном кристалле и параллельной, и перпендикулярной к подошве кристалла. Разворот блоков относительно друг друга обычно не более 1–3°, но может достигать 12–15°.

Особенно опасна микроблочность, которую трудно обнаружить при визуальном контроле. Разориентация кристалла в связи с микроблочностью может быть серьезной причиной образования остаточных потерь.

При рентгенографической ориентации образцов граната для УЛЗ иногда обнаруживается отклонение кристаллографической оси по длине образцов от заданного. «Качение» или «уход» оси может достигать единиц градусов. Оценка дополнительных потерь, обусловленных этим дефектом, по данным ИРЭ РАН дают значения 3–4 дБ/см на частоте 9,4 ГГц.

Исследование влияния чистоты исходных компонентов шихты и высокотемпературного отжига на поглощение АВ

Наряду с дефектами кристаллов была изучена роль чистоты исходных компонентов шихты и высокотемпературного отжига в формировании «остаточных» акустических потерь. Были выращены кристаллы ИАГ на основе таблетированной шихты И–1 с минимальным ($10^{-3} – 10^{-5}$ вес. %) количеством посторонних примесей, при-

меняемой для получения лазерных кристаллов. В образцах из таких кристаллов измерялись скорость и поглощение АВ и результаты сравнивались с аналогичными данными кристаллов, полученных из обычной шихты (квалификация реактивов «чда», «для люминофоров»). В образцах составов $Y_{3-x}Lu_xAl_5O_{12}$, где x=0; 0,4; 0,75; 2 изучена зависимость поглощения продольных АВ на частоте 2.5 ГГц от температуры и состава твердого раствора. Полученные данные однозначно свидетельствуют о том, что качество исходной шихты в данных температурном и частотном интервалах не оказывает влияние на величину «остаточных» потерь по крайней мере при использовании применяемого технологического оборудования и принятого технологического режима. Подобные результаты можно объяснить следующим: при выращивании кристаллов методом ГНК в глубоком вакууме происходит двойная очистка расплава от посторонних примесей – путем их испарения с поверхности расплава и оттеснения фронтом кристаллизации в заднюю часть кристаллизационного контейнера–лодочки.

Высокотемпературный отжиг кристаллов для УЛЗ проводился в предположении, что дефекты типа дислокаций, кислородных вакансий и напряжений, как правило, устраняются в расплавных оксидных соединениях при температурах 600–800 °С. Термический отжиг кристаллов ИАГ с лютецием проводился в специальной термокамере на воздухе при температуре 800 °С со скоростью нагрева 10° с/ч и скоростью охлаждения 3–5° с/ч. Измерено затухание АВ в неотожженных образцах ИАГ и в образцах того же состава после отжига. Результат оказался неожиданным – отжиг при указанных температурах не оказывает влияния на величину поглощения АВ. Остается предположить, что количество вышеперечисленных дефектов в исследованных кристаллах незначительно и не вносит заметного вклада в рассеяние тепловых фононов, ответственных за поглощение АВ.

Проведенные исследования показали, что кристаллы ИАГ для УЛЗ, выращенные методом ГНК в вакууме характеризуются достаточно высоким структурным совершенством, равномерным распределением легирующей примеси, малыми термическими напряжениями. Большинство дефектов может быть устранено качественной наладкой оборудования, соблюдением технологической дисциплины, а также применением ряда разработанных технологических приемов, например, выращиванием кристаллов из расплава с небольшим избытком оксида алюминия, плоским фронтом кристаллизации. Примененные метода исследования хотя и не позволили установить строгой корреляции между выявленными дефектами и величиной остаточного поглощения, но показали, что наиболее вероятными причинами, формирующими остаточные потери являются А–центры, микроблочность, разориентация в кристалле. Изучение причин образования и устранение этих дефектов – реальный путь снижения полных потерь АВ СВЧ–диапазона в кристаллах ИАГ.

Автор благодарен сотрудникам ВНИИСИМС Балакиреву В.Г., Белименко Л.Д., Коваленко В.С. за рентгенографические исследования кристаллов и профессору ИРЭ РАН Иванову С.Н. за полезное обсуждение настоящей работы.

Список литературы

1. Синтез минералов. М.: Недра, 1987, т.2, с. 187–203.
2. Современная кристаллография. М.: Наука. т.III. 1980.
3. Гранат искусственный для ультразвуковых линий задержки. Технические условия

ТУ–41–07–017–85.
4. *Иванов С.Н., Маклецов А.Н., Медведь В. В.* А–центры и поглощение акустической волны в диспрозий–алюминиевом гранате // Физика твердого тела. 1984. т.26. N6. с.1832–1834.
5. *Дубовская В.М., Казакова Л.И., Мартынова Д.Ф., Смирнова С.А., Сощин Н.П.* Об изоморфизме скандия в тербий–алюминиевом гранате // Тез, Всес. совещания по изоморфизму. Звенигород, 1988. с.72.
6. *Петросян А.Г.* Исследование условий выращивания лазерных кристаллов лютеций–алюминиевого граната, активированного ионами Р.З.Э. // Автореферат канд. диссертации. 1975.
7. *Соловьева З.В.* Рентгенографическое исследование реальной структуры кристаллов в связи с условиями их образования // Диссертация на соискание уч. степени канд. г–м. наук. Ленинград. 1989. 227 с.
8. *Багдасаров Х.С., Дедук А.М., Жижейко И.А.* Исследование дислокационной структуры и оптических неоднородностей монокристаллов иттриевоалюминиевого граната // Кристаллография. 1970. т.15. вып. 2. с.334–341.
9. Kitamura K., Miyazawa Y., Mori Y. Origin of difference in lattice spacings between on and off–facet regions of rare–earth garnet grown from the melt // J. Cryst. Groth, 1983, 64 N2, p.207–216.

Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья

УДК 535:37:546.41'736

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ МОЛИБДЕНА НА СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛОВ $PbWO_4$

Б.И. Заднепровский, В.А. Нефёдов, И.С. Быков, Е.В. Полянский

Выращены кристаллы $Pb(WO_4)_{1-x}(MoO_4)_x$ при x=0–0,1. В зависимости от содержания примеси молибдена и вакуумного отжига исследованы их спектры пропускания и рентгенолюминесценции, измерен световыход, получены предварительные данные по кинетике сцинтилляций. Показано, что введение примеси молибдена в малых количествах заметно интенсифицирует зеленую люминесценцию и повышает световыход. Временные постоянные высвечивания возрастают. Полученные результаты обсуждаются.

1. Введение

В настоящее время уже не вызывает сомнений перспективность применения монокристаллов $PbWO_4$ в качестве сцинтиллятора в высокоточной электромагнитной калориметрии частиц высоких энергий [1]. Неоспоримо установлены многие преимущества $PbWO_4$ перед другими кристаллическими сцинтилляторами [2]. Однако квантовый выход люминесценции выращиваемых кристаллов $PbWO_4$ очень невелик. Поэтому, несмотря на успехи технологии получения этого сцинтиллятора, поиск путей повышения данной характеристики $PbWO_4$ остается актуальным.

Еще в ранних работах по $PbWO_4$ было установлено наличие в нем двух основных типов центров свечения (голубых и зеленых) и предполагалась возможность переноса энергии возбуждения от первых ко вторым [3]. Результаты исследования люминесценции шеелитоподобных твердых растворов $Ca(WO_4)_{1-x}(MoO_4)_x$ [4] и $NaBi(WO_4)_{2-2x}(MoO_4)_{2x}$ [5] указывают на возможность интенсификации такого переноса путем введения в исходные вольфраматы некоторого количества молибдатных групп $(MoO_4)^{2-}$. Предполагается, что это происходит в результате увеличения скорости переноса без температурной активации [5] . Растворение молибдата свинца $PbMoO_4$ в вольфрамате $PbWO_4$ также сопровождается образованием твердых растворов указанного типа [6, 7]. Учитывая это и предполагая возможность интенсификации таким способом эмиссии $PbWO_4$ за счет ее зеленой компоненты, нами были выращены монокристаллы состава $Pb(WO_4)_{1-x}(MoO_4)_x$ при x=0–0,1, изучен их фазовый состав, спектры пропускания и рентгенолюминесценции, измерен технический световыход и определено влияние на эти характеристики вакуумного отжига кристаллов.

2. Эксперимент

Кристаллы для исследования выращивали методом Чохральского в воздушной атмосфере из платиновых тиглей. Для получения допированных кристаллов в качестве шихты использовали механическую смесь предварительно выращенных кристаллов $PbWO_4$ и $PbMoO_4$. Соотношение компонентов соответствовало ряду составов $Pb(WO_4)_{1-x}(MoO_4)_x$ при x=0; 0,0125; 0,025; 0,05; 0,1; 1,0. Были выращены кристаллы

диаметром 14–16 мм и длиной 60–70 мм. Образцы для измерений готовили в виде цилиндров диаметром и длиной по 12 мм, их торцы полировали. Отжиг проводили в вакууме 0,1–0,3 Па, температуре 900°С и длительности 24 часа.

Рентгенодифракционные исследования кристаллов проводили с использованием излучения CuK_α и точности регистрации углов отражений не хуже ±0.005°. Спектры пропускания снимали в ближней УФ и видимой области (270–900 нм) на спектрофотометре Specord–M40. Спектры люминесценции регистрировали в диапазоне 350–700 нм при возбуждении излучением MoK_α и разрешении монохроматора ±0,5 нм. Световыход образцов измеряли относительно образца сравнения $Bi_4Ge_3O_{12}$ по линии ^{137}Cs (методика описана нами в [8]). Все измерения выполняли при комнатной температуре для каждого из образцов до и после термообработки.

3. Результаты и их обсуждение

Выращенные кристаллы $Pb(WO_4)_{1-x}(MoO_4)_x$ внешне аналогичны исходным $PbWO_4$. Они прозрачны, имеют желтую окраску средней интенсивности. Влияния содержания добавки на цвет и яркость окраски визуально не прослеживается. При вакуумном отжиге поведение допированных кристаллов аналогично $PbWO_4$ – образцы полностью обесцвечиваются. Из рентгеновских дифрактограмм следует, что введение примеси молибдена и отжиг кристаллов практически не изменяет интенсивность отражений и не приводит к появлению новых линий. Во всех случаях дифрактограммы соответствовали известным для тетрагональной β–фазы $PbWO_4$. Вместе с тем, с введением и повышением содержания примеси молибдена на дифрактограммах устойчиво наблюдается возрастающий сдвиг линий в область больших углов отражения (для состава x=0,1 сдвиг 0,03°). При отжиге сдвиг того же порядка происходит в сторону меньших углов. Оценки сопутствующих изменений постоянных решетки и плотности приведены в таблице 1.

Ясно, что зафиксированный характер структурных изменений в зависимости от состава является следствием совершенного изоморфизма вольфрама и молибдена в своих соединениях и, соответственно, полного смешения в системе $PbWO_4$–$PbMoO_4$ [6]. При этом снижение постоянных решетки и плотности закономерно с учетом меньших значений этих характеристик для растворяемого $PbMoO_4$, чем для матрицы $PbWO_4$. Некоторое увеличение размеров элементарной ячейки при вакуумном отжиге явно указывает на снятие сжимающих напряжений решетки. Это одинаково наблюдается в чистом $PbWO_4$ и кристаллах смешанного состава. Согласно [9] источником таких напряжений наиболее вероятно является сверхстехиометрический междо-

Таблица 1

Постоянные решетки и плотность кристаллов до / после отжига

Состав	a_0, Å	c_0, Å	ρ, г/см^3
$PbWO_4$	5,465/5,470	12,059/12,061	8,10/8,08
$Pb(WO_4)_{0,9}(MoO_4)_{0,1}$	5,461/5,465	12,056/12,059	7,94/7,93
$PbMoO_4$	5,424/ – *	12,047/ –	6,67/ –

*) отжиг кристаллов $PbMoO_4$ не проводили.

Таблица 2.

Характеристики спектров пропускания и рентгенолюминесценции, световой выход кристаллов в зависимости от состава до/после отжига.

x	λ_0,нм	$k_{425\ нм}$, $см^{-1}$	λ_{max}, нм	I_{max},нм	C, % отн. BGO
0	337,8 / 336,0	2,23 / 0,46	512 / 490	0,39 / 0,08	2,4 / 3,8
0,0125	362,6 / 363,0	1,65 / 0,42	509 / 493	0,85 / 0,168	4,6 / 12,1
0,025	363,9 / 364,2	1,54 / 0,51	510 / 500	0,76 / 0,167	4,1 / 8,3
0,05	366,5 / 366,0	0,86 / 0,48	506 / 500	0,72 / 0,155	3,0 / 8,1
0,10	369,0 / 369,0	0,81 / 0,49	512 / 502	0,42 / 0,158	4,5 / 6,3
1,00	396,8 /	–	530 / –	0,0063 / –	–

x – содержание $(MoO_4)^{2-}$; λ_0 – положение края поглощения; $k_{425\ нм}$ – коэффициент поглощения при λ=425 нм, λ_{max} и I_{max} – длина волны максимума рентгенолюминесценции и его интенсивность; С – световой выход при E_γ=662 кэВ.

узельный кислород, захватываемый кристаллом при выращивании (или отжиге) на воздухе.

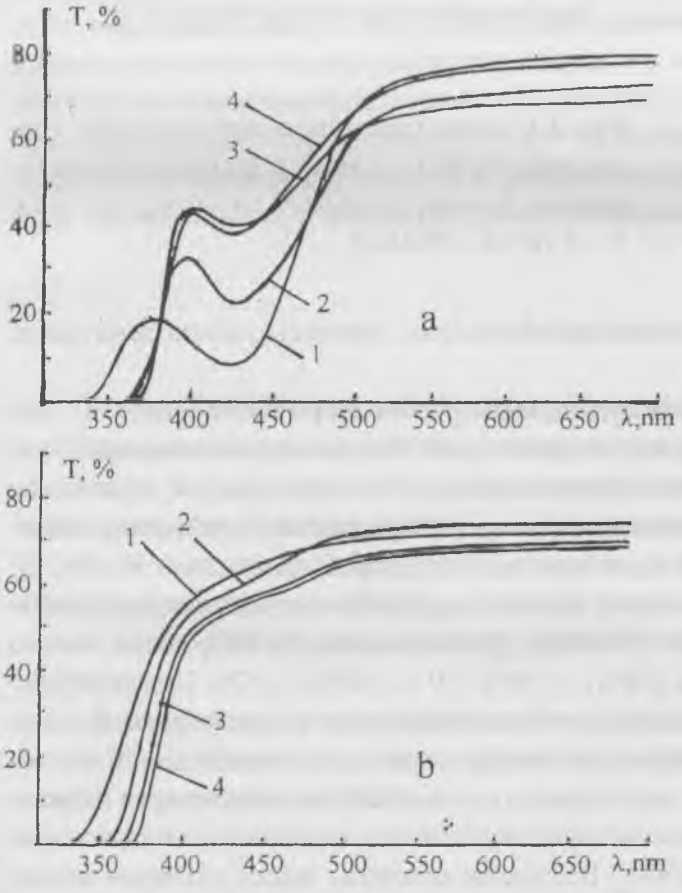


Рис. 1. Спектры пропускания кристаллов $Pb(WO_4)_{1-x}(MoO_4)_x$ до (a) и после (b) отжига: *1 - x=0; 2 – 0,0125; 3 – 0,05; 4 – 0,1.*

В спектрах пропускания кристаллов введение молибдена сопровождается при малых концентрациях добавки резким сдвигом края поглощения в длинноволновую область и последующим более плавным смещением по мере увеличения содержания примеси (рис. 1 а, табл. 2).

При этом характерная для окрашенных кристаллов $PbWO_4$ полоса поглощения в области 375–500 нм (λ_{max}=425 нм) несколько сужается и ослабевает. Соответственно, коэффициент поглощения в максимуме полосы уменьшается, коррелируя с количеством примеси молибдена. Отжиг кристаллов как смешанного состава, так и чистых $PbWO_4$ почти не изменяет положение края поглощения и практически полностью устраняет указанную полосу поглощения (рис.1 б, табл.2). Значения коэффициента поглощения образцов при

λ=425 нм после термообработки различаются слабо и не обнаруживают корреляции с составом.

В спектрах рентгенолюминесценции кристаллов $Pb(WO_4)_{1-x}(MoO_4)_x$ при x≤0,025 присутствует одна широкая полоса, при x=0,05 и 0,1 появляется дополнительная 530нм (рис.2а). До отжига закономерной связи положения максимума спектра с составом не прослеживается (табл.2). Вместе с тем, для интенсивности люминесценции такая зависимость очевидна – резкое возрастание при малых содержаниях $(MoO_4)^{2-}$ (x≅0,0125) и снижение при последующем увеличении допирования. Отжиг как чистых, так и допированных кристаллов $PbWO_4$ сдвигает максимумы их спектров люминесценции в коротковолновый диапазон. После отжига хорошо прослеживается тенденция смещения максимума эмиссии в зеленую область свечения при увеличении содержания молибдена. Полоса 530 нм в спектрах соответствующих образцов сохраняется. Интенсивность люминесценции после отжига заметно снижается, но как и до него эмиссия кристаллов с примесью молибдена выше, чем чистого $PbWO_4$.

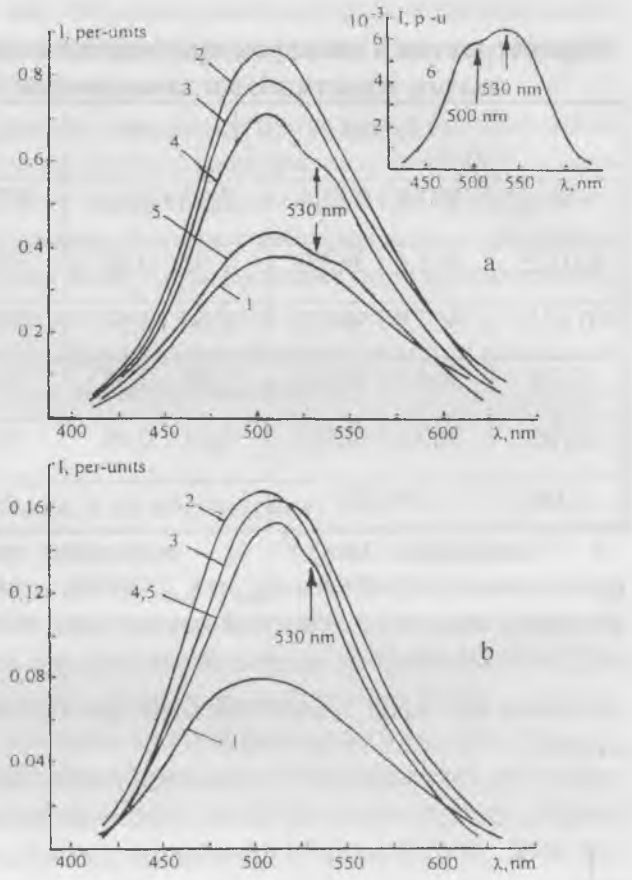


Рис. 2. Спектры рентгенолюминесценции кристаллов $Pb(WO_4)_{1-x}(MoO_4)_x$ до (a) и после (b) отжига: *1 – x=0; 2 – 0,0125; 3 – 0,025; 4 – 0,05; 5 – 0,10; 6 – $PbMoO_4$.*

По световыходу допированные кристаллы превосходят $PbWO_4$ (табл. 2). Ход зависимости световыхода от содержания примеси молибдена хорошо соответствует изменениям интенсивности рентгенолюминесценции. Это наблюдается до и после отжига. Причем, наибольшее увеличение имеет место при малых количествах добавки. Предварительные измерения кинетики сцинтилляций кристаллов $Pb(WO_4)_{1-x}(MoO_4)_x$ (составы x=0,0125; 0,025, отжиг) выявили две временные компоненты: τ_1=10–14 нс (доля 20–25%) и τ_2=50–70 нс (75–80%). Для исходного $PbWO_4$ после отжига было зафиксировано: τ_1=2,0–2,2 нс (28%), τ_2=6,9–7,9 нс (48%), τ_3=29–34 нс (24%).

Анализируя полученные результаты отметим следующее. Скачкообразный сдвиг края поглощения и резкая интенсификация эмиссии при малых содержаниях молибдена существенно отличаются от дальнейшего с повышением допирования изменения этих характеристик. Это свидетельствуют о различном в зависимости от концентрации примеси ее поведении в $PbWO_4$. В качестве причины такого различия можно указать переход от статистического распределения ионов молибдена в матрице $PbWO_4$ к некоторому их структурному упорядочиванию. О возможности этого свидетельствует также появление в спектрах люминесцении кристаллов начиная с составов x≅0,05 полосы 530 нм, отвечающей максимуму эмиссии $PbMoO_4$.

Из сопоставления спектров люминесценции $PbWO_4$ и $PbMoO_4$ следовало бы, что введение молибдена и повышение его содержания должно сопровождаться смещением максимума спектра в зеленую область и равномерным снижением его интенсивности. Первое действительно непосредственно наблюдается (наиболее отчетливо после отжига). Второе прослеживается лишь на фоне общего существенного возрастания выхода эмиссии. Поскольку интенсивность люминесценции $PbMoO_4$ намного ниже чем $PbWO_4$, трудно предположить возможность создания добавочных центров зеленого свечения в таком большом количестве на группах $(MoO_4)^{2-}$, особенно в интервале их малых концентраций ($x \leq 0{,}025$). Видимо, весьма небольшое число таких центров возникает лишь при содержаниях молибдатных групп $x \geq 0{,}05$, на что указывает появление полосы 530 нм. Близкий характер изменения при отжиге спектров люминесценции чистых и допированных кристаллов также косвенно свидетельствует в пользу того, что малые добавки молибдена не создают в сколько–нибудь заметном количестве центры зеленого свечения, отличающиеся от присутствующих в беспримесном $PbWO_4$.

Учитывая эти соображения, объяснение полученных результатов выглядит весьма непротиворечиво на основе представлений [5] о роли примесных молекулярных ионов $(MoO_4)^{2-}$ в шеелитоподобных твердых растворах $Me(WO_4)_{1-x}(MoO_4)_x$, как интенсификаторах переноса энергии возбуждения из голубых в зеленые центры излучения. В нашем случае это перенос между собственными голубыми и зелеными центрами матрицы $PbWO_4$. Их конкурирующий характер и возможность для центров зеленой люминесценции двух процессов возбуждения: прямого и через состояния конкурирующего центра голубой люминесценции [10], приводят к перераспределению интенсивности между полосами. Тогда, в рамках модели взаимодействия центров [10], интенсификацию зеленой эмиссии $PbWO_4$ можно представить как результат создания на примесных анионах $(MoO_4)^{2-}$ дополнительного «быстрого» канала переноса и увеличения за счет него доли энергии возбужденного состояния голубых центров переносимой к зеленым центрам и высвечиваемой через их излучение.

4. Заключение

По мнению авторов, полученные результаты дают несколько иное представление о примеси молибдена в $PbWO_4$, считающейся обычно нежелательной в этом сцинтилляторе [11]. По–видимому, в определенных концентрациях молибден способен играть роль своеобразного активатора собственных центров зеленого свечения $PbWO_4$. Не исключено, что это обусловлено способом допирования кристаллов. Эффект интенсификации эмиссии $PbWO_4$, несмотря на замедление высвечивания, может оказаться решающим для ряда областей техники регистрации излучений и частиц высоких энергий.

В заключение авторы выражают благодарность доктору В.А. Козлову и его группе (ФИРАН, Москва) за помощь при сцинтилляционных измерениях и полезное обсуждение результатов работы.

Список литературы

1. *Lecoq P.* // Proc. Conf. Inorg. Scint. and their Appl., SCINTў95. Delft. Netherlands. 1995. P. 52.

2. *Korzhik M.V.* // Proc. Conf. Inorg. Scint. and their Appl., SCINT'95. Delft. Netherlands. 1995. P. 241.
3. *Van Loo W.* // Phys. stat. sol. (a). 27 (1975) 565; 28 (1975) 227.
4. *Гурвич А.М.* Введение в физическую химию кристаллофосфоров. М.: Высшая школа. 1971.
5. *Еффендиев Ш., Дарвишев Н.Г.,Боброва Е.Ю.* // ФТТ. 36 (1994) 3171.
6. *Нагиев В.М. и др.* // ФТТ. 24 (1982) 2872.
7. *Oeder R. , Scharmann A., Schwabe D. and Vitt B.* // J. Cryst. Growth. 43 (1978) 537.
8. *Belov M.V. et al.* // Preprint of Lebedev Physical Inst. Russian Acad. Sci. Moscov. 1995. №29.
9. *Заднепровский Б.И., Нефедов В.А.,Смирнов А.А. , Быков И.С.* // Неорг. матер. 35 (1999) 370.
10. *Belski A.N., Kamenskikh I.A., Kolobanov V.N. et al.* // Proc. of the Intern. Workshop on Tungstate Crystals. Rome. October (1998).
11. *Buhm M, Borisevich A.E., Drobychev G.Yu., Hofstaetter A., Kondratiev O.V. , Korzhik M.V., Luh M. , Meyer B.K., Peigneux J.P., Schamann A.* // Phys. Stat. Sol. A. 167 (1998) 243.

Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья

УДК 621.315.592(088.8)

ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ПРОМЫШЛЕННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ВЫРАЩИВАНИЯ КРУПНОГАБАРИТНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ ЛАНТАНГАЛЛИЕВОГО СИЛИКАТА МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО НА РОСТОВЫХ УСТАНОВКАХ «КРИСТАЛЛ-3М», ИХ ОБРАБОТКА, ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ.

Б.А. Дороговин, С.Ю. Степанов, А.Б. Дубовский, А.А. Цеглеев, Г.А. Лаптева, В.И. Курочкин, В.П. Горохов, Н.Б. Царева, Ю.П. Буглов, И.М. Филиппов

В представленной работе рассмотрены физико–химические и технологические особенности выращивания крупногабаритных монокристаллов лантангаллиевого силиката методом Чохральского на ростовых установках «Кристалл–3М», включающие:
– термическую подготовку исходных оксидов лантана, галлия и кремния;
– твердофазный синтез компактной поликристаллической шихты для последующего выращивания монокристаллов;
– выбор оборудования и технологической оснастки для проведения твердофазного синтеза и роста кристаллов;
– техническую подготовку ростовых установок «Кристалл–3М»;
– изучение тепловых условий, гидродинамических потоков расплава, разработку конструкции теплового узла и способа крепления затравки к кристаллодержателю;
– особенности выращивания кристаллов лангасита по основным пирамидам роста;
– влияние технологических параметров на процесс роста;
– методику выращивания монокристаллов лангасита.
Проведено исследование физических свойств выращенных кристаллов. Обсуждаются результаты технологических параметров резонаторов, изготовленных на основе лангасита.

Введение

Одной из характерных тенденций мирового рынка электронных товаров конца 20 века является непрерывно возрастающий спрос на все виды пьезоэлектронных устройств промышленного и бытового применения, что объясняется с одной стороны, резким увеличением выпуска компьютеров, а с другой стороны, бурным развитием нового поколения радиоэлектронной аппаратуры, ее комплексной миниатюризацией и улучшением эксплуатационных характеристик.

Приступив к строительству общеевропейского информационного общества, Европа отводит важную роль технологиям мобильной связи как главному инструменту создания мобильного информационного общества. Европейский проект, представленный Международным институтом стандартов связи (ETSI) в Международный союз электросвязи (МСЭ), объединяет две технологии: ТДМА – канальную реализацию СДМА и широкополосную W–СДМА [1]. Первая, ТДМА/СДМА, призвана обеспечить совместимость с GSM технологией, имеющей успешный десятилетний

опыт разработки и внедрения и на этой основе сохранить инфраструктуру GSM–сетей при переходе к системам третьего поколения. Вторая, W–СДМА, содержит ряд принципиально новых технических решений, направленных на реализацию высокоскоростных мультимедийных и Internet– подобных услуг связи. Японские и европейские страны приняли технологии W–CDMA как свой технологический стандарт для систем цифровых телекоммуникаций следующего поколения. Она представлена такими мировыми лидерами, как Ericsson, Nokia Siemens активно участвующих в строительстве японских полигонов будущих сетей мобильной связи. Японский рынок компьютеров и телекоммуникаций значительно опередил рынки многих стран по своей зрелости и готовности воспринять в массовом масштабе услуги мобильной связи для мультимедийных и Internet – приложений. Уже в 2000 г. несколько миллионов абонентов в Японии станут обладателями мобильных мультимедийных терминалов (ММТ) и продемонстрируют всему миру работоспособность и качество услуг связи нового поколения.

В России также начата работа по линии Госкомсвязи, направленная на создание отечественной концепции систем подвижной связи третьего поколения (СПС–3).

В этой связи, в W–CDMA телекоммуникациях потребуются промежуточно–частотные фильтры на ПАВ более высокого качества, чем ранее производимые. Также W–CDMA системы нуждаются в компонентах высшего качества по температурным характеристикам, которые обеспечивают большую ширину полосы частот, более компактный внешний вид.

Лантангаллиевый силикат (лангасит – $La_3Ga_5SiO_{14}$ – LGS) самый многообещающий из кандидатов в материалы для фильтров на ПАВ, в частности и для изготовления устройств на объемных и поверхностных акустических волнах вообще. Он демонстрирует температурную стабильность по сравнению с кристаллами кварца и пока обеспечивает лучшие пьезоэлектрические качества. Коэффициент электромеханической связи его в три раза больше чем у кварца, что позволяет регулировать большую ширину полосы частот, приходящихся на единицу длины по сравнению с кварцевыми аналогами. Поэтому производящие и научно– исследовательские организации во всем мире занимаются вопросами технологии получения данного материала, изучением его технических характеристик и применения.

Кристаллическая структура лантангаллиевого силиката. Открытие, свойства, получение и области освоенного и возможного использования

Первые сведения о лангасите были опубликованы в 1982 г в работе [2], в которой описывалось обнаруженное свойство кристаллов лантангаллиевого силиката, модифицированных неодимом, генерировать стимулированное лазерное излучение. Соединение $La_3Ga_5SiO_{14}$ с кристаллической структурой галлогерманата кальция $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}=Ca_3Ge((Ga_2Ge)Ge_2O_{14})$, обнаруженного при изучении тройной системы $CaO–Ga_2O_3–GeO_2$ [3], кристаллизуется в пространственной группе D23–P321 (Z=1). Согласно [4] структуру типа $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$ можно описать как состоящую из тетраэдрических слоев перпендикулярных оси с, связанных в каркас октаэдрами 1а с точечной симметрией 32, распложенными между слоями. В пустотах каркаса на уровне октаэдров (т.е. также между тетраэдрическими слоями) находятся крупные катионы с восьмерной координацией по кислороду (позиция 3е, симметрия 2). В слое имеются два сорта тетраэдров: более мелкие 2d с симметрией 3 и 3f с симметрией 2. В соединении $La_3Ga_5SiO_{14}$ ионы La^{3+} и Ga^{3+} расположены между слоями тетраэдров

$(Ga,Si)O_4$, перпендикулярными оси с, в пустотах с координационными числами 8 и 6 (октаэдр) соответственно. Параметры элементарной ячейки кристалла лангасита: a=8.162 и c=5,087 Å; его температура плавления 1470 °С, а оптическая прозрачность простирается от 0,28 до 5,5 мкм (при толщине слоя 2 мм) [2]. В работе [2] сообщается, что монокристаллы $La_3Ga_5SiO_{14}$–Nd^{3+} (1%) удовлетворительного оптического качества весом до 150 г были выращены на автоматизированной установке Malvern MRS–2 из Pt–тиглей размером 45x45 мм, содержащих 330 г расплава стехиометрического состава.

В [5] сообщается о первом наблюдении слабой температурной зависимости частоты упругих колебаний с нулевым температурным коэффициентом при +10 и +32 °С и измерении электромеханических параметров у лангасита. Использующиеся монокристаллы лангасита были выращены методом Чохральского на затравки, ориентированные вдоль оптической оси (направление 0001) или перпендикулярно ей (направление 1010). Выращивание проходило на воздухе в платиновых тиглях при скоростях вытягивания и вращения соответственно 2,5–3,0 мм/ч и 20–25 об/мин. При ориентации 0001 монокристаллы растут в виде шестигранной призмы. Найдены условия, позволяющие выращивать почти неограненные монокристаллы диаметром до 24 мм и длиной до 70 мм. Монокристаллы обладают высокой прозрачностью в интервале 0,27–5,6 мкм, не содержат, как показало большинство опытов, включений, рассеивающих луч He– Ne– лазера, однако, независимо от ориентации вытягивания, имеют объемный дефект, локализованный вдоль геометрической оси. Установлено, что хорошая температурная стабильность частоты упругий колебаний, хороший резонансный промежуток и малая диэлектрическая проницаемость, отсутствие сегнетоэлектрических свойств, приводящих к разбросу, временной и температурной нестабильности электромеханических параметров у таких сегнетоэлектриков, как метатанталат лития и ниобат бария–стронция, делают кристаллы лантангаллиевого силиката весьма перспективным материалом для применения в акустоэлектронике.

В [6] впервые рассматривается способ и устройство для выращивания монокристаллов лангасита диаметром до 25 мм из платиновых тиглей в направлении вдоль оптической оси 0001 и перпендикулярно ей вдоль осей 1120 и 1010. Сообщается, что вырастить монокристаллы наиболее трудных ориентаций 1120 и 1010 диаметром более 4 мм, длиной более 15 мм и свободных от трещин и блочности не удалось. Что касается направления 0001, то согласно предложенному способу, вытягивание монокристалла диаметром 25 мм и длиной цилиндрической части 65 мм осуществляют со скоростью 2 мм/ч и скорости вращения 20 об/мин. Выращивание монокристаллов лантангаллиевого силиката предложенным способом при градиентах температур на границе раздела фаз расплав–кристалл ниже 70 град/см и выше 120 град/см позволяет увеличить размеры монокристаллов, но блоки и трещины в них имеются по всей длине. При градиентах 75 град/см и 120 град/см наблюдается уменьшение блочности, а единичные трещины имеются только в нижней части монокристалла (нижний конус), оптическое качество улучшается. При градиенте температуры выше 75 град/см и ниже 120 град/см имеются единичные трещины, как правило, оптическое качество кристаллов улучшается.

В [7,8] рассматриваются вопросы изготовления монолитных фильтров на основе монокристаллов лангасита, работающих на основных колебаниях сдвига. В настоящее время широкое применение в радиоэлектронной аппаратуре получили кварцевые и танталатолитиевые монолитные фильтры. Однако на практике они не могут полностью перекрыть необходимый диапазон полос пропускания (режекции) с сохранением высокой стабильности и малого вносимого затухания. Эта задача может

быть успешна решена при использовании монолитных фильтров на пьезокристаллах со свойствами, промежуточными между свойствами кварца (по стабильности и добротности) и танталата лития (по коэффициенту электромеханической связи Кэмс и частотному коэффициенту). Кристаллы лангасита имеют диэлектрическую проницаемость большую, чем берлинит, и более высокую добротность,чем кварц. Их симметрия (триклинная) допускает существование срезов с малым или даже нулевым температурным коэффициентом частоты (ТКЧ) при достаточной величине коэффициента электромеханической связи ($К_{26}$=13х10^{-2}) [8]. Отмечается, что использование лангасита в качестве пьезоэлектрической подложки позволяет существенно расширить область применения монолитных фильтров, способных заменить кварцевые фильтры навесного монтажа с расширительными катушками индуктивности в диапазоне частот от 5 до 18,5 МГц и относительной шириной полосы пропускания от 0,3 до 0,8 % [7].

Андреев И.А. и Дубовик М.Ф. первыми в 1986 г. получили авторское свидетельство [9] на пьезоэлемент с колебаниями сдвига по контуру выполненного из монокристалла лантангаллиевого силиката. Изобретение относится к области пьезотехники и может быть использовано в качестве среды при создании резисторов или фильтров.

Начиная с конца 90–х годов лангасит как перспективный пьезоэлектрик стал все больше и больше привлекать внимание как отечественных так и зарубежных исследователей. В [10] был разработан монолитный кристаллический фильтр из лангасита, который может быть использован как в радиоэлектронике, в частности пьезотехнике, а также в устройствах селекции по частоте, при разработке и изготовлению среднеполосных монолитных фильтров (МФ). Сообщается, что известные монолитные фильтры на кристаллах кварца и танталата лития не могут быть реализованы с относительной полосой пропускания 0,3…0,8 %, что возможно на кристаллах лангасита. Кварцевые монолитные фильтры вследствие малого коэффициента электромеханической связи (ЭМС) (Кэмс=7 %, АТ–срез), реализуются в интервале относительных полос пропускания 0,001–0,3 %. Танталолитиевые МФ, имеющие большой коэффициент ЭМС (Кэмс=47 % Х–срез), реализуются в интервале относительных полос пропускания 1…4 %, МФ с относительной полосой пропускания менее 1 % на танталате лития нельзя реализовать из–за сравнительно низкой добротности частных резонаторов МФ. Кроме того, танталолитиевые МФ имеют низкую температурную стабильность частоты резонанса, уходы которого соизмеримы с шириной полосы пропускания для МФ с относительной полосой пропускания менее 1 %. Кристалл лангасита имеет больший, чем кварц коэффициент ЭМС (Кэмс=14% У–срез), что позволяет обеспечить значительно более широкую (в разы) полосу пропускания МФ и меньший коэффициент ЭМС, чем танталат лития, что обеспечивает более узкую полосу пропускания МФ и более высокую температурную стабильность частоты, чем у МФ на кристалле из танталата лития [10]. Использование предлагаемого изобретения приведет к перекрытию диапазона полос пропускания 0,3…0,8 % монолитными фильтрами, который до настоящего времени перекрывался только дискретными кварцевыми фильтрами с расширительными катушками индуктивности, имеющими ряд вышеуказанных недостатков, в частности объемно–весовые показатели дискретного фильтра в 8–10 раз превышают значения для МФ. В [11,12] были опубликованы изобретения к патентам на монолитный кристаллический фильтр и высокочастотное устройство на поверхностных и акустических волнах изготовленных из монокристаллов лантангаллиевого силиката. В работах [13,14] рассматриваются аспекты подготовки шихты и выращивания монокристаллов лангасита методом Чохральского, фи-

зические и пьезоэлектрические свойства полученных кристаллов.

В последнее время в Японии [15] (институт исследования материалов университета Tohoku) опубликованы результаты работ по выращиванию кристаллов лангасита диаметром 50 мм, длиной 100 мм. На фирме Tokyo Denpa разработаны резонаторы и монолитные фильтры на частоты до 21 МГц.

В США выращиванием лангасита и его изоморфных аналогов занимается фирма «Crystal Fotonic» (Брюс Чей) [16], разработкой резонаторов фирма «Piezo technology» (Р. Смит).

Исследованию пьезоэлектрических свойств лангасита посвящены работы французских ученых Capelle B., Zarka A., Detaint J. [17] (лаборатория кристаллографии) и румынских исследователей Института физики материалов (Mateescu I., Manea A., Dop G.) [18].

В России в настоящее время выращиванием кристаллов лантангаллиевого силиката занимаются на фирме «Фомос» (Бузанов О.А.) [19,20, 21,22].

Во ВНИИСИМС под научным руководством Генерального директора Б.А. Дороговина первые исследования по разработке технологии выращивания лангасита начали проводить с начала 1998 г. В ноября 1998 г. во ВНИИСИМС были выращены первые кристаллы лангасита диаметром 35 мм, 86 мм и 110 мм в направлении оси Z (рис.1).

Рис. 1. Первые кристаллы лангасита диаметром 35, 86 и 110 мм, выращенные в направлении Z в ЛАБОРАТОРИИ РАСПЛАВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ (ЛРТ, ВНИИСИМС).

В настоящее время в институте создана мощная научная и производственная база, позволившая разработать оригинальные технологии промышленного твердофазного синтеза компактной шихты лангасита, выращивания крупногабаритных монокристаллов $La_3Ga_5SiO_{14}$ по основным пирамидам роста методом Чохральского, обработки выращенного сырья и изготовления продукции технического назначения [23,24,25,26,27,28,29]. Параллельно ведутся интенсивные исследования физико–химических условий выращивания и свойств выращенных кристаллов.

В представленной работе публикуются результаты исследований за 2 два прошедших года по данной тематике.

Разработка промышленной технологии выращивания методом Чохральского крупногабаритных кристаллов лантангаллиевого силиката на ростовых установках «Кристалл–3М»

Разработка промышленной технологии выращивания монокристаллов лантангаллиевого силиката методом Чохральского включает в себя:

– изучение физико–химических и технологических условий подготовки исходных реактивов– оксидов лантана, галлия и кремния;

– разработку технологии твердофазного синтеза шихты, подбор технологического оборудования и оснастки для его проведения;

– изучение технологических и технических возможностей серийных ростовых установок «Кристалл–3М», использующихся для выращивания оксидных монокрис-

таллов методом Чохральского, проведение их технической модернизации;

– подбор тигельного материала, способного выдерживать коррозионное воздействие расплава при температуре роста;

– изучение тепловых условий выращивания, разработку и изготовление теплового узла, конструкции и способа крепления затравки к кристаллодержателю;

– изучение физико–химических и технологических особенностей выращивания монокристаллов лангасита на ростовых установках «Кристалл–3М».

Для изучения физико–химических, технологических особенностей подготовки исходных химических реактивов и разработки технологии твердофазного синтеза шихты для выращивания монокристаллов лантангаллиевого силиката необходимо рассмотреть физико–химические свойства исходных химических реактивов.

Оксиды металлов третьей группы, к которой принадлежат галлий и лантан являются самыми изученными среди всех оксидов металлов прежде всего из–за многообразия проявляемых ими химических и физических свойств. Высший оксид галлия (Ga_2O_3) белого цвета, получается окислением металла или нагреванием гидроокиси, нитрата и других подобных соединений галлия. Подобно оксиду алюминия, оксид галлия образует несколько полиморфных соединений [30]. Альфа модификация со структурой типа корунда с параметрами ячейки а=4,979, с=13,429 Å возникает при разложении нитрата или гидроокиси галлия при температурах 400–450 °С. Она отличается большой плотностью – 6,44 г/см^3. Быстрым нагреванием гидроокиси до 400–500 °С, а также гидротермальным синтезом [31] можно получить гамма–модификацию оксида галлия с кубической структурой типа шпинели. Разложением нитрата при 200–230 °С получают модификацию с плотностью (5 г/см^3), близкой по структуре к In_2O_3, имеющей кубическую сингонию (а=10,0 Å). Все эти модификации метастабильны и при длительном нагревании выше 1000 °С переходят в устойчивую моноклинную β–модификацию с плотностью 5,95 г/см^3. Эта модификация может быть получена также гидротермальным методом при 300 °С и выше [32]. В ее структуре имеются атомы галлия, находящиеся как в тетраэдрическом, так и в октаэдрическом окружении атомов кислорода. Параметры элементарной ячейки бета–модификации Ga_2O_3 а=12,23, в=3,04, с=5,80 Å, b = 103,7°, пространственная группа C2/m. Температура плавления оксида галлия примерно 1725 °С, теплота образования 260 Ккал/моль. Нелетуча [33]. При высоких температурах оксид галлия незначительно диссоциирует на летучий оксид Ga_2O и O_2 [33]. Над расплавом Ga_2O_3 в газе в основном присутствуют молекулы Ga_2O. Диссоциация Ga_2O_3 на элементы в паре над расплавом оксида маловероятна или незначительна. Полученная при высоких температурах, окись галлия растворяется в кислотах, образуя соли галлия, и в щелочах, образуя галлаты. Для перевода прокаленной окиси в растворимую форму приходится сплавлять ее со щелочью.

Низший окисел – закись галлия Ga_2O – можно получить нагреванием металла в разряженной атмосфере углекислого газа [34] или водяного пара, а также восстановлением окиси галлия (лучше всего металлическим галлием). Это темно–коричневое до черного цвета вещество с плотностью 4,77 г/см^3, устойчивое на воздухе при комнатной температуре и легко окисляющееся при нагревании, обладает сравнительно большой летучестью и может быть сублимировано в вакууме выше 500 °С. При температуре выше 700 °С диспропорционирует на галлий и оксид Ga_2O_3.

В парах при температуре выше 1000 °С это соединение устойчиво [35]. Закись галлия является сильным восстановителем.

Что касается двухвалентного галлия GaO, то о нем в литературе имеются весьма скудные и во многом противоречивые сведения. В последнее время его существо-

вание в конденсированном состоянии вообще подвергаются сомнению.

Из соединений оксида галлия Ga_2O_3 с другими оксидами наибольший интерес при твердофазном синтезе шихты для выращивания монокристаллов лантангаллиевого силиката для нас представляют системы $Ga_2O_3 - SiO_2$ и $Ga_2O_3 - La_2O_3$. В системе $Ga_2O_3 - SiO_2$ соединения не обнаружены [36]. В системе наблюдается расслаивание расплава. По данным [37], область существования двух несмешивающихся жидкостей наблюдается выше 1650 °С для составов приблизительно от 15 до 70 моль. % SiO_2.

В системе $Ga_2O_3 - La_2O_3$ ортогаллат лантана состава $LaGaO_3$, согласно [38], получается при спекании окислов лантана и галлия при 1300 °С с последующим выдерживанием при температуре 950 °С.

Оксиды редкоземельных металлов и в частности лантана получают путем термического разложения гидроксидов и некоторых кислородосодержащих солей: карбонатов, оксалатов, нитратов и др. При прокалке получают оксиды РЗМ–$РЗМ_2O_3$ и только соединения церия, празеодима и тербия в этих условиях образуют высшие оксиды CeO_2, Pr_6O_{11}, Tb_4O_7. Для Ln_2O_3 характерны высокие теплоты образования (1790–1902 КДж/моль), что объясняет их высокую прочность и тугоплавкость. Температура плавления оксида лантана – 2250 °С, плотность 6,51 г/см^3 [39]. Все оксиды РЗМ гигроскопичны и многие из них карбонизируются на воздухе, поглощая углекислый газ. В работе [40] приведены данные по растворимости оксида лантана. Окислы РЗМ и, в частности, оксид лантана вступает во взаимодействие с окислами других металлов с образованием соединений типа $LaMeO_3$, где Me – Co, Ga, Fe и др. [41].

Для кремнезема характерно наличие большого количества модификаций [42]. В настоящее время принимается существование следующих форм кремнезема: кварц, кристобалит, тридимит, коэсит, китит, стишовит. Некоторые из модификаций кремнезема: кварц, тридимит, и кристобалит – образуют в свою очередь модификации второго порядка. Кварц устойчив от низких температур до 870 °С, тридимит от 870 °С до 1470 °С, кристобалит от 1470 °С до температуры плавления.

Способы синтеза шихты лантангаллиевого силиката

Для подготовки шихты и последующего расплава лантангаллиевого силиката могут использоваться три метода: непосредственное наплавление смеси исходных оксидов лантана, галлия и кремния в ростовой тигель, термический и метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [7].

Самым простым из перечисленных способов является непосредственное наплавление смеси исходных реактивов в ростовой тигель. Данный способ кроме взвешивания и последующего смешивания оксидов не требует больше предварительных операций. Но его применение в данном случае ограничивается выращиванием относительно небольших кристаллов лангасита диаметром 10–15 мм, с использованием платиновых тиглей без создания защитной атмосферы. При этом приготовленная смесь исходных оксидов засыпается в платиновый тигель и по мере расплавления шихты производится последовательная засыпка следующих ее порций. При полном объеме расплава в тигле производится окончательная сборка теплового узла и выращивание монокристаллов. С увеличением диаметра монокристаллов применение данного метода вызывает серьезные проблемы, на которых мы остановимся ниже.

Условием успешного осуществления самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) является самопроизвольное достижение процессом темпера-

туры, незначительно превышающей температуру плавления требуемого материала. Развиваемая температура определяется соотношением количества свободного металла, выделяющего тепло инертных к кислороду веществ, требуемых для синтеза вещества заданного состава. Современные теоретические методы физической химии позволяют провести термодинамический расчет, определяющий в адиабатических условиях температуру, получающуюся в результате прохождения химической реакции до равновесия. Расчет адиабатической температуры проводится при условии сохранения полной энтальпии системы и постоянном общем давлении.

Величина полной энтальпии системы зависит от количества металлического галлия в исходной шихте. Сам процесс синтеза заключается в следующем: металлический галлий в жидком состоянии смешивается с оксидами, температура смешивания 30–50 °С поддерживается за счет саморазогрева смеси. Высокая интенсивность смешивания (частота 50 Гц и амплитуда 3–4 мм) обеспечивала получение однородных смесей с развитой поверхностью металлического галлия, что является непременным условием для протекания реакции окисления смеси в режиме горения.

Окисление смеси производится в кварцевом реакторе проточного типа, в котором после локального разогрева смеси резистивным нагревателем в кислородосодержащей среде реакция окисления (горения) распространяется по всему объему смеси. Температура горения контролируется пирометром и платино–родиевой термопарой. После осуществления полного синтеза ведется выращивание кристаллов.

Недостатком СВС является неконтролируемый расход металлического галлия и испарение его окислов в процессе синтеза. Кроме того, использование кварцевого реактора может вызвать взаимодействие с оксидами галлия и лантана. Немало трудностей вызывает и последующее использование поликристаллической шихты при ее наплавлении в ростовой тигель. Использование платиновых тиглей, как говорилось выше, ограничивается выращиванием относительно небольших кристаллов. Использование иридиевых тиглей для выращивания монокристаллов требует ее получения в компактном виде или многократной досыпки шихты (5–6 раз) при постоянном монтаже и демонтаже кристаллизатора ростовой установки.

Различные варианты твердофазного синтеза реализованы в работах как российских, так и зарубежных исследователей [7,43,17,21,44].

Термический синтез заключается в следующем. Исходные материалы для процесса выращивания приготавливаются посредством нагрева смесей соответствующих окислов хорошей чистоты до температуры 1150–1200 °С с последующей выдержкой при этой температуре в течение 4–5 ч. В результате получается многофазовая смесь $La_3Ga_5SiO_{14} + LaGaO_3 + Ga_2O_3 + SiO_2$. Полный синтез ЛГС проходит при предварительном плавлении смеси в ростовом тигле. На этой стадии синтеза особое внимание уделяется контролю летучих компонентов Ga_2O_3. После плавления шихты и завершения синтеза производится выращивание кристаллов.

Недостатком данного способа, который мы опробовали в ЛАБОРАТОРИИ РАСПЛАВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ совместно с ОТДЕЛОМ ФИЗИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ является по данным рентгенофазового анализа получение многофазовой смеси, содержание в которой лантангаллиевого силиката составляет менее 5 %, а более 90 % смесь ортогаллата лантана и оксида галлия, что при последующем наплавлении способствует улетучиванию оксида галлия, а следовательно, нарушению стехиометрии. Кроме того, для получения компактной шихты требуется ее брикетирование.

В работе [43], исходные порошки оксидов лантана, галлия и кремния после предварительного прокаливания каждого из оксидов взвешивают в расчетном стехиометрическом соотношении и перемешивают насухо в барабанах со стержневыми

мелющимися телами, увлажняют водой (100 мл H_2O на 1 кг смеси) и таблетируют порошок при удельном давлении прессования 250 МПа. После сушки таблетки обжигают в камерных печах при 1400 +20 °С в течение 4 ч. Таблетки шихты заплавляют в платиновый тигель при температуре 1490 +10 °С, используя установку типа "Донец" с радиочастотным нагревом.

Недостатком данного варианта твердофазного синтеза является:

– использование барабанов со стержневыми мелющимися телами, которые находятся в непосредственном контакте с перемешивающимися оксидами, и прессового оборудования, что приводит к загрязнению исходной шихты уже на стадии ее приготовления ионами железа, которые являются сильными хромофорами;

– использование увлажняющей жидкости (воды или спирта), необходимой для процесса прессования.

На основе научно–технического анализа работ [7,43,17,21,44] нами был разработан и предложен свой способ [24] твердофазного синтеза компактной шихты для выращивания монокристаллов лантангаллиевого силиката методом Чохральского с использованием иридиевых тиглей.

Его сущность заключается в получении компактной поликристаллической шихты лангасита в виде профиллированных таблеток любого диаметра равным внутреннему диаметру ростового тигля для последующего выращивания монокристаллов.

Методика приготовления смеси (La_2O_3 +Ga_2O_3 + SiO_2)

В качестве исходных материалов для приготовления смесей исходных порошков оксидов лантана, галлия и кремния использовали:

– оксид лантана (La_2O_3), марки ЛаО–Д, отвечающий ТУ 48–4–523–89;

– оксид галлия (Ga_2O_3), квалификации ОСЧ 15–2, отвечающий ТУ 6–09–3777–80;

– оксид кремния (SiO_2), квалификации ЧДА, отвечающий ГОСТ 9428–73.

Перед смешиванием исходные оксиды прокаливали при определенной температуре. При выборе режимов прокаливания исходных химических реактивов и последующего твердофазного синтеза компактной шихты лангасита использовались данные дифференциально–термического, гравиметрического и рентгенофазового анализов. Расчет количества исходных оксидов проводился в соответствии с уравнением реакции синтеза:

$$1{,}5\,La_2O_3 + 2{,}5\,Ga_2O_3 + SiO_2 = La_3Ga_5SiO_{14} \qquad (1)$$

Взвешенные в расчетном соотношении исходные компоненты помещались в полиэтиленовую ёмкость и проводилось их смешивание в смесителе типа «пьяная бочка». Приготовленная смесь исходных оксидов помещалась в керамические тигли тигли и проводилось их спекание в интервале рабочих температур 900–1400 °С.

Для проведения экспериментов была выбрана высокотемпературная печь сопротивления типа ВТП–06М1 с использованием хромит–лантановых нагревателей марки ЭХС 20/190/120, максимальная рабочая температура которых 1550 °С. Контроль за измерением температуры в печи проводился с использованием платинородий–платинородиевой термопары марки ТПР – 0679–61. В качестве технологической оснастки использовались:

– тигли из рекристаллизованного корунда марки КВП с максимальной рабочей температурой 1850 °С, отвечающие ТУ 14–8–190–91;

– тигли из чистого оксида алюминия, полученные методом плазменного напыления с максимальной рабочей температурой 1850 °С ;

– комбинированные тигли системы ПЛАТИНА–ОКСИД АЛЮМИНИЯ;

Перед использованием тигли подвергались термическому отжигу по специально разработанной программе зависимости температуры от времени.

Дифференциально – термический анализ

Объектами исследования служили химические реактивы исходных оксидов, их двойные попарно взятые смеси, и смесь из трех компонентов. Дифференциально–термический анализ проводили по методике, описанной в [45], на дериватографе системы Паулика и др. типа ОД–102. Скорость нагревания составляла 10 град/мин. Материал тигля – платина. Чувствительность: ДТА– 1,5; ДТG– 1/15; ТС– 200 мг.

В процессе линейно программируемого нагрева исходной смеси химического реактива оксида лантана (рис. 2) происходит ряд последовательных твердофазных превращений, которые фиксируются на кривых дифференциально–термического анализа. В интервале температур 300–400 °С фиксируется небольшой эндотермический эффект, сопровождающийся потерей массы образца, соответствующей по видимому разрушению гидрооксида лантана, присутствующему в исходном оксиде, что подтверждается данными рентгенофазового анализа. Второй эндотермический эффект в интервале температур 500–600 °С сопровождается дальнейшей потерей массы образца и соответствует удалению по всей видимости оксида углерода. При сравнении ДТА прокаленной окиси лантана с непрокаленной никаких химических превращений не наблюдается. Таким образом, при использовании исходного химического реактива оксида лантана необходимо его предварительное прокаливание, остывание в эксикаторе, быстрое взвешивание, смешивание в закрытой емкости с другими оксидами.

При проведении ДТА оксидов галлия и кремния никаких термогравиметрических превращений и убыли массы навески на кривых ДТА в интервале температур от 25 °С до 1200 °С не наблюдалось. Аналогичная картина при нагревании как двойных смесей исходных оксидов, так и тройной их системы.

Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ огарков после проведения ДТА осуществляли на дифрактометре ДРОН 2,0 на отфильтрованном медном излучении (Ni фильтр) в интервале углов 2Θ=10–180°. Скорость вращения счетчика 2 град/мин. Установление продуктов определяли сравнением полученных рентгенограмм с данными картотеки ASTM [46].

Исходный реактив ОКСИД КРЕМНИЯ, квалификации ЧДА представляет собой рентгеноаморфный кремнезем. РФА огарка данного реактива после проведения ДТА показывает практически чистый кристобалит.

Исходный реактив ОКСИД ГАЛЛИЯ, по данным РФА, представляет собой бета–модификацию оксида галлия. РФА огарка данного реактива после проведения ДТА показывает хорошо раскристаллизованную бета–модификацию оксида галлия.

Исходный реактив ОКСИД ЛАНТАНА по данным РФА представляет собой гексагональный оксид лантана с небольшой примесью гидрооксида лантана. РФА дан-

ного реактива на второй день после нахождения его на воздухе показал практически чистый гидрооксид лантана, что достаточно хорошо согласуется с литературными данными о гидратации и карбонизации оксида лантана [37].

Определенный интерес представляет РФА двухкомпонентных систем исходных

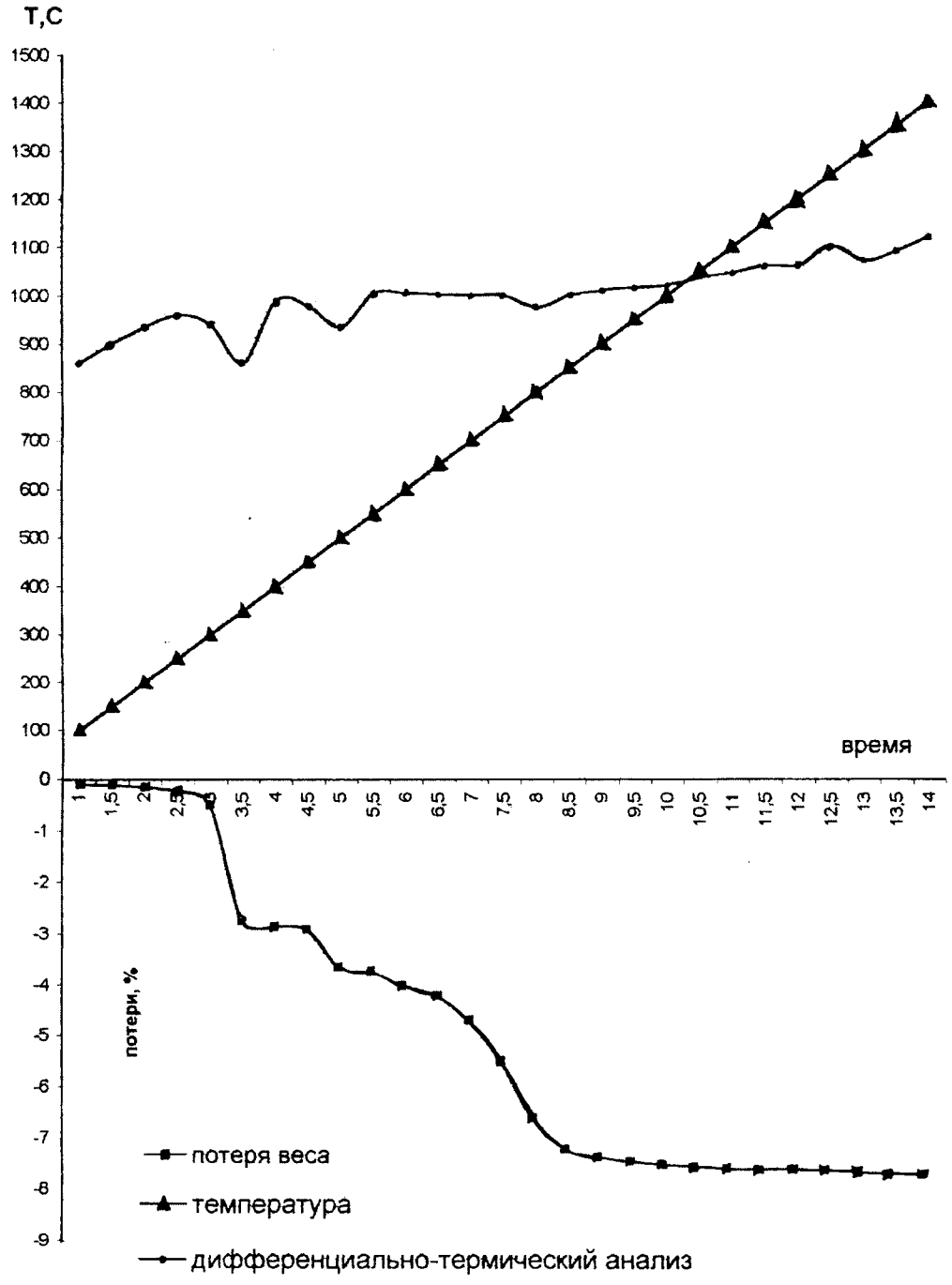


Рис.2. Дериватограмма химического реактива La_2O_3

оксидов после их спекания. РФА огарка системы Ga_2O_3 – SiO_2 представлен тем же оксидом галлия (бета–Ga_2O_3) с небольшой примесью кристаболита и возможной примесью (до 1–2 %) альфа–кварца.

РФА огарка системы La_2O_3–SiO_2 представлен смесью оксида лантана (La_2O_3) и

слабораскристаллизованным гидрооксидом $La(OH)_3$. Кроме них, фиксируются небольшие отражения примесей, не поддающихся идентификации фаз (возможно силикатных).

РФА огарка системы $La_2O_3 - Ga_2O_3$ представлен галлатом лантана $LaGaO_3$ с примесью (7–8 %) оксида галлия (бета–Ca_2O_3).

РФА огарка системы $La_2O_3 - Ga_2O_3 - SiO_2$ прокаленной при 1400 °С представляет собой практически чистый лангасит состава $La_3Ga_5SiO_{14}$.

Изучение фазового состава продуктов взаимодействия в системе $La_2O_3 - Ga_2O_3 - SiO_2$

Для изучения механизма взаимодействия исходных оксидов в печи ВГП–06 1М проводили спекание в интервале температур 900–1400 С при продолжительности 4 ч при каждой температуре. Продукты взаимодействия подвергали рентгенофазовому анализу. Результаты РФА приведены в таблице 1.

Ряд работ [7,17,44], а также наши эксперименты показывают, что в большинстве случаев не удается получить однофазный продукт. При этом, наряду с $La_3Ga_5SiO_{14}$ образуется $LaGaO_3$ и остаются непрореагировавшие оксиды La_2O_3, Ga_2O_3, SiO_2. Такой результат свидетельствует о том, что механизм взаимодействия первичных оксидов лантана, галлия и кремния более сложный. Лантангаллиевый силикат $La_3Ga_5SiO_{14}$ не является первичным продуктом. Как видно из таблицы 1, до 1000 °С никакого взаимодействия в системе исходных оксидов не наблюдается. В интервале температур 1000–1200 °С образуется галлат лантана по реакции:

$$La_2O_3 + Ga_2O_3 = 2\ La\ GaO_3 \qquad (2)$$

При этом в конечном продукте спекания наряду с галлатом лантана остаются непрореагировавшие до конца исходные оксиды. И только в интервале температур 1200–1400 °С идет синтез $La_3Ga_5SiO_{14}$, который при 1400 °С заканчивается образованием практически "чистого" лангасита согласно уравнению реакции:

$$3LaGaO_3 + + Ga_2O_3 + SiO_2 = La_3Ga_5SiO_{14} \qquad (3)$$

Таблица 1

Рентгенофазовый анализ продуктов спекания в системе $La_2O_3 - Ga_2O_3 - SiO_2$

Температура, °С	Фазовый состав
900	$Ga_2O_3 + La_2O_3 + La(OH)_3 + SiO_2$
950	$Ga_2O_3 + La_2O_3 + SiO_2$
1000	$LaGaO_3 + Ga_2O_3 + La_2O_3 + SiO_2$
1100	$LaGaO_3 + Ga_2O3 + La_2O_3 + SiO_2$
1200	$LaGaO_3$ + примеси ($Ga_2O_3 + La_2O_3$) + SiO_2
1300	$LaGaO_3 + La_3Ga_5SiO_{14} + Ga_2O_3$
1400	Практически «чистый» $La_3Ga_5SiO_{14}$

Технология твердофазного синтеза компактной шихты лантангаллиевого силиката

На основе проведенных физико–химических исследований была разработана промышленная технология твердофазного синтеза поликристаллической компактной шихты для выращивания монокристаллов лантангаллиевого силиката методом Чохральского.

Оптимальной температурой прокалки исходных химических реактивов– оксидов лантана, галлия и кремния принималась минимальная температура, при которой в течение 6 часового обжига убыль массы навески исходных реактивов становилась равной нулю. Оптимальной температурой твердофазного синтеза принималась минимальная температура, при которой в течение 6 часового спекания исходных реактивов получался по данным РФА практически однофазный продукт, по составу соответствующий $La_3Ga_5SiO_{14}$. Для спекания была выбрана высокотемпературная печь сопротивления типа ВТП–06 М1 (рис. 3) с хромитлантановыми нагревателями марки ЭХС 20/190/120, максимальная рабочая температура которых 1550 °С. Размер рабочей нагревательной камеры печи составляет 310х220х200 мм, что позволяет получать компактную шихту в виде таблеток диаметром до 150 мм и высотой до 150 мм. Контроль за измерением температуры в печи проводится с использованием платинородий–платинородиевой термопары марки ТПР – 0679–01. Управление печью сопротивления осуществляется через регулятор температуры микропроцессорный прецизионный "Протерм 100", отвечающий ТУ 25 – 7441.0069–88. С использованием данной печи было проведено около 100 лабораторных и промышленных технологических циклов по твердофазному синтезу лангасита. В качестве технологической оснастки, как показали экспериментальные исследования, могут использоваться тигли из рекристаллизованного корунда марки КВП, из чистого оксида алюминия и комбинированные тигли системы ПЛАТИНА (внутренний слой) – ОКСИД АЛЮМИНИЯ (наружный слой). Исходные навески химических реактивов – оксидов лантана, галлия и кремния помещаются в тигли и подвергаются термической обработке при оптимальной температуре, затем охлаждаются в эксикаторе над аморфным кремнеземом до комнатной температуры. Навески прокаленных компонентов шихты, взятые с точностью не менее 0,05 % согласно уравнению реакции (1), перемешиваются с использованием фторопластовых закрытых емкостей в смесителе типа «пьяная бочка» в течение 1,5 ч. Подготовленная к твердофазному синтезу смесь оксидов в тиглях помещается в муфельную печь и подвергается спеканию согласно программе твердофазного синтеза. Синтезированная шихта, остывшая до температуры 150–100 °С помещается в

Рис. 3. Высокотемпературная печь ВТП–06М1 для термической обработки оксидов лантана, галлия, кремния и проведения твердофазного синтеза компактной шихты лангасита.

эксикатор над аморфным кремнеземом.

Полнота протекания твердофазного синтеза контролируется по данным РФА. Навески компонентов рассчитываются таким образом, чтобы вся синтезированная в одном технологическом цикле шихта могла быть полностью заплавлена в тигель. Это позволяет исключить изменение состава расплава из–за нарушения стехиометрии шихты. Разработанная технология твердофазного синтеза позволяет получать шихту лангасита в компактном виде в форме профилированных таблеток (рис. 4) любого диаметра, соответствующего внутреннему диаметру ростовых тиглей, из которых происходит вытягивание монокристаллов.

Рис. 4. Профилированные таблетки шихты лангасита.

Технические и технологические особенности ростовых установок «Кристалл–3М» для выращивания монокристаллов лангасита

Для разработки технологии выращивания монокристаллов лантангаллиевого силиката был проведен научно–технический анализ ростовых установок "Кристалл–

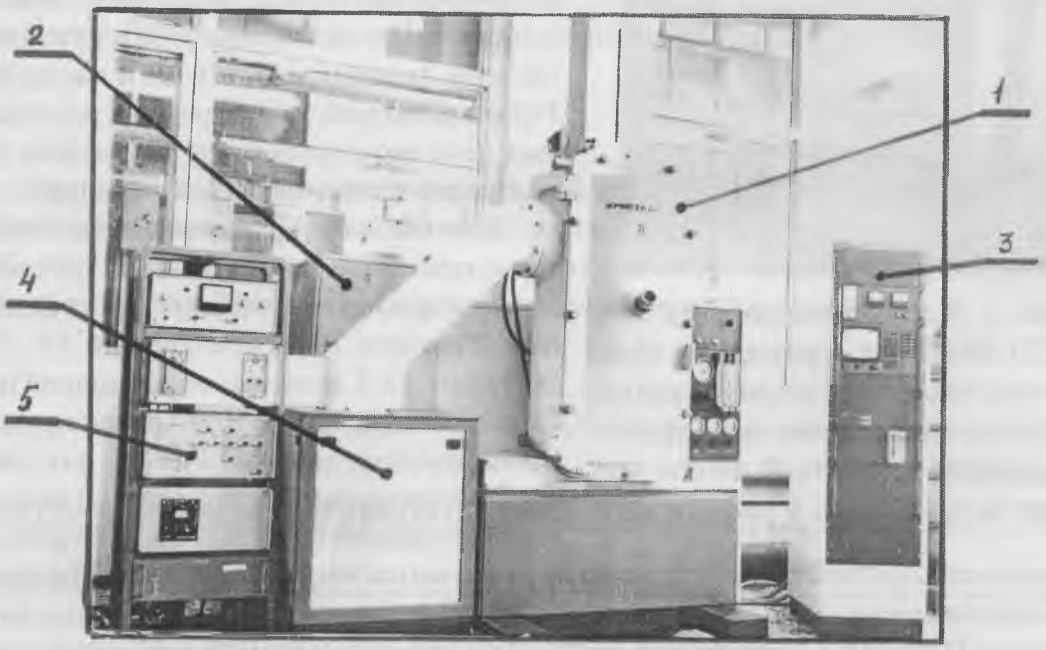


Рис. 5. Ростовая установка «Кристалл–3М».

3М". Установка "Кристалл–3М" (рис. 5) состоит из следующих блоков: кристаллизатора 1, преобразователя частоты тиристорного 2, пульта управления 3, агрегата высоковакуммного, включающего в себя откачной блок 4, стойку управления 5 и предназначена для выращивания монокристаллов ортоалюмината иттрия и алюмоиттриевого граната. Максимальная температура тигля обеспечивает плавление лейкосапфира ГОСТ 22028–76 (2050 °С). Температура плавления лантангаллиевого силиката 1475 °С, что с одной стороны обеспечивает большой запас по температуре. Но как показа-

ли технологические испытания, при выращивании монокристаллов с высокой и средней температурой плавления, возникают электрические пробои индуктора на корпус кристаллизатора, что является конструкторской недоработкой данного типа установок. Для устранения данного недостатка, нами была разработана специальная электрическая схема, согласно которой с помощью развязывающего трансформатора типа ТПТ 63/17 ПК, отвечающего ТУ 16.517,477–75 была произведена гальваническая развязка цепи индуктора от питающей силовой сети. Это позволило заземлить части индуктора наиболее близко прилегающие к корпусу кристаллизатора, устранить электрические пробои и обеспечить безаварийную работу установок на высоких напряжениях.

Исследования и выбор материала для изготовления тиглей, использующихся при выращивании монокристаллов лантангаллиевого силиката

Среди материалов, которые могут быть использованы для изготовления тигля [47], способные выдерживать температуру расплава лантангаллиевого силиката (1475 °С):

– платина ($Т_{пл.}$=1772 °С);

– сплав платины с родием ($Т_{пл.}$ выше 1772 °С);

– иридий ($Т_{пл.}$=2447 °С).

Будучи одним из наиболее ответственных элементов в технологии выращивания качественных монокристаллов методом Чохральского, тигель должен удовлетворять следующим требованиям. Во–первых, температура эксплуатации тигля не должна превышать его максимальной температуры использования ($Т_{мах.}$=0,9$Т_{пл.}$). Во–вторых, тигель должен быть инертным по отношению, как к расплавленной шихте, так и к атмосфере, в которой идет выращивание кристалла. В–третьих, количество "окрашивающих" примесей в материале тигля не должно превышать 3х10–3 масс. %. И, в–четвертых, эллипсность тигля не должна превышать 3 % от диаметра, а толщина стенок не должна изменяться более чем на 10 %. В противном случае изменится симметрия поля электромагнитного индуктора системы нагрева, и тигель начнет интенсивно прогорать.

Как показали исследования, срок службы тиглей диаметром 60–90 мм, изготовленных из чистой платины (Пл 99,9 %), ограничивается 1–2 технологическими циклами, а при больших диаметрах тигля, когда необходим перегрев его стенок для расплавления всего объема шихты практически один неполный цикл. Это объясняется тем, что платина в данных условиях выращивания лангасита работает практически при своей максимальной рабочей температуре. Родий с платиной, согласно диаграмме состояния двойных компонентов [48], образует ряд непрерывных твердых растворов. Чем выше содержание родия в сплаве, тем выше температура плавления сплава, а следовательно, возможность использования данного материала для изготовления тиглей, предназначенных для эксплуатации в системе: $La_2O_3 – Ga_2O_3 – SiO_2$. То есть, за счет упрочняющего легирования, можно снизить развитие коррозии и повысить эксплуатационную стойкость материала. Но, при эксплуатации тиглей, изготовленных из данного сплава, происходит растворение родия в расплаве и, тем самым, снижается качество кристаллов. Единственным материалом, на сегодняшний день удовлетворяющим требованиям его использования в системе $La_2O_3 – Ga_2O_3 – SiO_2$ является иридий, который несмотря на трудности, возникающие при его механической обработке, начиная с середины шестидесятых годов, является основным конст-

Таблица 2

Данные по эксплуатации иридиевых тиглей в ЛАБОРАТОРИИ РАСПЛАВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ВНИИСИМС при выращивании монокристаллов лантангаллиевого силиката

N	Д, мм	Н, мм	Толщина стенки и дна, мм	Кол–во, шт.	Время эксплуатации, ч.	Угар Ir, г/ч.
1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*
1	60	70	1,0	1	7205	96,7
2	60	80	1,0	1	4005	51,7/3843 ч.
3	80	80	1,5	1	2550	–
4	120	120	2,0	1	1967	45,3
5	120	120	2,0	1	2522	27,3/1421 ч.
6	120	120	2,0	1	5488	60,6/4139 ч.
7	160	160	2,0	1	1390	141,2

рукционным материалом для лабораторных и промышленных тиглей, предназначенных к работе в экстремально тяжелых условиях [49]. Иридиевые тигли используются при выращивании оксидных монокристаллов с высокой температурой плавления, таких как шпинель $MgAlO_4$ ($T_{пл.}$=2105 °С), сапфир Al_2O_3 ($T_{пл.}$=2050 °С), алюмоиттриевый гранат (ИАГ) $Y_3AL_5O_{12}$ ($T_{пл.}$=1970 °С), ортоалюминат иттрия (перовскит) $YAlO_3$ ($T_{пл.}$= 1875 °С), галлий–гадолиниевый гранат (ГГГ) $Gd_3Ga_5O_{12}$ ($T_{пл.}$=1735 °С) методом Чохральского, применяемых в микроэлектронике и лазерной технике.

Максимальная рабочая температура иридия 2100 °С, что при сравнении с температурой плавления лангасита (1475 °С) создает большой запас прочности по температуре. Здесь необходимо отметить, что области использования иридия и технология производства тиглей определяются его уникальными физико–химическими и физико–механическими свойствами [50]. Сравнение данных по прочности платиновых и тугоплавких металлов в зависимости от гомологической температуры из монографии Р.И. Джаффи [51] показывает, что в условиях одинаковых гомологических температур прочность иридия выше прочности металлов платиновой группы и тугоплавких металлов с ОЦК решеткой (вольфрама, молибдена, тантала, рения) при больших отношениях $T_{исп.}/T_{пл.}$ О прочности иридиевых тиглей наглядно свидетельствуют данные, полученные в процессе эксплуатационного использования шести иридиевых тиглей, изготовленных на Екатеринбургском заводе по обработке цветных металлов (таблица 2).

Приведенные в таблице данные показывают исключительно высокие механические и термические свойства иридия при высоких температурах, однако наличие кислорода в атмосфере выращивания приводит к некоторым потерям драгоценного металла, что связано с образованием оксидной фазы металла. При этом наибольшие потери иридия происходят с внешней поверхности тиглей за счет образования летучей IrO_2, которая в результате последующего разложения кристаллизуется на холодных стенках тепловых экранов. Кроме того, при использовании керамики из оксида алюминия в качестве подставок под тигли при высокой температуре наблюдается диффузия иридия в поверхностный слой керамики. Визуальное и микроскопические исследования внешней поверхности корундовых подставок, которые непосредственно находились в контакте с дном тигля показало наличие многочисленных пластинок («блестки») иридия размером до 0,1 мм. В этой связи встает вопрос утилизации использованной керамики с целью извлечения иридия. Эта проблема также успешна решена на Екатеринбургском заводе по обработке цветных металлов, где разработа-

на уникальная технология извлечения иридия из бедного вторичного сырья [52].

Согласно [49], основным параметром, определяющим долговечность иридиевого тигля, является способ его изготовления. В ЛАБОРАТОРИИ РАСПЛАВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ с самой положительной стороны зарекомендовали себя сварные тигли (таблица 2) (аргонодуговая сварка при помощи нерасходуемых вольфрамовых электродов), изготовленные из иридия, полученного путем электронно–лучевого переплава.

Екатеринбургский завод на сегодняшний день является мировым лидером в производстве изделий из иридия для нужд предприятий, занимающихся выращиванием монокристаллов из расплавов. С помощью иридиевой проволоки был разработан и способ крепления затравки к кристаллодержателю, позволяющий при расходе иридия на крепление (3,0–3,5 г) удерживать выращенные кристаллы массой до 8 кг в течение 15–20 технологических циклов. Среди материалов для изготовления теплового узла были испытаны: корунд, оксид циркония и кварц. Наиболее технологичным и дешевым материалом был признан корунд, отвечающий ОСТ 11.027.001–73, из которого были изготовлены ростовая и приемная камеры теплового узла.

Физико–химические и технологические особенности выращивания монокристаллов лангасита методом Чохральского

Исследование тепловых условий и разработка конструкции теплового узла

Разработка конструкции и изготовление теплового узла создают условия, обеспечивающие кристаллизацию расплава в виде монокристаллов. Создание тепловых условий, обеспечивающих рост були заданного диаметра при определенных кинетических условиях и характере роста – комплексная задача, которая решается прежде всего путем подбора экранировки, формы, осевых и радиальных размеров индуктора, целесообразностью использования дополнительного нагревателя, скоростью выращивания и вращения кристалла.

Изменение температуры расплава путем изменения напряжения, подаваемого на индуктор во время роста используется для оперативного изменения условий, связанных с самим процессом роста, – разращивание були, корректировки изменения тепловых условий из–за снижения уровня расплава в тигле по мере вытягивания и сведения слитка на конус в конце вытягивания во избежания теплового удара. Поэтому правильно разработанный тепловой узел, состоящий из нагревателя, тигля с подставками, экранов должен создавать нужное тепловое поле в зоне кристаллизации при всех вариантах изменения температуры и скорости выращивания в процессе всего вытягивания.

Во многих случаях быстрое охлаждение були при переходе ее из зоны роста, ограниченной экранировкой в приемную зону теплового узла нежелательно, так как это может привести к растрескиванию були, изменению ее свойств. Поэтому конструкция теплового узла должна учитывать и эти требования. Наиболее часто для экспериментального исследования тепловых полей при вытягивании используется измерение температуры при помощи термопары.

Наиболее важной характеристикой теплового поля служит осевой градиент температуры у фронта кристаллизации, величина которого зависит прежде всего от диаметра выращиваемого кристалла и использования дополнительного нагревателя в верхней приемной части теплового узла.

В начальной стадии работ использовался тепловой узел, представленный на рис. 6. Расплав лантангаллиевого силиката находится в иридиевом тигле 1, разогрев которого осуществляется с помощью водоохлаждаемого индуктора 2. Тигель с расплавом находится на керамической подставке 3 и изолирован от индуктора с помо-

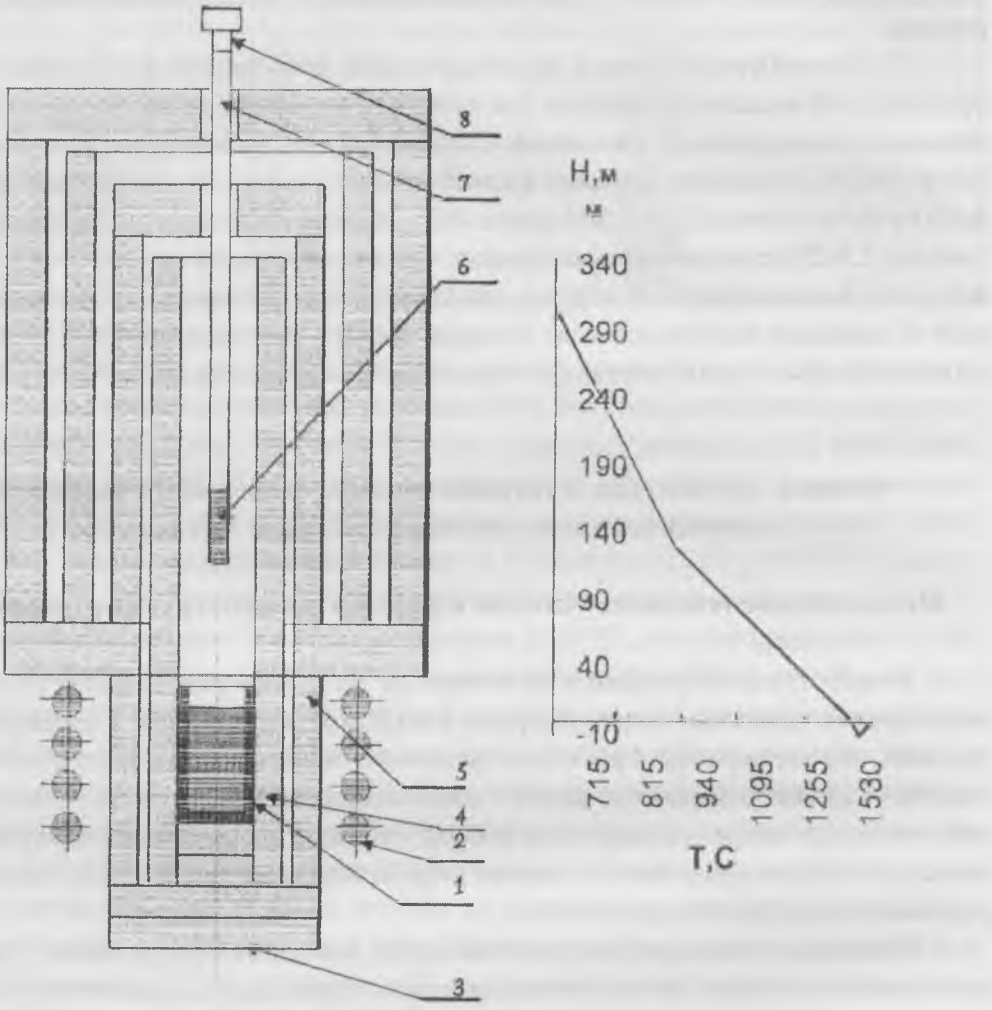


Рис. 6. Первый вариант теплового узла для выращивания лангасита методом Чохральского.

щью керамических труб 4 и 5. Термопара 6 в керамической изолирующей соломке крепится на водоохлаждаемом штоке 7. Вращение и вертикальное перемещение термопары осуществляется с помощью механизма вытягивания 8. На графике зависимости температуры от положения термопары хорошо видна линейная зависимость понижения температуры по мере удаления от поверхности расплава с точкой перегиба на расстоянии 130 мм, где характер кривой становится еще круче. При этом температура на крышке приемной камеры теплового узла составляет 685 °С, а средний градиент температуры по высоте теплового узла, вдоль которого происходит вытягивание кристалла, составляет 27,2 °С. Как показали технологические циклы, выращивание в таких условиях не позволяет получить качественные кристаллы. Во время роста и охлаждения наблюдается их растрескивание. Эти обстоятельства были учтены при разработке второго варианта теплового узла.

Второй вариант теплового узла, с целью достижения минимальных осевых температурных градиентов был оснащен дополнительным нагревателем, установленным на месте внутренней обечайки приемной камеры, изготовленным из сплава ОХ27-Ю5Т, мощностью 1,5 кВт (рис. 7). Его использование во время роста и послеростового отжига кристаллов не позволяло температуре кристалла снижаться ниже определенной величины. Новый тепловой узел был исследован по той же самой методике, что и предыдущий. Температура на поверхности расплава (1475 °С) также была выбрана за отправную. При этом напряжение, подаваемое на индуктор, снизилось приблизительно на 5–7 В по сравнению с предыдущим опытом. График изменения температуры по вертикальной оси представлен на рис. 7. Хорошо видно заметное снижение температурных градиентов над поверхностью расплава. При этом температура на верхней крышке приемной камеры теплового узла составляла 1240 °С, средний осевой градиент 8,1 °С.

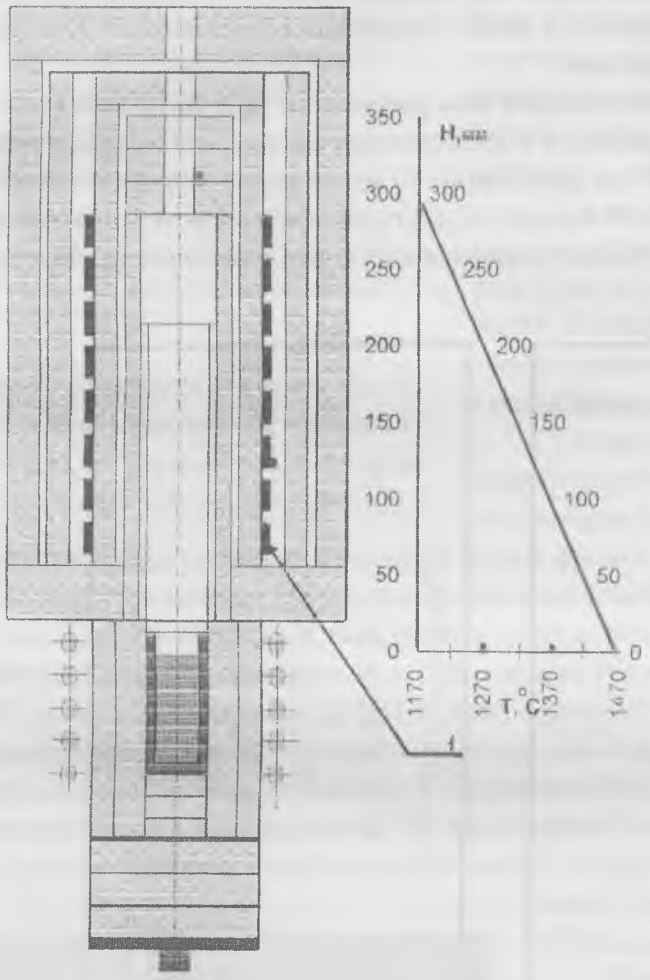


Рис. 7. Второй вариант теплового узла для выращивания лангасита методом Чохральского.

Важной задачей при выращивании качественных кристаллов лангасита является изготовление и крепление затравки к кристаллодержателю, обеспечивающей:

– возможность выращивания кристаллов необходимых размеров и массы;
– наименьшее потребление дорогостоящих материалов;
– проведение как можно большого числа технологических циклов.

Нами было исследовано два варианта изготовления и крепления затравки к кристаллодержателю. В первом варианте (рис. 8, а) затравка с помощью предварительно оттоженной платиновой проволоки крепилась к корундовому кристаллодержателю следующим образом: с одного торца затравки 1, имеющей форму прямоугольной призмы с помощью алмазной пилы делался пропил шириной 2–3 мм и глубиной 3–4 мм для укладки платиновой проволоки 2. Платиновая проволока 2 пропускается через отверстие 3 диаметром 3 мм в кристаллодержателе 4 и укладывается в пропил на затравке. При технологических испытаниях данного варианта изготовления и крепления затравки к кристаллодержателю были получены следующие результаты:

– платиновая проволока в качестве крепежного элемента затравки к кристаллодержателю может использоваться при выращивании относительно небольших по размерам и массе кристаллов (до 1–2 кг);

– при пропиле торцевой части затравки в момент затравливания происходит нарушение сплошности затравочной поверхности, что ведет к двойникованию, блочности выращиваемого кристалла и его последующего растрескивания;

– при выращивании крупногабаритных монокристаллов лангасита при достижении веса кристалла 5 кг в процессе роста произошел обрыв витков платиновой проволоки и кристалл упал в расплав.

Для исключения подобных явлений был разработан другой способ (рис.8, б) изготовления затравки и ее крепления к кристаллодержателю. На боковых поверхностях затравки 1 под углом 90° на расстоянии 10 мм от торца затравки с помощью алмазного сверла на расстоянии 10 мм друг от друга просверливаются два отверстия 2. Аналогично два отверстия 3 просверливаются и на корундовом кристаллодержате-

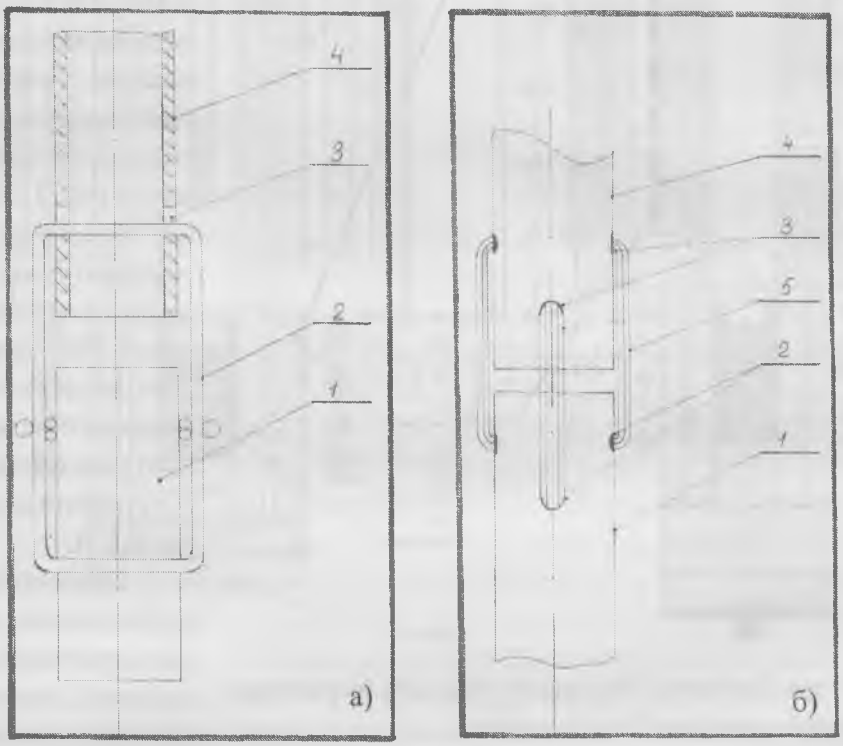


Рис. 8. Варианты изготовления затравки и ее крепления к кристаллодержателю.

ле 4. Далее с помощью иридиевой проволоки 5 диаметром 0,5 мм производится крепление затравки к кристаллодержателю. Данный способ изготовления и крепления затравки к кристаллодержателю был опробован и надежно себя зарекомендовал в 150 технологических циклах. В настоящее время ведутся работы по совершенствованию данного способа изготовления и крепления затравки к кристаллодержателю.

Изучение поверхности формы фронта кристаллизации

Границей раздела между растущим кристаллом и расплавом служит фронт кристаллизации. Важнейшая характеристика фронта кристаллизации – его форма, кото-

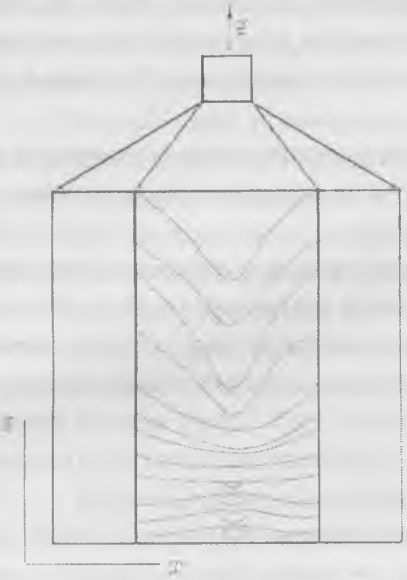


Рис. 9. Изменение формы фронта кристаллизации при постоянных кинетических параметрах выращивания були лангасита в направлении Z.

рая задается тепловыми и кинетическими условиями выращивания, кристаллографическими особенностями растущего кристалла, направлением выращивания и характером структуры растущего кристалла.

В свою очередь форма фронта кристаллизации оказывает влияние на тепловое поле були, а следовательно, и на его кристаллическую структуру. Поэтому одна из важнейших задач при выращивании монокристаллов лангасита – управление формой фронта кристаллизации.

Для определения формы фронта кристаллизации можно использовать быстрый отрыв були от расплава в процессе ее вытягивания. Исследование поверхности отрыва позволяет выявить общий характер фронта кристаллизации и его особенности.

В общем случае, многочисленные экспериментальные данные показывают, что при сохранении кинетических условий выращивания постоянными по мере вытягивания форма фронта изменяется обычно от выпуклой к вогнутой, а увеличение скорости выращивания изменяет форму фронта аналогичным образом. Такое изменение формы фронта кристаллизации было установлено на реальной буле лангасита, выращенной в Лаборатории Расплавных Технологий в направлении Z и исследованной на заводе ГУММА фирмы «ТОКИО ДЕНПА» (рис. 9). Слегка выпуклый фронт кристаллизации в начале процесса вытягивания на расстоянии 10 мм от верхнего конуса был установлен и в результате быстрого отрыва були лангасита выращенной также в направлении Z. Результат такого эксперимента представлен на рис. 10. Аналогичный результат был получен и при выращивании були лангасита в направлении отрицательного (малого ромбоэдра) +54° к оси «У».

Рис. 10. Выпуклая форма фронта кристаллизации були лангасита на длине цилиндрической части 10 мм от верхнего конуса.

Кроме того, как видно из рис. 9, при изменении фронта кристаллизации на вогнутый в центральной части кристалла появляются пузыри. Подобных явлений не наблюдается при выращивании с выпуклым фронтом кристаллизации.

Таким образом, наиболее неблагоприятным для выращивания монокристаллов с низкой плотностью дефектов является вогнутый фронт кристаллизации, а благоприятным – плоский фронт кристаллизации. Поскольку практически обеспечить плоский фронт кристаллизации достаточно сложно, вытягивание лангасита проводится при слегка выпуклом фронте кристаллизации.

Основным фактором, влияющим на

кривизну фронта, является структура гидродинамических потоков в тигле, вызванных вращением кристалла и действием тепловой конвекции. Соотношение этих двух потоков является определяющим параметром и влияет на положение граничной поверхности, разделяющей эти два течения.

Благоприятным для выращивания бездефектных монокристаллов лангасита является случай, когда точка встречи потоков находится на поверхности расплава на некотором расстоянии от кромки були.

При этом в подкристальной области преобладает течение, обусловленное вращением кристалла и направленное из центра к боковой стенке тигля. В противном случае в тигле преобладает тепловая конвекция и точка встречи двух потоков смещается в подкристальную область, что приводит к появлению нежелательных дефектов в растущем монокристалле. Промежуточное положение этой точки вблизи кромки були является в некотором смысле критическим и характеризуется относительной сбалансированностью обоих механизмов движения.

В рамках данной работы были проведены эксперименты по выращиванию монокристаллов лангасита и визуальному наблюдению структуры меридиального течения расплава от момента затравливания и роста шейки кристалла до роста цилиндрической части. Выращивание лангасита проводили из иридиевого тигля при соотношении $R_{кр}/R_{т}=0,716$. Частота вращения кристалла поддерживалась постоянной и равной 10 об/мин. Выращивание осуществлялось в направлении Z.

В режиме затравливания кристалла и роста шейки преобладает тепловая конвекция, когда расплав движется вверх вдоль нагретой боковой стенки тигля, затем проходя вблизи свободной поверхности, охлаждается и опускается вниз на дно тигля в центре области. Поверхность расплава представляет собой хорошо видимые струи, движущиеся от стенок тигля под поверхность кристалла ("ромашка расплава").

Для вывода точки встречи двух потоков из под области кристалла на свободную поверхность расплава был изготовлен индуктор с соотношением $H_{инд}/H_{тиг}=1,67$, позволяющий значительно утеплить дно тигля, а, следовательно, уменьшить радиальный градиент и добиться уже на стадии затравливания ослабления тепловой конвекции. При этом поверхность расплава напоминает «волну», перемещающуюся на его поверхности. Аналогичная картина поверхности расплава наблюдается и при разрастании шейки кристалла в виде прямого конуса, когда при визуальном наблюдении на поверхности расплава вокруг кристалла образуется ярко светящийся ореол и появляется "волна", медленно перемещающаяся за вращающимся кристаллом. При этом граница встречи потоков находится на свободной поверхности расплава.

При выходе кристалла на цилиндрическую часть и соотношении $Д_{кр}/Д_{тигля}=0,71$ точка встречи двух потоков все больше смещается от кромки були к стенке тигля.

На форму фронта кристаллизации оказывают влияние величины и соотношение радиального и осевого градиентов температуры.

Величина осевого градиента температуры и фронта кристаллизации зависят от многих факторов. Рассмотрим их влияние.

При увеличении диаметра були с 35 мм до 40 мм и одинаковой скорости вращения кристаллодержателя, осевой градиент уменьшается. Подтверждением этому является проявление гранных форм роста лангасита диаметром 40 мм в направлении Z в отличии от були диаметром 35 мм, в сечение которой наблюдается окружность.

На величину градиента температуры у фронта кристаллизации влияет и характер теплообмена всей були, а не только той части, которая примыкает к фронту кристаллизации. При выращивании були лангасита идет непрерывное понижение уровня расплава в тигле. Это вызывает перемещение фронта кристаллизации в глубь тиг-

ля, а следовательно и в глубь индуктора. При этом вытягиваемая буля все более подогревается от обнаженных стенок тигля, что приводит к уменьшению градиента температуры у фронта кристаллизации по мере опускания расплава.

Это особенно проявляется при выращивании «косого» среза лангасита в направлении «–» и «+» 54 градуса к оси "У" (рис. 11, а), когда на поверхности були происходит ярко выраженный гранный рост с образованием и расширением граней гексагональной призмы на боковой поверхности кристалла. Это явление «сжимает» булю и уменьшает диаметр эффективного сечения.

Вращение кристалла «сжимает» изотермы температуры к кристаллу. При этом изгиб фронта кристаллизации в сторону кристалла увеличивается с увеличением скорости вращения кристалла.

Исследование влияния технологических параметров на выращивание качественных монокристаллов лангасита

Использование лангасита как пьезоэлектрика предъявляет определенные требования к качеству этих кристаллов. Выращивание лангасита высокого качества определяется прежде всего квалификацией исходных химических реактивов, условиями и способом подготовки шихты, качественным изготовлением затравки, ориентированной в определенном кристаллографическом направлении, заданием формы выращиваемого кристалла, оптимальным управлением формой фронта поверхности кристаллизации, технологическими параметрами самого процесса выращивания. Рассмотрим влияние всех вышеперечисленных факторов на выращивание качественных монокристаллов лангасита.

Влияние квалификации исходных химических реактивов и их предварительной подготовки

В качестве исходных химических реактивов для приготовления смесей порошков оксидов лантана, галлия и кремния использовали:

- оксид лантана (La_2O_3), марки ЛаО–Д, отвечающий ТУ 48–4–523–90, производства Иртышского химико–металлургического завода, с содержанием основного вещества 99,99 %, потери при прокаливании (900 °С)– 3 %;
- оксид лантана (La_2O_3), марки ЛаО–Д, отвечающий ТУ 48–4–523–90, производства Киргизского химико–металлургического завода, с содержанием основного вещества 99, 997 %, потери при прокаливании(900 °С)– 2,4 %;
- оксид галлия (Ga_2O_3), квалификации ОСЧ 15–2, отвечающий ТУ 6–09–3777–80, производства Новосибирского завода редких металлов, с содержанием основного вещества 99,99 %;
- кислоту кремневую безводную (кремния IY окись) SiO_2, квалификации "ЧДА", соответствующую ГОСТ 9428–60, производства Ленинградского завода "Красный химик", потери при прокаливании 1,5 %;
- кремний (IV) оксид аморфный гранулированный квалификации "ОСЧ" 14–4 $(SiO_2)n$, отвечающий ТУ 6–09–5016–82, с содержанием основного вещества 99,99 %, потери при прокаливании при 1300 °С не более 0,06 %, производства Ангарского завода химреактивов.

Как показали технологические испытания, оксид лантана обоих производств является качественным химическим реактивом. Но к использованию данного реактива следует подходить очень осторожно. Об этом свидетельствуют следующие наблюдения. При смачивании водой оксида лантана в условиях, когда теплообмен с окружающей средой исключен или незначителен, происходит разогрев массы вначале медленный, а затем бурный. Тепло выделяется вследствие экзотермической реакции превращения оксида в гидрооксид. В обычных условиях при смачивании оксида лантана (в упаковках массой 1 кг и более) температура достигает сотен градусов, что может вызвать обугливание органической упаковки и даже возгорание. Эта особен-

Рис. 11. Кристаллы лангасита, выращенные в направлениии + 54° к оси «Y» при а) 14 об/мин и б) 6–7 об/мин.

ность оксида лантана подтверждается и данными работы [17], в которой отмечается, что оксид лантана медленно растворяется в воде, но при хранении на воздухе сильно карбонизируется, заметно увеличиваясь в объеме. В работе [20] приведены данные по растворимости оксида лантана и сообщается, что к оценке растворимости этого соединения необходим особый подход. По–видимому, в данном случае следует констатировать факт медленного взаимодействия с водой при обычных температурах. В условиях же достаточно влажного воздуха получается продукт, который может содержать присоединенные и сорбированные до 5–6 молекул CO_2 и до 3–4 молекул H_2O на молекулу La_2O_3.

Как показали экспериментальные исследования, потери при прокаливании исходного оксида галлия составляли 0,3–0,4 %, что также требует предварительной его термической обработки.

Что касается исходного химического реактива SiO_2, то оксид кремния двух квалификаций различается как по форме частиц, их размерам, так и по содержанию входящих в него примесей и по потерям при прокаливании. SiO_2, квалификации ЧДА представлен спеченными конгломератами разной формы и крупности от 0,1 мм до 5–10 мм, что требует измельчения перед его использованием. Оксид кремния, квалификации ОСЧ 14–4 представлен гранулами размером 60–1000 мкм. Потери при прокаливании при 1300 °С не превышают 0,06 %. Более предпочтительным в качестве исходного компонента для твердофазного синтеза компактной шихты лангасита является оксид кремния квалификации ОСЧ 14–4 с содержанием основного вещества 99,99 %.

С учетом особенностей каждого реактива и была разработана методика предварительной подготовки исходных химических реактивов.

При выборе режимов сушки компонентов и прокалки использовались данные ДТА, гравиметрического и РФА. Оптимальной температурой прокалки исходных химических реактивов принималась минимальная температура, при которой в течение 6 часового обжига убыль массы навески исходных реактивов становилась равной 0.

Кристаллографические направления выращивания монокристаллов лангасита

Булю лангасита, выращиваемую методом Чохральского по длине можно разделить на три части. Начальная часть слитка имеет конусообразную форму, что связано с разращиванием слитка от затравки. Далее идет цилиндрическая часть слитка с приблизительно постоянным сечением. Буля заканчивается конусообразным сечением. Такое сведение диаметра були к нулю связано с желанием устранить тепловой удар, который возникает при отрыве слитка от расплава и приводит к появлению дислокаций в последней части були. Кроме того плавное увеличение напряжения на индукторе, приводящее к конусообразному сужению слитка оказывает благоприятное воздействие на послеростовой отжиг кристалла. Для более рационального использования монокристалла желательно чтобы конические части слитка занимали оптимально наименьшую длину и не снижали качества були, а средняя цилиндрическая часть имела постоянный диаметр.

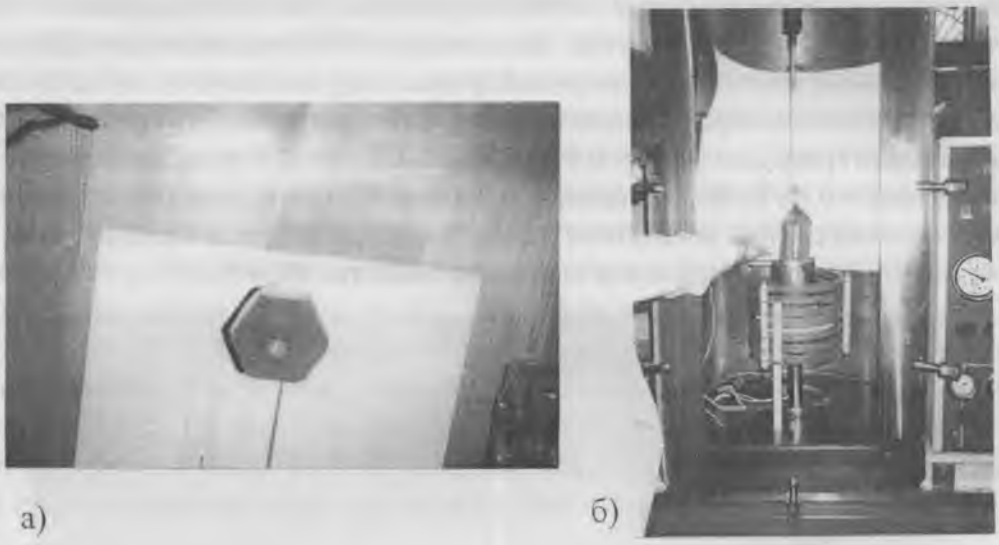
Однако при выращивании в обычных условиях на буле лангасита выявляются кристаллографические особенности, что приводит к отклонению сечения були от круглого и к появлению на поверхности були граней или так называемых ребер.

Проявление этих особенностей на буле зависит от кристаллографического направления выращивания, режима выращивания и характера кристаллизации.

Монокристаллы лангасита $La_3Ga_5SiO_{14}$ имеют основные пирамиды роста в направлении [0001]– пинакоида (Z), положительной тригональной призмы $[11\bar{2}0]$ отрицательного $[01\bar{1}1]$ и положительного $[10\bar{1}1]$ ромбоэдров, дипирамиды [1121].

Скорости выращивания в разных кристаллографических направлениях разные, что требует подбора условий кристаллизации. Кроме того, разработка способов выращивания монокристаллов лангасита по основным пирамидам роста имеет большое значение для изготовления кристаллических элементов заданного кристаллографического направления, так как только в этом случае осуществляется оптимальный подбор геометрических размеров и направления выращивания.

На форму були заметное влияние оказывают и нестационарные процессы, воз-



а) б)

Рис. 12. Кристаллы лангасита, выращенные в направлении а) Z и б) +54° к оси «Y».

никающие при выращивании. При разращивании верхнего прямого конуса на наклонных участках були появляются грани, которые в зависимости от соотношения осевого и радиального градиентов распространяются и на цилиндрическую часть були. Колебания температуры и поверхности расплава вызывают образование на поверхности були так называемой нарезки или кольцеобразных неровностей.

В соответствии с общим принципом огранки на буле проявляются медленно растущие грани, имеющие наибольшую ретикулярную плотность. Мы проводили выращивание монокристаллов вдоль оси Z по направлениям к оси "Y" +54°, –54° и + 36°.

При ориентации [0001] кристаллы лангасита растут в виде шестигранной призмы (рис.12, а). При выращивании монокристаллов лангасита в направлении + 54° к оси «Y» буля имеет элиптически цилиндрическую форму (рис.11,б; 12,б)) (сплюснута в направлении оси «X» и вытянута в направлении «Y»). Боковая поверхность були, выращенной в направлении +54° к оси «Y», представлена сочетанием двух граней гексагональной призмы m(10$\bar{1}$1), двух граней большого ромбоэдра R(h0h1) и двух граней малого ромбоэдра $r(h0h\bar{1})$ (рис.11, б).

Влияние скорости выращивания на качество були

Качество кристаллов лантангаллиевого силиката определятся также скоростью вытягивания кристалла из расплава. Когда кристалл вытягивается из расплава по методу Чохральского, то уровень расплава в тигле понижается. По этой причине кристалл растет фактически быстрее, чем он вытягивается, то есть скорость роста кристалла отличается от скорости его вытягивания из расплава. Рассмотрим взаимосвязь скорости роста и скорости вытягивания кристалла лангасита. Пусть кристалл лангасита растет в единицу времени на величину $H_{выт}$ (рис. 13). За это же время уровень расплава в тигле опустился на величину $H_{понижрасил}$. Убыль массы расплава в единицу времени равняется прибыли массы кристалла (при условии, что не имеется никаких потерь):

$$H_{кр.} = H_{выт.кр.} + H_{пониж. распл.}$$
$$M_{кр.} = M_{распл.}$$

$$\rho_{кр.} \times S_{кр.} \times H_{кр.} = \rho_{распл.} \times S_{распл.} \times H_{распл.},$$

где $\rho_{кр.}$, $\rho_{распл.}$ – плотности кристалла и расплава соответственно; $S_{кр.}$, $S_{распл.}$ – площади сечения кристалла и тигля соответственно;

$$\rho_{кр.} \times S_{кр.} \times (H_{выт. кр.} + H_{пониж. распл.}) = \rho_{распл.} \times S_{распл.} \times H_{пониж. распл.}$$

Предположим, что форма границы фаз и ее положение по отношению к уровню жидкой фазы будут стабильными.

Разделим обе части последнего выражения на время, получим скорость:

$$\rho_{кр.} \times S_{кр.} \times (V_{выт.кр.} + V_{пониж. распл.}) = \rho_{распл.} \times S_{распл.} \times V_{пониж. распл.}$$

$$\rho_{кр.} \times S_{кр.} \times V_{рост\ кр.} = \rho_{распл.} \times S_{распл.} \times (V_{рост\ кр.} - V_{выт.кр.})$$

$$\frac{V_{рост.кр.}}{V_{рост.кр.} - V_{выт.кр.}} = \frac{\rho_{распл.} \times S_{распл.}}{\rho_{кр.} \times S_{кр.}}$$

После преобразования получим следующее выражение для скорости роста кристалла:

$$V_{рост.кр.} = V_{выт.кр.} \times \frac{\rho_{распл.} \times S_{распл.}}{\rho_{распл.} \times S_{распл.} - \rho_{распл.} \times S_{кр.}}$$

Принимаем, что площадь расплава (S распл.) равна площади сечения тигля (S тигля) и, выражая площади сечения тигля и кристалла соответственно через внутренний радиус тигля и радиус вытягиваемого кристалла, получим окончательное выражение, связывающее скорости роста кристалла и его вытягивание из расплава:

$$V_{рост.кр.} = V_{выт.кр.} \times \frac{R_{тигля}^2 \times \rho_{распл.}}{R_{тигля}^2 \times \rho_{распл.} - R_{кр.}^2 \times \rho_{кр.}}$$

В ходе постановки технологических циклов была определена плотность расплава лантангаллиевого силиката. Ее величина составляет 5,3 г/см^3 в отличие от плотности кристалла, величина которой 5,74 г/см^3. Определение величины плотности расплава позволяет более точно рассчитывать скорость вытягивания кристалла при заданной скорости его роста. В процессе отработки технологических параметров скорость роста кристаллов изменялась в интервале от 5 до 1 мм/ч. Наиболее оптимальной скоростью выращивания качественных кристаллов лантангаллиевого силиката является 2 мм/ч.

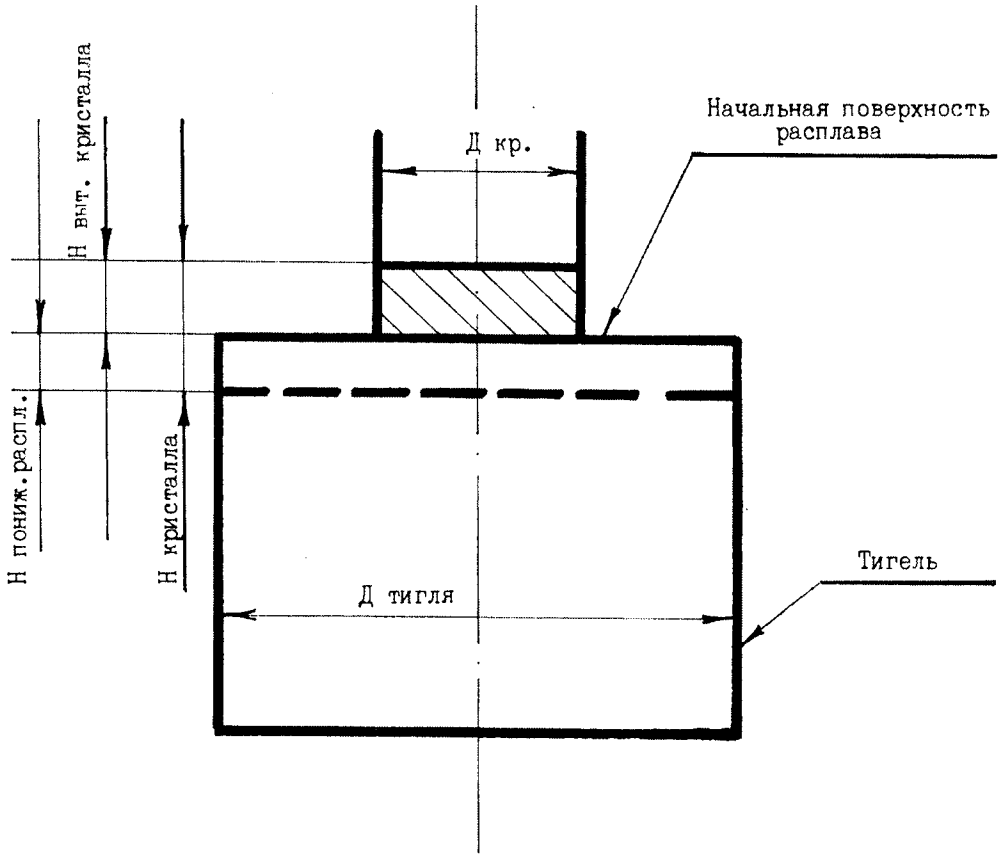


Рис. 13. К расчету скорости роста лангасита по методу Чохральского.

Влияние скорости вращения кристаллодержателя на процесс выращивания и морфологические особенности кристаллов

Скорость вращения кристалла во время его вытягивания из расплава при постоянных значениях кинетических параметров и тепловых условиях оказывает влияние на гранные и округлые формы були. При вытягивании по Чохральскому тепловой поток направлен из расплава через кристалл к кристаллодержателю и в окружающую среду (газ) через боковые поверхности кристалла. В зависимости от соотношения осевого и радиального градиентов изотермы могут быть выпуклыми и вогнутыми. Согласно [53], размер грани убывает с увеличением градиента температуры на фронте кристаллизации и растет с радиусом кривизны округлого фронта.

При выращивании були лангасита в направлении Z при постоянной скорости вращения кристаллодержателя 10 об/мин на боковой поверхности були гранные формы плавно переходят в округлые (рис.14, а). Уменьшая скорость вращения кристаллодержателя до 4 об/мин, мы получали практически круглые в сечении були (рис. 14, б). При увеличении скорости вращения кристаллодержателя с 10 до 12 об/мин при росте цилиндрической части, рост були в направлении Z происходит в виде шестигранной призмы (рис. 14, в).

Как уже было сказано выше, при выращивании монокристаллов лангасита в

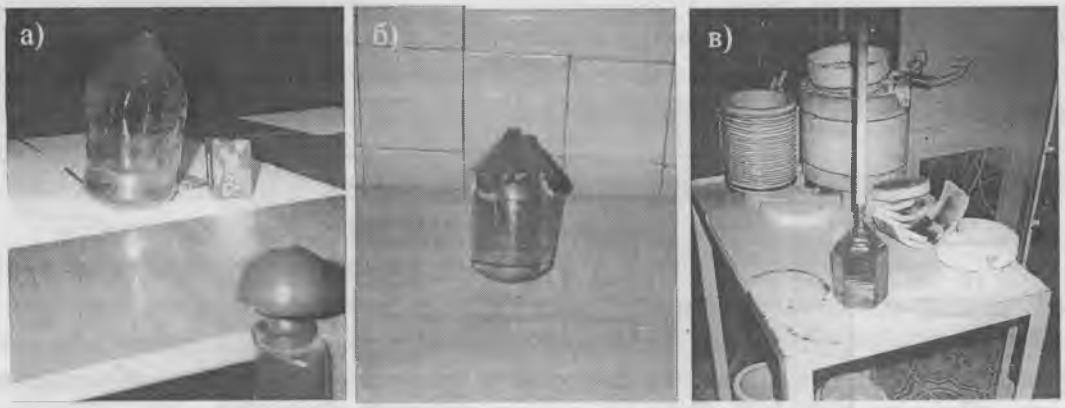


Рис. 14. Кристаллы лангасита, выращенные в направлении Z при разных скоростях вращения кристаллодержателя.

направлении + 54° к оси «У» буля имеет эллиптически цилиндрическую форму (рис.11) (сплюснута в направлении оси «Х» и вытянута в направлении «У»). Боковая поверхность були, выращенной в направлении +54° к оси «У», представлена сочетанием двух граней гексагональной призмы m(1010), двух граней большого ромбоэдра R(h0h1) и двух граней малого ромбоэдра r(h0h1). При выращивании були со скоростью вращения кристаллодержателя больше 7 об/мин происходит ярко выраженный гранный рост с образованием граней гексагональной призмы на боковой поверхности кристалла (рис.11,а).Это приводит к уменьшению эффективного сечения були, и как следствие, невозможности изготовления пластин заданного диаметра. Выращивание монокристаллов лангасита в направлении +54° к оси «У» со скоростью вращения кристаллодержателя 1–7 об/мин позволяет избежать искривления формы кристалла и получать в сечении перпендикулярном оси роста, площадь, позволяющую при распиловке перепендикулярно оси кристалла, изготавливать пластины заданного диаметра (рис.11,б).

Аналогичное влияние при постоянной скорости вращения кристаллодержателя оказывает и изменение осевого градиента и его соотношение с радиальным.

Выращивание бесцветных монокристаллов лангасита

В ходе проведения технологических циклов было установлено, что цвет кристаллов лангасита меняется от красно–бурого до бесцветного в зависимости от атмосферы роста. При выращивании в атмосфере газообразного аргона квалификации «ОСЧ» были получены совершенно прозрачные кристаллы лангасита. При появлении в атмосфере выращивания кислорода цвет кристаллов лангасита изменяется от прозрачного до красно–бурого. Оранжево–бурый цвет является результатом большого содержания кислорода в ростовой среде.

Способ выращивания монокристаллов лангасита методом Чохральского на ростовых установках "Кристалл–3М"

В результате выполненных физико–химических и технологических исследований во ВНИИСИМС была разработана промышленная технология выращивания

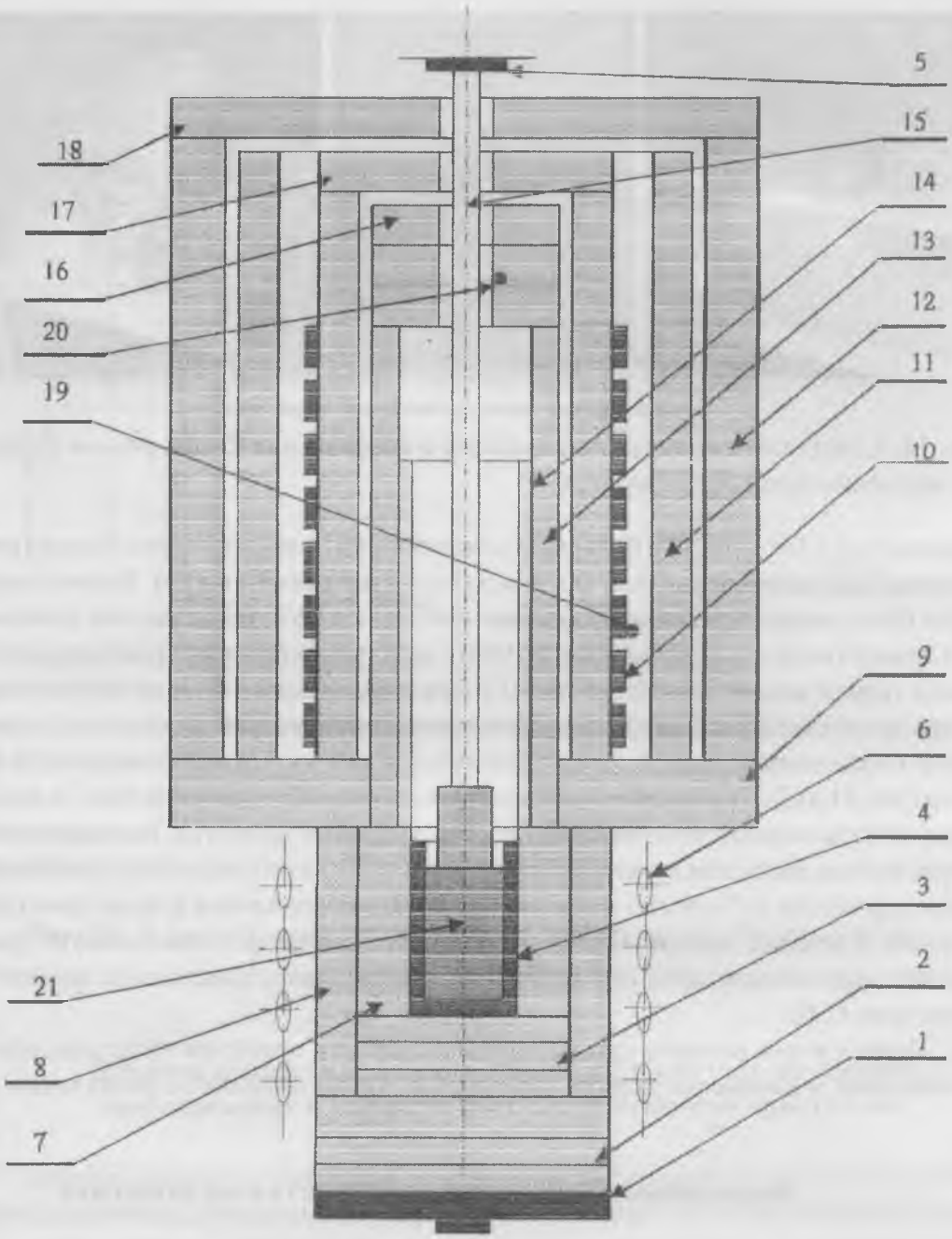


Рис. 15. Тепловой узел для выращивания лангасита методом Чохральского на ростовых установках «Кристалл–3М».

крупногабаритных монокристаллов лангасита диаметром до 86 мм, длиной цилиндрической части до 100 мм методом Чохральского на ростовых установках «Кристалл–3М», на которую было получена три патента Российской Федерации [24,25, 26].

Выращивание лангасита методом Чохральского осуществляется путем последовательного выполнения следующих стадий процесса:

–термическая подготовка исходных химических реактивов: оксидов лантана, галлия и кремния;

–твердофазный синтез компактной шихты лангасита в виде профилированных

таблеток заданного диаметра;

–изготовление и сборка теплового узла, создание вакуума не хуже 10–3 Па, напуск газовой смеси и предварительное наплавление расплава;

- окончательная сборка теплового узла, создание вакуума не хуже 10–3 Па, напуск газовой смеси, разогрев и гомогенизация расплава;

- затравливание и выход растущего кристалла на диаметр роста;

- непосредственное выращивание кристалла;

- прекращение роста и послеростовой отжиг кристалла;

В подготовленной ростовой камере кристаллизатора ростовой установки "Кристалл–3М" производится сборка теплового узла (рис.15). На рабочий столик 1 последовательно устанавливаются три корундовых диска 2 диаметром 215 мм и три корундовых диска 3 диаметром 120 мм, на которые помещается иридиевый тигель. Далее с помощью медного стержня закрепленного к водоохлаждаемому штоку 5, производится центровка тигля относительно индуктора 6. Вокруг иридиевого тигля 4 устанавливаются корундовые сегменты 7 на корундовые подставки 3 и корундовая труба 8 на корундовые подставки 2. На корундовую трубу 8 устанавливается корундовая подставка 9, на которую последовательно устанавливаются верхний нагреватель 10 и корундовые трубы 11 и 12. Внутри верхнего нагревателя 10 на корундовые сегменты 7 устанавливаются корундовые сегменты 13 и направляющая алундовая трубка 14. Далее к водоохлаждаемому штоку 5 крепится кристаллодержатель 15 и производится его центровка относительно иридиевого тигля 4. На корундовую трубу 13 последовательно устанавливаются три корундовых крышки 16 с отверстиями в центральной части. Затем на корундовую трубу с верхним нагревателем 10 и на корундовую трубу 12 устанавливаются корундовые крышки 17 и 18. В пространство между корундовой трубой 11 и верхним нагревателем 10 и на верхнюю крышку 16 устанавливаются Pt–Pt (Rh) термопары 19 и 20 для контроля температуры на нагревателе и осевого градиента между поверхностью расплава 21 и верхней крышкой 16. Наплавление расплава 21 в иридиевый тигель 4 осуществляется с помощью водоохлаждаемого индуктора 6. Далее производится вакуумирование ростовой камеры кристаллизатора до (1,2–1,4)х10–3 Па, напуск газовой смеси (99 % Ar + 1 % O_2), включение нагрева для расплавления компактной шихты лангасита, помещенной в иридиевый тигель 4. Наплавление расплава 21 в иридиевый тигель 4 осуществляется с помощью водоохлаждаемого индуктора 6. Питание индуктора осуществляется от сети трехфазного переменного тока напряжением 380 В через трансформатор и тиристорный преобразователь частоты. На рис.46 представлен полностью собранный тепловой узел в камере кристаллизатора ростовой установки «Кристалл–3М». Шихта в тигле расплавляется до исчезновения «островков» твердого материала. С целью гомогенизации расплав лангасита выдерживается при температуре плавления в течение некоторого времени.

Одно из основных условий, обеспечивающих рост монокристаллов при вытягивании – правильное затравливание. Как было установлено экспериментальными исследованиями, режим затравливания не зависит существенно от длины затравки и ее сечения. Мы использовали затравки сечением 10х10 мм и длиной 40 мм от конца затравочной поверхности до начала корундового стержня (затравкодержателя).

Затравки вырезали в определенном кристаллографическом направлении из заранее выращенного монокристалла. При опускании затравки в расплав, последний, за счет сил поверхностного натяжения, поднимается на затравку выше уровня расплава. Для обеспечения роста монокристалла, перед началом вытягивания, расплав необходимо выдержать в течение времени, достаточного для образования между затравкой и расплавом столбика расплава. Конец затравки, погружающийся в расплав,

должен быть чистым от посторонних частиц и пленки, наличие которых нарушает контакт затравки с расплавом и вызывает поликристалличность в нарастающей на затравке твердой фазе. Лучшему контакту затравки с расплавом способствует предварительный прогрев затравки на расстоянии 5–10 мм над поверхностью расплава до ее касания с ним. После гомогенизации расплава рабочий конец вращающегося затравочного кристалла погружается в расплав на 1–2 мм. Скорость вращения кристалла составляет 1–15 об/мин. Оптимальной является такая температура расплава, при которой затравочный кристалл не оплавляется при погружении в расплав и обрастает по диаметру новым материалом. В случае оплавления затравка приподнимается над расплавом и задается снижение температуры путем понижения напряжения на индукторе на 1–2 В в зависимости от перегрева расплава. В случае, если затравка начинает интенсивно обрастать новым материалом, то задается повышение температуры путем увеличения напряжения на индукторе без отрыва затравки от расплава. При достижении оптимальной температуры включается подъем кристаллодержателя с определенной скоростью и происходит рост "шейки" кристалла. При достижении растущим кристаллом необходимых параметров: скорости роста, приращении массы, процесс выращивания переходит в автоматический режим, согласно заложенной в ЭВМ программе: рост прямого конуса, рост цилиндрической части и рост обратного конуса. При этом осуществляется постоянный визуальный контроль за растущим кристаллом и контроль с использованием ЭВМ "Электроника–60М" по параметрам приращения веса, изменения веса кристалла и диаметра кристалла. Последняя стадия выращивания кристалла – прекращение роста, которое осуществляется путем отрыва кристалла от расплава. Послеростовой отжиг и охлаждение кристалла осуществляется в условиях снижения температуры путем уменьшения напряжения на индукторе и верхнем нагревателе с определенной скоростью.

Рис. 16. Були лангасита диаметром 86 мм, выращенные в направлении термостабильного среза.

Таким образом, технологический цикл выращивания монокристаллов лантангаллиевого силиката диаметром 86 мм и длиной цилиндрической части 100 мм может быть следующим:

- подготовка установки к циклу и сборка теплового узла– 2 ч;
- вакуумирование ростовой камеры, напуск газовой смеси (99% аргона + 1 % кислорода)– 12 ч, гомогенизация расплава, затравливание –8 ч;
- рост кристалла – 80 ч;
- прекращение роста, послеростовой отжиг, демонтаж установки – 63 ч;

ИТОГО – 153 ч.

На рис. 16 представлены були лантангаллиевого силиката диаметром 86 мм, выращенные в направлении термостабильного среза.

Кристаллографические свойства лангасита

Как отмечалось выше, лангасит по пьезоэлектрическим свойствам занимает промежуточное положение среди известных пьезоэлектриков: (таблица 3) от кварца, обладающего температурно–стабильными срезами и низкими коэффициентами электромеханической связи, до танталата лития, имеющего высокие значения $K_{эмс}$ с низкой температурной стабильностью. Отличительной особенностью лангасита в этом ряду является отсутствие фазовых переходов до температуры плавления, что делает его исключительно важным пьезоэлектриком, работающим при высоких температурах (~1000°С), что служит основной причиной разработки пьезоэлектрических датчиков на основе лангасита.

Кристаллы ЛГС близки по твердости к кварцу, но различие в линейном расширении α_{33} в 3 раза, будет проявляться в особенностях процесса механической обработки при изготовлении ориентированных кристаллических элементов. Элементарные ячейки ЛГС и кварца сопоставимы по параметру *c* и различаются по *a* в два раза, что отражается на морфологии кристаллов – направление нормали грани ромбоэдров относительно оси Y составляет 38°13' для кварца, 54°04' для лангасита.

Близость пространственных групп структур кварца и лангасита будет характе-

Таблица 3

Физические и пьезоэлектрические свойства кристаллов лангасита в сравнении с кварцем и танталатом лития [13, 54]

Свойства	Кварц	Лангасит	Танталат лития
Класс симметрии	$P3_121$ D_3^2	$P321$ D_3	$R3c$ C_{3v}^6
Параметры элементарной ячейки, Å	a = 4,913 c = 5,405	a = 8,162 c = 5,087	a = 5,154 c = 13,783
Температура плавления, °С	1710	1470	1650
Твердость по Моосу	7	6,5	6,7
Температура фазовых переходов, °С	573.5	---	660
Плотность, г/см^3	2.65	5.75	7.45
Коэффициент линейного расширения, $\times 10^{-6}$			
α_{11} α_{33}	7.10 13.24	5.11 3.61	22.0 1.20
Коэффициент электромеханической связи, %			
k_{12} k_{26}	0.14 0.098	16 13	44 19
Диэлектрическая проницаемость			
$\varepsilon_{11}/\varepsilon_0$ $\varepsilon_{33}/\varepsilon_0$	4.52 4.64	18.99 (20.4)* 49.32 (53.9)*	51 45

* - изм. ВНИИСИМС.

Таблица 4

$A_3BC_3D_2O_{14}$, P_{321} (D^2_3), Z=1

Индекс	3A	B	3C	2D	14O	Формула
Точечная сим. позиц.	C_2(3e)	D_3(1a)	C_2(3f)	C_3(2d)	C_3(2d), C_1(6g), C_1(6g)	
Положение атома	3Ca	Ga	Ga+2Ge	2Ge	12O+2O	$Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$
	3La	Ga	3Ga	Ga+Si	12O+2O	$La_3Ga_5SiO_{14}$
	3La	0,5Ga+0,5Nd	3Ga	2Ga	12O+2O	$La_3Ga_{5,5}Nd_{0,5}O_{14}$
	3La	0,5Ga+0,5Ta	3Ga	2Ga	---	$La_3Ga_{5,5}Ta_{0,5}O_{14}$
	3La	Sb	2Si+Zn	2Zn	---	$La_3Zn_3Si_2SbO_{14}$
	3La	Nb	2Si+Ga	2Ga	---	$La_3Ga_3Si_2NbO_{14}$

ризовать подобие общих физических свойств кристаллов, при этом кристаллические структуры не имеют общих признаков. Структура лангасита, как отмечалось выше, представляет собой слоевой мотив тетраэдрического и промежуточного слоев в направлении оси [0001]. Расположение атомов La, Ga, Si, и O в лангасите и других изоморфных соединений по симметриям точечных позиций приведены в таблице 4.

Расположение атомов в элементарной ячейке в проекции на плоскость <0001> показана на рис.17. Учитывая, что в пространственной группе лангасита ось третьего порядка не обладает элементами вращения (ось не винтовая), то кристаллы не должны обладать вращением плоскости поляризации световой волны. Тем не менее, в работах [2,55] отмечено вращение поляризации световой волны и зафиксированы фигуры Эри, которые образуются при прохождении поляризованного светового луча через кристаллические пластины, обладающие правым и левым вращением (рис.18). Такое аномальное поведение светового луча обусловлено искажением La–полиэдра (точечная симметрия позиции C_2), которое образует проявление правого или левого вращения луча. Для кристаллов лангасита, выращенных в лаборатории расплавных технологий, установлено правое вращение световой волны, аналогичное вращению луча, обнаруженному в кристаллах, выращиваемым в других организациях. Кристаллы ланга-

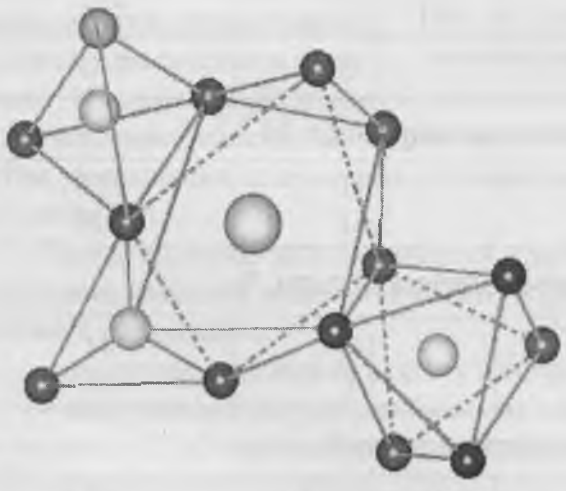


Рис. 17. Элементарная ячейка на плоскость <0001>.

сита могут быть отнесены к квазиправой модификации, поэтому по аналогии с кварцем обладать проявлением квазибразильских двойников, которые на данный момент не обнаружены.

В процессе выращивания лангасита были выделены участки, содержащие дофинейские двойники (рис.19), которые видны на поверхности пластин после химического травления.

При рентгеновской ориентации пластин лангасита установлено наличие участков, имеющих отклонение в ориентации до нескольких градусов, которые образуют блочную структуру були. Перечисленные выше структурные нарушения имеют характерно выраженные проявления на поверхности були в виде дополнительных граней (чаще в виде небольших длинных ребер). Аналогично кварцу, в лангасите установлено присутствие включений (в основном – металлическая фаза) в виде треугольных или шестиугольных пластин размером менее 50 мкм (рис.20).

Рис. 18. Фигуры Эри.

Рис. 19. Дофинейские двойники.

Как и все кристаллы, полученные расплавными методами, в лангасите присутствуют локальные напряжения чаще всего в центральной области, привязанные к скоплению линейных дефектов (рис.21), и распределенные напряжения, вызванные секториальным строением кристаллов. На базисной поверхности <0001> в процессе химического травления видны ямки травления, расположенные на сегментных линиях в периферийной части пластин. В процессе выращивания линейные дефекты занимают или центральное расположение, или подходят к внешним границам.

Оценку качества кристаллов лангасита по включениям и дислокациям можно проводить на основе требований МЭК 758 по включениям и дислокациям.

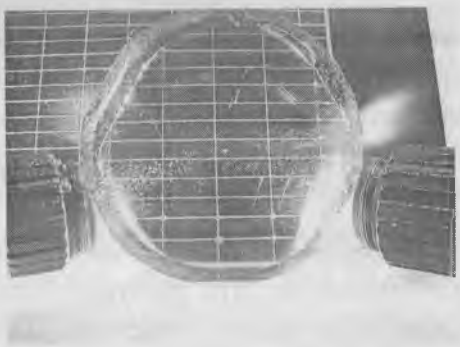


Рис. 20. Общий план присыпки и их форма.

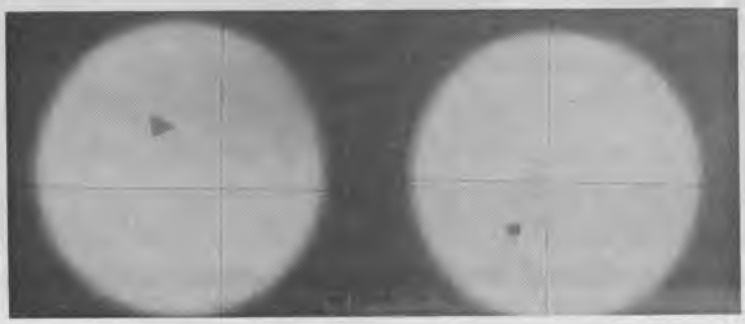


Рис. 21. Локальные дефекты.

Таблица 5

Значение скоростей продольных и поперечных акустических волн в кварце и кристаллах со структурой лангасита при 293 °К [54,56]

Направление	Тип волны	Скорость волны (10^3 м/с)				
		SiO_2	LGS		LGN	LGT
			[56]	ВНИИСИМС		
X – срез, $[11\bar{2}0]$, $[11\bar{2}0]$, $[11\bar{2}0]$	продольная $V_{L[11\bar{2}0]}$	5.751	5.784	5.750	5.667	5.565
	быстрая поперечная $V_{L[11\bar{2}0][0001]}$	5.115	3.344	3.319	3.161	3.141
	медленная поперечная $V_{[11\bar{2}0][10\bar{1}0]}$	3.298	2.354	2.381	2.274	2.251
Y – срез, $[11\bar{2}0]$, $[11\bar{2}0]$, $[11\bar{2}0]$	квазипродольная $V_{L[10\bar{1}0]}$	6.007	5.792	5.757	5.665	5.563
	квазипоперечная $V_{[10\bar{1}0][001]}$	4.325	2.971	3.019	2.866	2.853
	медленная поперечная $V_{[11\bar{2}0][10\bar{1}0]}$	3.916	2.767	2.743	2.622	2.610
Z – срез, [0001]	продольная $V_{L[0001]}$	6.322	6.753	6.754	6.607	6.527
	поперечная $V_{L[0001][11\bar{2}0]}$	4.689	3.021	3.058	2.916	2.882

Упругие свойства

В современной акустоэлектронике и пьезотехнике с высокими требованиями к стабилизации частоты требуется определение соответствующих направлений и срезов кристаллических элементов. Для определения скоростей упругих волн (УЗВ) в заданном направлении необходимо измерение скоростей в основных направлениях [0001], $[10\bar{1}0]$, $[11\bar{2}0]$. Сравнительные значения скоростей УЗВ для лангасита и кварца, измеренные фазово–импульсным методом, приведены в таблице 5.

На основе этих результатов рассчитаны значения упругих постоянных c_{ij} для лангасита, выращенного во ВНИИСИМС, и проведено сравнение с кварцем и лангаситом, выращенным в МГУ (физический факультет МГУ) (таблица 6).

По разработанной в ОФИ методике измерения скорости УЗВ по объему кристалла, было проведено определение скорости УЗВ $V_{S[0001]}$ в направлении $[11\bar{2}0]$ и $V_{[11\bar{2}0][01\bar{2}0]}$ в направлении [0001] от затравки к нижней части були (рис.21). Значение скоростей УЗВ показывает поперечную в плоскости <0001> и продольную в плоскости $< 11\bar{2}0 >$ неоднородность материала, что соответствует общим представлениям изменения свойств кристаллов, выращенных методом Чохральского.

Таблица 6

Упругие свойства (25 °С) для кварца, LGS, LGN, LGT [56]

Материал	Кварц	LGS		LGN	LGT
Упругие постоянные (10^9 Н/м^2)		[56]	ВНИИСИМС		
$c_{11} = c_{22}$	86.74	189	189.2	190.7	189.4
c_{12}	6.99	105		109.3	108.4
$c_{13} = c_{23}$	11.91	95		98.2	132.0
$c_{14} = -c_{24} = c_{56}$	-17.91	15	14.24	13.5	13.7
C_{33}	107.2	262	262.5	260.5	262.9
$c_{44} = c_{55}$	57.94	54	53.81	50.4	51.25
$c_{66} = (c_{11}-c_{12})/2$	39.88	42	42.2	40.7	40.52
Пьезоэлектрические коэффициенты (К/м^2)					
$e_{11} = -e_{12} = -e_{26}$	-0.171		-0.431	-0.425	-0.44	-0.54
$e_{14} = e_{25}$	0.0406		0.108		0.05	0.07
Диэлектрические постоянные						
$\varepsilon_{11}/\varepsilon_{22}$	4.42		19.0	22.1	20.2	19.0
$\varepsilon_{33}/\varepsilon_{22}$	4.{6,3}2,1		51.9	58.8	52.0	52.0
Частотная постоянная, Y-срез КГц/мм)	1958		1372		1332	1314

Используя традиционную технологию изготовления кристаллических резонаторов, были разработаны резонаторы на основе ЛГС с температурно–частотными характеристиками близкими к кварцевым БТ–резонаторам (рис.22). Сравнительные характеристики изготовленных резонаторов приведены в таблице 7.

Резонаторы на основе ЛГС в отличие от кварцевых обладают более низким сопротивлением ~3 ÷ 5 раз, которое незначительно возрастает при возбуждении на гармониках. И в этом случае нарушается зависимость $R_n \sim R_n''$. Также не соответствует классическим представлениям возрастание добротности при гармониковых возбуждениях. Низкое значение добротности резонаторов на лангасите ~10 раз может быть связано с недостаточно оптимальной конструкцией резонаторов и несовершенством выращиваемых кристаллов. Тем не менее резонаторы, возбуждаемые на гармониках, могут заменить аналогичные кварцевые резонаторы при работе в высокочастотной области в результате низкого затухания гиперзвука с частотой 300–900 МГц [55].

Рис. 22. Ямки травления, распределение по поверхности и их форма.

Таблица 7

Параметры резонаторов изготовленных из кварца и лангасита

Кварц			
Параметр	*Основная мода*	*3я гармоника*	*5я гармоника*
Частота, f [КГц]	10125	30353	51566
Сопротивление, R [Ом]	6,5	210	616
Добротность, Q	106000	20800	не измерено
Частота, f [КГц]	10085	30248	50425
Сопротивление, R [Ом]	7,5	173	606
Добротность, Q	97000	21400	не измерено
Частота, f [КГц]	12125	36375	60625
Сопротивление, R [Ом]	8,3	42	206
Добротность, Q	63500	88600	15400

Лангасит			
Параметр	*Основная мода*	*3я гармоника*	*5я гармоника*
Частота, f [КГц]	9904	29980	50014
Сопротивление, R [Ом]	1,5	4,6	1,5
Добротность, Q	9310	18800	73200
Частота, f [КГц]	9911	30000	50040
Сопротивление, R [Ом]	1,7	3,3	2,6
Добротность, Q	8450	21600	30000
Частота, f [КГц]	9898	29965	49982
Сопротивление, R [Ом]	1,7	1,6	1,7
Добротность, Q	8790	41900	49500
Частота, f [КГц]	9901	29979	49987
Сопротивление, R [Ом]	7,5	12,0	13,7
Добротность, Q	2070	4930	156
Частота, f [КГц]	9920	29989	50000
Сопротивление, R [Ом]	27,8	14,3	14,4
Добротность, Q	667	7290	164

Выводы

В настоящее время ВНИИСИМС обладает промышленной технологией выращивания крупногабаритных кристаллов лангасита по основным пирамидам

роста методом Чохральского на установках «Кристалл–3М».

Предварительные измерения свойств кристаллов позволяет разработать методику определения качества лангасита и возможность его совершенствования.

Оптимизация конструкции гармониковых резонаторов на лангасите позволит изготавливать конкурентоспособные резонаторы в диапазоне 90 – 200 МГц.

Авторы выражают глубокую признательность Л.А. Гордиенко, Л.И. Циноберу, А.Л. Талису и главе представительства в Москве японской фирмы "Сантек Ко. ЛТД." С. Сакагучи за постоянный интерес к работе и стимулирующие обсуждения. Авторы благодарят Г.В. Данилову, Б.Н. Колодиева, Я.П. Смука, А.К. Селихова, В.С.Коваленко, Т.Б.Соловьеву за помощь подготовки экспериментальных результатов.

Список литературы

1. *Горностаев Ю.* Мобильные системы третьего поколения /РС WEER/RE №14, 19 апреля, 1999 г. с.24–27.
2. *Каминский А.А., Саркисов С.Э., Милль Б.В., Ходжабагян Г.Г.*. Генерация стимулированного излучения ионов Nd^{3+} в тригональном ацентричном кристалле $La_3Ga_5SiO_{14}$ // Докл. АН СССР. 1982. т.264. № 1. с.93–95.
3. *Белоконева Е.Л., Симонов М.А., Буташин А.В., Милль Б.В., Белов Н.В.*. Кристаллическая структура Са–галлогерманата $Ca_3Ge((Ga_2Ge)Ge_2O_{14})$ и его аналога $BaFeGe_4O_{14}=Ba_3Fe((FeGe_2)Ge_2O_{14})$ // Докл. АН СССР. 1980. т.255. № 5. с.1099–1104.
4. *Белоконева Е.Л., Белов Н.В.* Кристаллическая структура синтетического Са, Ge–геленита $Ca_2Ga_2GeO_7=Ca_2Ga(CaGe)O_7$ и сопоставление ее со структурой $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}=Ca_3Ge((Ga_2Ge)Ge_2O_{14}$ // Докл. АН СССР, 1981, т.260, № 6, с.1363.
5. *Андреев И.А., Дубовик М.Ф.* Новый пьезоэлектрик «Лангасит» $La_3Ga_5SiO_{14}$ - материал с нулевым температурным коэффициентом частоты упругих колебаний // Письма в ЖТФ. том 10. вып.8. 26 апреля 1984 г. с.487–491.
6. *Дубовик М.Ф.и Назаренко Б.П.* А.с. 1228526 СССР, МКИ С 30 В 15/14, 29/22. Способ выращивания монокристаллов сложных оксидов из расплава и устройство для его осуществления. №3791338/26. Заявлено 15.02.93. Опубликовано 21.09.84, Бюлл. № 6.– 5с.
7. *Сахаров С.А.,Ларионов И.М., Медведев А.В.* Монолитные фильтры на основе кристаллов лангасита, работающие на основных колебаниях сдвига // Зарубежная радиоэлектронгика. № 9–10. 1994 г. с.12–18.
8. *Бронникова Е.Г., Ларионов И.М., Исаев В.А., Сильвестрова И.В., Писаревский Ю.В.* Монолитные фильтры и резонаторы на новом пьезоэлектрике – галлосиликате лантана // Электронная техника. Серия радиодетали и радиокомпоненты. Вып.2 (63).1986 г. с.83–84.
9. *Андреев И.А., Дубовик М.Ф.* А.с. 1382368. СССР, МКИ 6 Н 03 Н 3/02. Пьезолемент с колебаниями сдвига по контуру. № 4063766/22 Заявлено 29.04.86. Опубликовано 27.05.96 г. Бюл.№ 15,– 2 с.
10. *Сахаров С.А., Ларионов И.М., Исаев В.А., и др.* А.с. 1780147 А1, МКИ Н 03 Н 9/56 Н01 L 41/08 Монолитный кристаллический фильтр. № 4886181/22. Заявлено 28.11.90. Опубликовано 07.12.92 г. Бюл. № 45,–5 с.
11. *Сахаров С.А., Медведев А.В., Писаревский Ю.В и др.* Патент РФ № 2073952 С 1, МКИ 6 Н 03 Н 9/56, Н 01 L 41/08. Монолитный кристаллический фильтр. Медведев А.В., № 95106130/09. Заявлено 27.04.95 г. Опубликовано 20.02.97 г. Бюл. № 5–5с.
12. *Науменко Н.Ф., Орлов В.С.* Патент РФ № 2099857 С 1, МКИ 6 Н 03 Н 9/00. Высокочастотное устройство на поверхностных акустических волнах.– № 96100012/09. Заявлено 10.01.96 г. Опубликовано 20.12.97 г. Бюл.№ 35– 6 с.

13. *Gotalskaya A. N., Drezin D.I., Bezdelkin V.V., Stassevich* // Pecularities of techogy, physical properties and applications of new piezoelectric material langasite. 46 th IEEE Frequency Control Symposium. Salt Lake City 1–3 June 1993, p.p. 339–347.
14. *Gotalskaya A.N., Drezin D.I., Cherpoukhina G.N., Bezdelkin V.V. and Schegolkova S.N.* Aspects of growing langasite crystals and their properties // Journal De PHYSIQUE IV. Vol. 4. fevrier. 1994. p.201–210.
15. *Shimamura Kiyoshi , Takeda Hiroaki , Kohno Takuya, Fukuda Tsuguo* . Growth and characterization of lanthanum gallium silicate $La_3Ga_5SiO_{14}$ single crystals for piezoelectric applications // Journal of Crystal Growth. 163. 1996. p.388–392.
16. *Chai B., Lefaucheur J.L., Ji Y.Y. and Qiu,* Crystal Photonics. Growth and evaluation of large size LGS ($La_3Ga_5SiO_{14}$), LCN ($La_3Ga_{5,5}Nb_{0,5}O_{14}$), LGT ($La_3Ga_{5,5}Ta_{0,5}O_{14}$) single crystals // 1998 IEEE INTERNATIONAL FREQUENCY CONTROL SYMPOSIUM. p.748–760.
17. *Detaint J., Zaika A., Capelle B., Palmier D., Philippot E.*. Optimisation of the Design of the Resonators using the New Materials. Application to Gallium and Langasite // 1997 IEEE INTERNATIONAL FREQUENCY CONTROL SYMPOSIUM. p.566–578
18. *Manea A.S.,Lazarescu M.F., Mateescu I., Pop G., Ghita C.*. Influence of the melt crowth configuration on the structural properties of langasite crystals // Ann.Chim.Sci.Mat.1997. 22. p. 735–738
19. Buzanov O.A., Naumov A.V., Nechaev V.V., Knyazev S.N.// A new approach to the growth of langasite crystals, Proc.1996. IEEE Int. Frequency Control Symposium. 1996, p.131–136.
20. *Бузанов О.А.* Патент РФ № 2108417 C1, МКИ 6 C 30 B 15/00, 29/34 Способ выращивания монокристаллов лантангаллиевого силиката..– 96113676/25. Заявлено 27.06.96. Опубликовано 10.04.98.Бюл. № 10.– 3 с.
21. *Бузанов О.А.* Патент РФ № 2108418 C1, МКИ 6 C 30 B 29/34,15/00. Способ выращивания монокристаллов лантангаллиевого силиката. 97103756/25.Заявлено 12.03.97 г. Опубликовано 10.04.98 г. Бюл. № 10 – 4 с.
22. *Бузанов О.А., Аленков В.В., Гриценко А.Б.*. Патент РФ № 2126064 C1, МКИ 6 C 30 B 29/34, 15/00, C 01 G 15/00. Способ выращивания монокристаллов лантангаллиевого силиката. Аленков В.В., Гриценко А.Б.–97115565/25. Заявлено 24.09.97 г. Опубликовано 10.02.99 г. Бюл.№ 4–3с.
23. *Степанов С.Ю., Дубовский А.Б., Цеглеев А.А.,Лаптева Г.А. и др.* Выращивание монокристаллов лантангаллиевого силиката методом Чохральского и исследование его свойств // Тезисы докладов Международгной конференции по росту и физике кристаллов, посвященной М.П. Шаскольской. Москва. МИСиС. 17–19 ноября 1998 г. с.78.
24. *Дороговин Б.А., Степанов С.Ю., Дубовский А.Б., Цеглеев А.А.,Лаптева Г.А. и др.* Заявка № 98109552 от 13 мая 1998 г. МКИ4: C30 B 15/00, 29/34. ВНИИСИМС Способ твердофазного синтеза шихты для выращивания монокристаллов лантангаллиевого силиката. Положительное решение.
25. *Дороговин Б.А., Степанов С.Ю., Дубовский А.Б., Цеглеев А.А.,Лаптева Г.А. и др.* Заявка № 98109477 от 13 мая 1998 г. МКИ: C 30 B 15/00, C 30 B 29/34. Способ выращивания монокристаллов лантангаллиевого силиката методом Чохральского. Положительное решение от 25.10.1999 г.
26. *Дороговин Б.А., Степанов С.Ю., Цеглеев А.А., Лаптева Г.А., Дубовский А.Б. и др.* Заявка № 99107242/12 от 6 апреля 1999г. МКИ: C 30 B 29/34. Способ выращивания лантангаллиевого силиката методом Чохральского. Положительное решение от 12.08.99 г.
27. *Дороговин Б.А., Степанов С.Ю., Цеглеев А.А., Лаптева Г.А., Дубовский А.Б. и др.* Промышленная технология выращивания методом Чохральского крупногабаритных кристаллов лангасита // Тезисы докладов IV Международной конференции «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение», 18–22 октября.

1999 г. г. Александров. ВНИИСИМС, с.31.
28. *Дороговин Б.А., Степанов С.Ю., Дубовский А.Б., Цеглеев А.А.,Лаптева Г.А. и др.* Твердофазный синтез компактной шихты для выращивания монокристаллов лангасита // Тезисы докладов IV Международной конференции «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение», 18–22 октября, 1999 г. г. Александров, ВНИИСИМС, с.79.
29. *Степанов С.Ю., Цеглеев А.А., Лаптева Г.А., Курочкин В.И. и др.* К вопросу использования иридия в качестве тигельного материала при выращиваниии монокристаллов лантангаллиевого силиката методом Чохральского // Тезисы докладов IV Международной конференции «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение». 18–22 октября. 1999 г. г. Александров. ВНИИСИМС. с. 81.
30. *Мохосоев М.В., Алексеев Ф.П.* Химия галлия, индия и таллия. Новосибирск: «Наука». 1977. 224 с.
31. *Pohl K.*Hydrothermale Bildung von y–Ga_2O_3// Naturwissensc chaften, 1968, Bd 55, N2, s.82.
32. *Щека И.А., Чаус И.С., Митюрова Т.Г.* Галлий. Киев. Изд–во техн. лит. УССР. 1963. 296с.
33. *Щукарев С.Ф., Семенов Г.А., Ратьковский И.А.*. Термическое изучение испарения окислов галлия и индия // ЖНХ. 1969. т.14. вып.1. с.3–8.
34. *Gastinger E.* Eine neue Methode zur Darstellung nieder Oxyde // Naturwissenschaften, 1955. Bd 42. N4. s.95.
35. *Cochran C.N.*, Foster *L.M.* Vapor pressure of gallium, stability of gallium vapir and eguilibia of some undstions producing gallium suboxide vapor // J. Electrochem. Soc. 1962. v.109. p.144.
36. *Торопов Н.А., Цзу–сянь Линь.* Диаграмма состояния системы Ga_2O_3–SiO_2 // ЖНХ, 5, № 11, 2462, 1960.
37. *Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шаплыгин И.С.* Химические и Физические свойства простых оксидов металлов.М.: Наука, 1983. с.235.
38. *Леонов А.И., Андреев А.Б., Швайко–Швайковский И.Г., Келер Э.К.* Высокотемпературная химия церия в системах окислы церия – Al_2O_3, Cr_2O_3–Ga_2O_3. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1966. т.2. № 3. с.517.
39. *Михайличенко А.И., Михлин Е.Б., Патрикеев Ю.Б.*. Редкоземельные металлы. Металлургия. 1987. с.232.
40. *Серебренников В.В.* Химия редкоземельных элементов. Томск: Томский государственный университет. 1959. т.1. с.521. т.2, с.802.
41. *Киндяков П.С., Плющев В.Е., Плющев С.Б. и др.* Химия и технология редких и рассеянных элементов. М.:Высшая школа, 1965 г., т.1, с.351.
42. *К.С. Евстропьев, Н.А. Торопов* Химия кремния и физическая химия силикатов / М., 1956 г. с.340.
43. *М.Ф. Дубовик, И.А. Андреев, Т.И. Коршикова и др.* А.С. 1506951 СССР, МКИ С 30 В 29/34, 15/00. Пьезоэлектрический материал на основе лангасита. № заявки 4294668/23–26; Заявлено 10.08.87 г.
44. *Kaminckii A.A., Mill B.V., Khodzhabagyan G.G.* Investigation of Trigonal $(La_{1-x}Nd)_3Ga_5SiO_{14}$ Cristals // Phys.stat.sol.(a) 80, (1983), p.387–398.
45. *Пашкевич Л.А., Броневой В.А., Краус И.Л.* Термография продуктов глиноземного производства. М.: Металлургия. 1983. с.129.
46. X–Ray Diffraction Data Cards, Philadelphia Pa, 1979.
47. Свойства элементов: Справ. Изд. Под ред . Дрица М.Е. М.: Металлургия, 1985 г., 672 с.
48. Благородные металлы. Справ. Изд. Под ред. Савицкого Е.М. М.: Металлургия. 1984. 592 с.
49. *Тимофеев Н.И., Ермаков А.В., Дмитриев В.А., Панфилов П.Е.* Основы металлургии и технологии производства из иридия. Екатеринбург: Ур О РАН, 1996 г. 118 с.
50. *Тимофеев Н.И., Ермаков А.В., Дмитриев В.А., Панфилов П.Е.* Основы металлургии, технологии производства и области применения изделий из иридия // Произ-

водство и эксплуатация изделий из благородных металлов: (Сб. статей) Екатеринбург: Ур О РАН, с.68–76.
51. *Джаффи Р.И.* Рений и тугоплавкие металлы платиновой группы. М.:ИЛ, 1963. 163с.
52. *Богданов В.И., Ермаков А.В., Горбатова Л.Д., Коник К.П.* Получение чистого иридия из сильнозагрязненного иридийсодержащего сырья // 7 Международная конференция по производству и эксплуатации изделий из сплавов благородных металлов. Екатеринбург 26–28 октября 1999 г.с.40.
53. Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С. и др. Современная кристаллография (в четырех томах). Том 3. Образование кристаллов. М.: Наука, 1980.
54. *Блистанов А.А., Бондаренко В.С., Чкалова В.В. и др.* Акустические кристаллы. (Справочник). под. ред. М.П. Шаскольской. М.:Наука, 1982. 632 с.
55. *Каминский А.А., Миль Б.В., Сильвестрова И.М., Ходжабагян Г.Г.* Нелинейно–активный материал $(La_{1-x}Nb_x)_3Ga_5SiO_{14}$. Изв. АН СССР, сер. физ. 1983. т.47. №10. с. 1903 – 1909.
56. *Pisarevsky Y.V., Senyushenkov P.A., Mill B.V., Voiseeva N.A.* Elastic, piezoelectric, dielectric properties of $La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$ single crystals. //1998 IEEE Jn. Freq. Control Symp. p. 742.

Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья

УДК 661.834;661.888;621.382

К РАСЧЕТУ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТАТАНТАЛАТА ЛИТИЯ.

Т. А. Степанова С. Ю. Степанов

В статье приводится расчет термодинамических величин метатанталата лития. Методами Дебая и Кубашевекого вычислена теплоемкость соединения и коэффициенты в уравнении температурного ряда теплоемкости^ методом Герца а также с использованием формулы Истмена рассчитана энтропия LiTaO. Представление метатанталата лития в виде соединения, образованного двумя оксидами, позволило вычислить его энтальпию. Данные статьи могут быть использованы при термодинамических расчетах процесса твердофазного синтеза метатанталата лития.

Одной из важных термодинамических характеристик химической реакции, которая непосредственно связана с направлением ее протекания и величиной константы равновесия, является изменение изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса ΔG) для реакций, идущих при постоянном давлении и температуре.

В связи с тем, что анализ изменения энергии Гиббса процесса может дать ответы на ряд вопросов, касающихся относительной устойчивости соединений, определения температурного диапазона термодинамической устойчивости и равновесных значений для конкретных условий, были проведены расчеты термодинамической константы метатанталата лития. Это позволило в дальнейшем оценить термодинамическую вероятность протекания реакций в твердых фазах между карбонатом лития и оксидом тантала (V).

Для вычисления изменения энергии Гиббса в ходе какого-либо процесса необходимо знать энтальпии, энтропии и теплоемкости всех участников реакции. В связи с тем, что определение термодинамических констант при высоких температурах весьма затруднительно, а иногда даже может представлять неразрешимую задачу, все большее значение приобретают методы приближенной расчетной оценки термодинамических свойств соединений.

Расчет стандартной теплоты образования метатанталата лития

В работе [1] предложен метод расчета теплоты образования соединений, которые можно представить в виде сложного оксида. Используя литературные данные, стехиометрическую формулу метатанталата лития можно представить в виде ЬBxdD, где B - основной оксид, а D – кислотный оксид. Так как тепловой эффект реакции ЬB+dD=ЬBxdD в стандартных условиях равен

$$\Delta H_g^0 = -b\Delta H_{f,298}^0(B) - d\Delta H_{f,298}^0(D) + \Delta H_{f,298}^0(bB \times dD) \qquad (1)$$

Стандартная теплота данного соединения определяется из равенства:

$$\Delta H_{f,298}^0(bBdD) = \Delta bH_{f,298}^0 + \Delta dH_{f,298}^0 + \Delta H_g^0 \qquad (2)$$

Теплота образования рассчитывается по формуле:

$$\Delta H_{\text{к}}^{0} = -4{,}19d(K-A)^{n} \qquad (3)$$

где К – параметр катиона в основном оксиде; А – параметр аниона соединения; d – число молекул кислотного оксида; n – показатель степени, определяемый типом аниона соединений. Метатанталат лития можно представить как соединение, образованное двумя оксидами:

$$1/2Li_2Ox1/2Ta_2O_5 \qquad (4)$$

Расчет ведется по формуле:

$$Li_2CO_3+Ta_2O_5=LiTaO_3+CO_2 \qquad (5)$$

Для метатанталата лития Ь=1/2, d=1/2, К – параметр Li^{+}, А – параметр TaO . Стандартные теплоты образования оксидов равны, Дж/моль $\Delta H^{0}_{f,298}(Li_2O) = -597038{,}0$, $\Delta H^{0}_{f,298}(Ta_2O_5) = -2046500{,}0$. Данные параметров ионов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Параметры катионов (К) и анионов (А) при расчете теплоты образования сложных соединений, КДж/моль

Ион	К	А	n
Li^{+}	15,39	–	
TaO^{-}_{3}	–	4,35	1,45

$\Delta H^{0}_{\text{к}} = -68153{,}7$ Дж/моль, $\Delta H^{0}_{f,298}(LiTaO_3) = -1389922{,}7$ Дж/моль.

Расчет теплоемкости метатанталата лития

В литературе описывается несколько методов приближенного расчета теплоемкости твердых неорганических соединений, однако, их большим недостатком является отсутствие надежных данных точности и границ применимости этих методов. Одним из приемлемых способов является метод Дебая. Метод основан на квантовых представлениях о колебаниях атомов в кристаллической решетке твердого тела. Возможности метода применительно к твердым соединениям не были исследованы, несмотря на то, что методика расчета теплоемкости сложных веществ хорошо известна.

Сначала пересчитывается изобарная теплоемкость на изохорную по уравнению Мангуса–Линдемана

$$C_p=C_v+\alpha T^{2/3} \qquad (6)$$

Для этого вычисляется коэффициент α, учитывая, что для $LiTaO_3$ число атомов в молекуле соединения m=5, $T_{\text{пл}}$=1923К

$$\alpha=6{,}076m/T_{\text{пл.}}^{2/3} \qquad (7)$$
$$\alpha = 0{,}196$$

Чтобы воспользоваться значениями функции Дебая необходимо скорректировать их по формуле Корефа, используя данные таблицы 2:

Таблица 2

Температура плавления и характеристические температуры элементов

Элемент	$T_{пл.}$, K	Θ_D, K
Li	454	448
Ta	3271	225
O_2	54,7	89

$$\Theta'_D = \Theta_D \sqrt{T'_{пл.}} / T_{пл.} \qquad (8)$$

где значком «штрих» обозначены величины, относящиеся к соединению. В данном случае это $LiTaO_3$.

После этого по таблице функции Дебая [2] находится изохорная теплоемкость элементов и, суммируя их по правилу Неймана–Коппа определяется изохорная теплоемкость соединения.

По формуле Неймана–Коппа теплоемкость соединения можно представить как сумму теплоемкостей элементов, входящих в данное соединение

$$C_v(LiTaO_3)=C_v(Li)+C_v(Ta)+3C_v(O_2) \qquad (9)$$

Получается $C_{v,298}$=105,298 Дж/моль·К, тогда $C_{p,298}$ = 114,025 Дж/моль·К.

Основная идея метода Кубашевского состоит в попытке расчетного определения коэффициентов в уравнении температурного ряда теплоемкости, предложенного Майером и Келли:

$$C_p=a+b\cdot T-c\cdot T^2 \qquad (10)$$

За опорные точки принимаются Т=298 и $T_{пл(LiTaO3)}$=1923 К. Делаются следующие допущения:

$$c=4{,}19\cdot 10^5 m \qquad (11)$$

$$b=(25{,}64ш+4{,}19\cdot 10^5 m T_{пл}^{-2}-C_{p,298})/(T_{пл}-298) \qquad (12)$$

$$a=C_{p,298}-298b+4{,}71m \qquad (13)$$

После вычисления получается: $c=20{,}95\cdot 10^5$; b=9,07; a=134,872.

Для практического использования более приемлемы аналитические методы расчета, так как они опираются на сравнительно небольшой объем предварительной информации об исследуемом соединении.

Расчет стандартной энтропии метатанталата лития

В литературе имеется много разных методов приближенного расчета энтропии вещества в твердом состоянии. Обстоятельный обзор различных расчетных методов определения энтропии твердых соединений приведен в [3]. Среди известных методов приближенного расчета энтропии имеются как аналитические, которые основа-

ны на определенном математическом соотношении между физико–химическими свойствами вещества, так и графические зависимости между энтропией и какими–либо другими характеристиками однотипных соединений. Более приемлемы для практического использования аналитические методы, их достаточно легко использовать для расчетов и оптимизации технологических процессов на ЭВМ.

В основе расчета энтропии вещества методом Герца лежит эмпирическая формула, установленная для элементов и неорганических соединений:

$$S^0_{298} = K_\Gamma (M / C_{p,298})^{1/3} m, \qquad (14)$$

где $K_г$ – некоторая постоянная.

$$K_г = 33{,}5 \cdot X^2 \cdot e^x / (e^x - 1)^2, \qquad (15)$$

$$X = 42{,}4 / M_a \qquad (16)$$

M_a – мольная масса элемента, играющая в соединении роль аниона (TaO^-_3) M – молярная масса соединения $LiTaO_3$. Ср – стандартная теплоемкость соединения, m – число а томов в молекуле соединения, $K_г = 36{,}191$: $S^0_{298} = 230{,}42$ КДж/моль·К.

Очевидно, что усовершенствованный метод Герца дает несколько большее значение энтропии, чем истинное. По литературным данным в первом приближении энтропию можно рассчитать как сумму энтропий составляющих соединение оксидов с учетом стехиометрии (значения энтропий оксидов из справочника [3])

$$S^0_{298}(LiTaO_3) = \frac{1}{2} S^0_{298}(Li_2O) + \frac{1}{2} S^0_{298}(Ta_2O_5) \qquad (17)$$

После расчетов получаем S^0_{298} =90,55 Дж/моль·К.

Для получения более убедительных данных проводится расчет энтропии по формуле Истмена:

$$S^0_{298} = m\left(\frac{3}{2} R \cdot Ln((M/m)^{5/3} / r^{2/3} T_{пл.}) + 53{,}33\right) \qquad (18)$$

где r – плотность $LiTaO_3$, R – универсальная газовая постоянная, $S^0_{298} = 103{,}449$ Дж/моль·К.

Таким образом проведенные вычисления позволяют составить следующую таблицу 3:

Таблица 3

Термодинамические свойства метатанталата лития

Соединение	ΔH^0_{298}, КДж/моль	S^0_{298}, Дж/моль·К	Ср=a+bT+cT^2, Дж/моль·К		
			a	b·10^3	c·10^{-5}
$LiTaO_3$	–1389,9	96,88*	134,87	9,07	–20,95

* – усредненное значение.

Таким образом, авторами были рассчитаны отсутствующие в литературе термодинамические параметры для температур проведения процесса твердофазного синтеза метатанталата лития.

Список литературы

1. *Морачевский А.Л., Сладков И.Б.* Термодинамические расчеты в металлургии. Справочник, М.: Металлургия. 1985. с.137.
2. *Цагарейшвили Д.Ш.* Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ. Тбилиси. Мецниереба, 1977. 262с.
3. *Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Г.Ф.* Термодинамические свойства веществ. Справочник. Л.: Химия. 1977. с. 392.

Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья

УДК 532.517

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ РОСТА НА ФОРМИРОВАНИЕ ДИСЛОКАЦИОННОЙ СТРУКТУРЫ И НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕГИРУЮЩЕЙ ПРИМЕСИ Sb В МОНОКРИСТАЛЛЕ Ge, ВЫРАЩЕННОМ МЕТОДОМ ОТФ

О.М. Алимов, К.Е. Аношин, С.В. Быкова, В.Д. Голышев, М.А. Гоник, М.П. Марченко, Л.В. Рябыкина, И.В. Фрязинов, В.Б. Цветовский

Исследуется влияние условий выращивания монокристаллов Ge, легированного Sb, на формирование дислокационной структуры и распределение легирующей примеси при использовании ОТФ–метода. Анализируются три варианта задания распределения температуры по границам расчетной области. Найдено, что при росте кристаллов германия методом ОТФ дислокационная структура претерпевает изменение таким образом, что вблизи стенок формируются области максимальной концентрации дислокаций. Показано, что величина разброса концентрации примеси по сечению меняется в диапазоне 7 –12%.

1. Введение

Благодаря непрерывному расширению области применения полупроводниковой электроники, постоянно существует высокая потребность в монокристаллах высокого качества. Поэтому задачи целенаправленного управления дислокационной структурой и более однородного распределения легирующей примеси в объёмных кристаллах полупроводников, выращиваемых из расплава, относятся к числу наиболее актуальных в области технологии и материаловедения полупроводников.

Избежать чрезмерных затрат труда и времени для решения этой задачи дает возможность эксперимент с использованием метода роста кристаллов в осевом тепловом потоке вблизи фронта кристаллизации (ОТФ–метод) [1]. Этот метод позволяет точно контролировать тепловые условия и условия переноса массы вблизи фронта кристаллизации [2]. При использовании метода ОТФ подавляется естественная конвекция [3]. Поэтому рост идет в условиях малой интенсивности течения расплава, что исключает влияние турбулентных пульсаций на микронеоднородность. Метод позволяет управлять продольным и поперечным распределением примеси [4].

Настоящая работа посвящена исследованию влияния условий выращивания монокристаллов Ge, легированного Sb (изменения величины радиального градиента температуры), на формирование дислокационной структуры и распределение легирующей примеси при использовании ОТФ–метода.

2. Описание методики исследований

2.1. Описание экспериментальных процедур

Схема ОТФ–кристаллизатора представлена на рис 1.а. Монокристаллы Ge, легированные Sb, выращивались в направлении [111] в графитовом тигле, внутренний

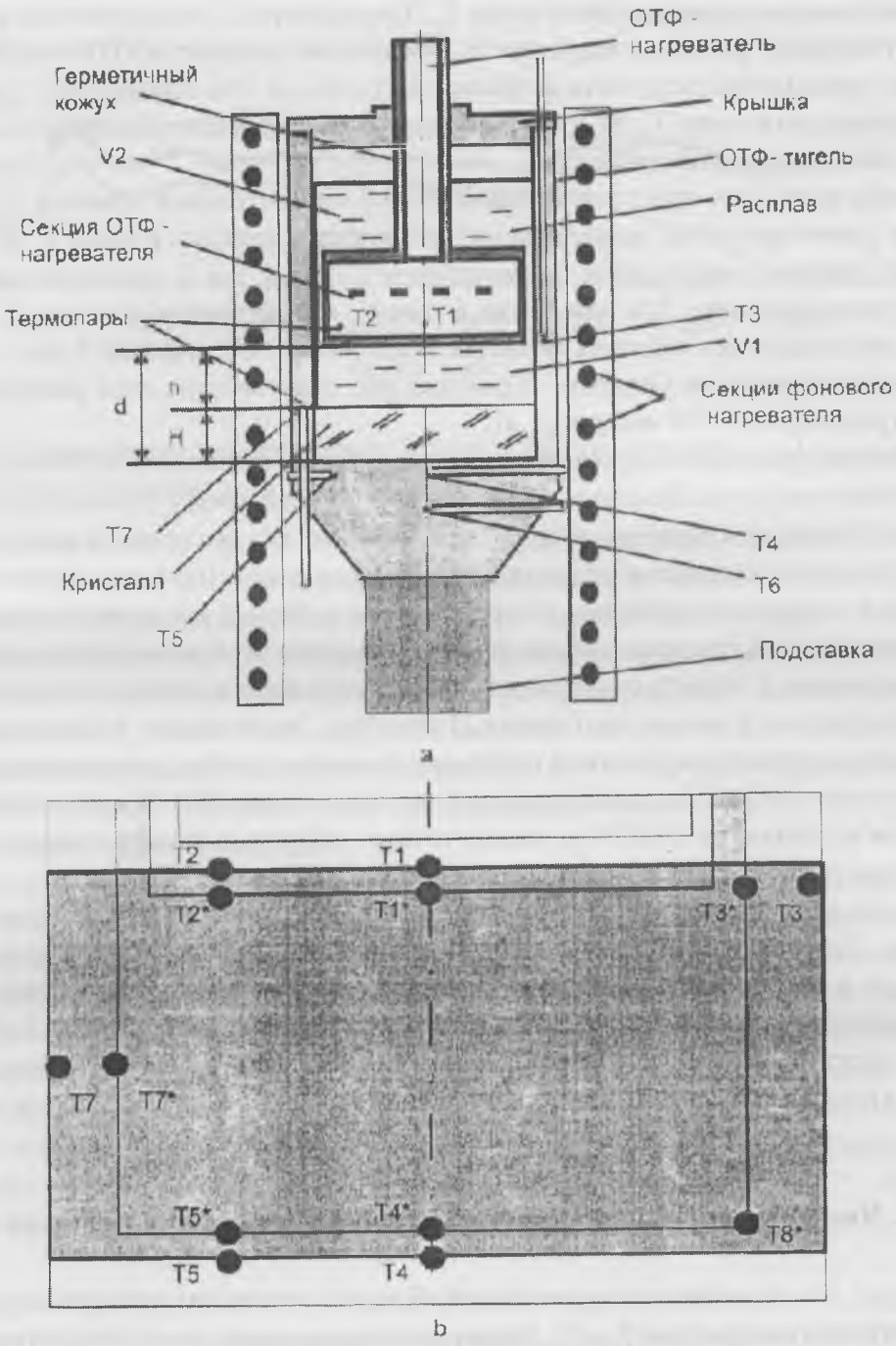


Рис.1. а) Схема ОТФ1 кристаллизатора;
б) схема расчётной области системы кристалл–расплав.

диаметр которого составлял 46 мм, в атмосфере Ar. В стенке графитового тигля и кожуха ОТФ–нагревателя в точках (T_1 – T_7) расположены термопары ВР5/20. В начальном положении ОТФ–нагреватель устанавливался на расстоянии d=15 мм от дна тигля. На дне тигля располагается затравка. В качестве затравки использовался плоскопараллельный диск диаметром 46 мм и высотой 10 мм. Плотность дислокаций в затравке составляла $N_d=10^4–10^5$ см$^{-2}$ (звезда–кольцо). Затравка была выращена методом Чохральского.

Процесс кристаллизации был разделен на два этапа. На первом этапе тепловые условия поддерживались постоянными. На втором этапе изменялся радиальный градиент температуры. Для этого увеличивалась мощность ОТФ–нагревателя при под-

держании значения температуры в точке T_1. Температура T_1 поддерживалась постоянной с помощью фонового нагревателя. Увеличение мощности ОТФ–нагревателя вызывало уменьшение мощности фонового нагревателя. Это приводило к уменьшению температуры в точке T_3, то есть к изменению радиального градиента температуры и формы фронта кристаллизации.

Чтобы вырастить кристалл методом ОТФ с концентрацией примеси C_2 постоянной по длине кристалла, концентрации легирующей примеси в зонах V_1 и V_2 должны быть связаны между собой соотношением $C_1 = C_2/k$, где k– равновесный коэффициент распределения. Для получения в зоне V_1 концентрации примеси C_1 сверху затравки располагалась таблетка поликристаллического Ge высотой 3 мм, с дополнительным количеством примеси. Кристалл рос при толщине слоя расплава под ОТФ–нагревателем h = 10 мм (рис. 1.a).

Температурное поле в процессе роста управлялось с помощью ОТФ–нагревателя и нагревателей печи (фоновых нагревателей) по показаниям термодатчиков $T_1 – T_7$, размещённых по границам объёма системы кристалл–расплав. Задача управления, требуемыми тепловыми условиями в процессе роста, (при опускании тигля с постоянной скоростью) сводилась к определению требуемой временной температурной зависимости на границах объёма и к поддержанию этой зависимости средствами автоматизации. Скорость охлаждения нижней части кристалла при опускании тигля вниз со скоростью 9 мм/час составляла 21 град/час. Эксперимент проводился с использованием автоматизированной системы управления на базе микропроцессорного контроллера «МС 1212», измерительной системы на базе IBM PC, устройств связи с объектом в стандарте CAMAC и высокоточных цифровых измерительных приборов для измерения сигналов низкого уровня.

Дислокационная структура монокристалла Ge выявлялась методом анодного травления. Экспериментальные исследования поперечной и продольной макронеоднородности в распределении Sb выполнялись путём измерения электросопротивления четырёхзондовым методом. Погрешность этих измерений составляла 5–7%. Измерения электросопротивления проводились на пластинах толщиной 1,8 мм, нарезанных из выросшего кристалла в поперечном направлении через 5 мм вдоль его оси.

2. 2. Численные решения и способы задания граничных условий по температуре

На рис. 1.b. показана схема расчетной области с указанием экспериментальных точек контроля температуры $T_1 – T_7$. Расчеты массопереноса и поля концентрации Sb в выросшем кристалле выполнялись с использованием комплекса программ для моделирования ОТФ – технологии. Расчет ведется с учетом стенок тигля. Этот комплекс основан на пакете программ «Карма1» [5]. Более подробно комплекс описан в работе [6]. Для анализа влияния характера граничных условий на характер поля температур в системе кристалл – расплав использовалась программа «НДТ», разработанная в ЦТИ «Термо» Н.В. Марченко. В этой программе не учитываются стенки тигля. Поэтому для задания граничных условий к экспериментальным данным вводится поправка на толщину стенки. Места положения точек измерения температуры после ввода поправок $T_1^* – T_7^*$ также представлены на рис. 1. b.

Исходя из экспериментальных данных $T_1 – T_7$ ($T_1^* – T_8^*$), три варианта задания распределения температуры по границам расчетной области были опробованы. По первому способу распределение температуры по ОТФ–нагревателю (верхняя грани-

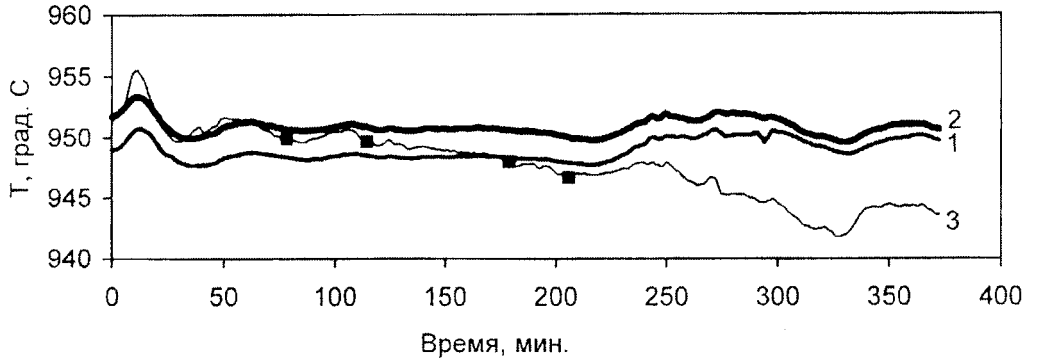


Рис.2. Распределение температуры в процессе кристаллизации: 1 – Т1; 2 – Т2; 3 –Т3; ■ - увеличение концентрации по оси кристалла.

ца расчетной области) определяли экстраполяцией значений температуры в точках Т1* и Т2* на точку Т3* по квадратичной зависимости. Аналогично поступали на нижней границе расчетной области: данные по температуре в точках Т4* –Т5* экстраполировали на точку Т8*. Распределение температуры по боковой стенке тигля определяли из решения одномерной задачи распространения тепла в системе расплав–кристалл с учетом тепла фазового перехода по известным теплофизическим свойствам и значениям температур в точках T_3* и T_8*. Это распределение представляет собой кусочно–линейное распределение между тремя точками: T_3*, T_8* и положением фронта кристаллизации.

Второй вариант отличался от первого тем, что распределение температуры по стенке тигля задавали как линейное между точками T_3* и T_8*. По третьему варианту распределение температуры на верхней границе расчетной области задавали аппроксимацией показаний термопар в точках T_1* – T_3*. Распределение температуры на нижней границе расчетной области задавали по первому варианту. Положение фронта кристаллизации определяли из решения одномерной задачи распространения тепла в системе расплав – кристалл с учетом тепла фазового перехода по известным теплофизическим свойствам и значениям температур в точках Т3* и Т7*. Распределение на стенке тигля задавались сплайн аппроксимацией по точкам Т3*, Т7*, Т8*и положению фронта кристаллизации [7].

3. Обсуждение полученных результатов

Характер изменения температуры на горячей границе в процессе кристаллизации показан на рис. 2. На рис.3 показана зависимость изменения толщины слоя расплава и скорости роста от высоты выросшего кристалла. Видно, что в процессе кристаллизации скорость роста в целом претерпевала незначительные изменения 8,5–9,0 мм/час, а высота слоя расплава h на протяжении всего эксперимента оставалась практически постоянной ~10 мм. Исключение составил участок кристалла на высоте H = 38–42 мм, где наблюдалось уменьшение скорости роста до 5,3 мм/ч. В этот момент началось изменение радиального градиента температуры путем увеличения выделения мощности на ОТФ–нагревателе. Увеличение мощности ОТФ–нагревателя вызвало временное увеличение температуры на горячей границе из–за инерционности системы управления. Одновременно увеличивался и слой расплава.

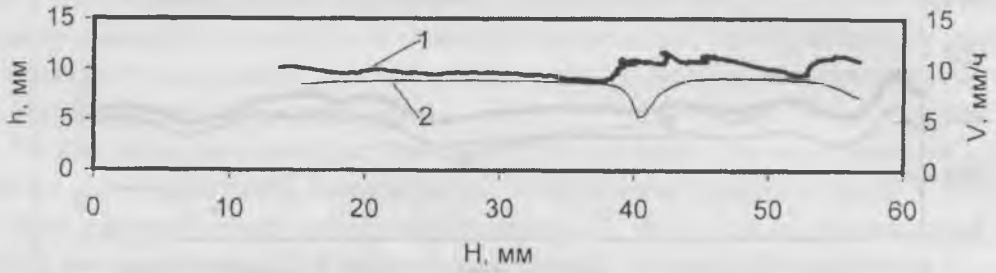


Рис.3. Зависимость изменения толщины слоя расплава и скорости роста высоты выросшего кристалла: 1 – h мм; 2 – v мм/ч.

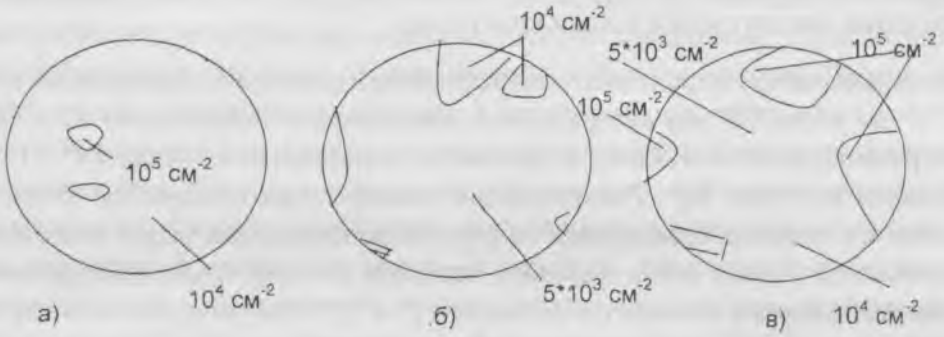


Рис.4. Изменение дислокационной структуры по высоте выросшего монокристалла Ge: а) H=13.98 мм; б) H=31.24 мм; в) H=43.14 мм.

3.1. Дислокационная структура

Исследования дислокационной структуры показали, что ее характер меняется по длине кристалла. В начальной части слитка монокристалл является прямым наследником дислокационной структуры затравочной части. Характерны размытые полосы скольжения, петли, плотные участки с малоугловыми границами. Плотность дислокаций максимальна в центре (звезда–кольцо $N_d=10^5$см$^{-2}$) и на периферии ($N_d=10^4$см$^{-2}$) (рис.4.а).

По мере удаления от затравки максимальная плотность смещается от центра к краю ($N_d=10^5$ см$^{-2}$) (рис. 4Ь). При изменении формы фронта от выпуклой в расплав до вогнутой (при H= 26.5 мм) отмечено формирование более сложных пространственных сеток. При этом на боковой поверхности монокристалла имело место зарождение поликристаллического блока. В конечной части слитка (H = 54 мм) на периферии наблюдается незначительных размеров поликристаллическая структура.

Коэффициенты термического расширения графита марки МПГ–6, применяемого для изготовления тигля, и германия для уровня температур 800–1000 К равны, соответственно, $7{,}9\cdot10^{-6}$1/К и $8{,}73\cdot10^{-6}$1/К [8]. Следовательно, стенки тигля не должны создавать механические напряжения в выросшем кристалле при снижении температуры. Поэтому природа возникновения зафиксированных особенностей дислокационной структуры скорее всего связана с особенностями тепловых условий в эксперименте.

Оценка термоупругих напряжений, выполненная на основе численных решений двумерной задачи теплопроводности по формулам, представленным в [9], пока-

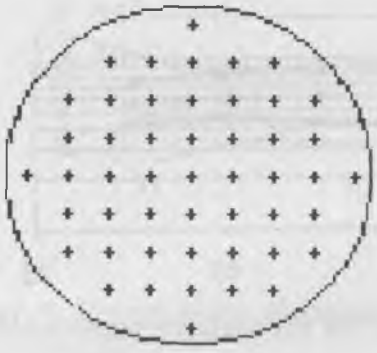


Рис.5. Схема точек измерения удельного сопротивления.

зал, что для 1 и 3 вариантов задания граничных условий величина напряжений (~$9{,}5\,10^4$ –$1{,}9\,10^6$ Па), соответствует уровню деформаций σ/E $1{,}2\cdot10^{-6}$–$2{,}3\,10^{-5}$. Можно полагать, что в пределах погрешности данных такие напряжения не оказывают существенного влияния на развитие дислокационной структуры [10].

В случае задания граничных условий по 2 варианту величина напряжений существенно выше (~$9{,}5\cdot10^5$ –$7{,}2\cdot10^6$ Па). Она соответствует уровню деформаций –10^{-5}– $9\cdot10^{-5}$ и может приводить к пластической деформации.

Расчеты показали, что максимальные радиальные градиенты температуры возникали при высоте кристалла H=28 мм и 42 мм. И именно на этих высотах начинается интенсивное развитие дислокационной структуры в периферийной области слитка.

Этот результат подтверждает выдвинутое предположение о влиянии тепловых условий и говорит о значительной роли характера распределения температуры вдоль боковой поверхности тигля. При этом поликристаллическая структура, наблюдаемая на периферийной области в конечной части слитка, может быть связана с тепловым ударом, который происходит в результате выхода основного нагревателя из расплава.

3.2. Распределение примеси

На рис. 5 показана схема точек измерения поперечного распределения электросопротивления и характерный вид зависимости распределения примеси по диаметру от высоты выросшего кристалла (6). На рис. 7 представлена типичная зависимость распределения примеси по сечению от высоты выросшего кристалла. Из рисунков 7 и 8 видно, что в области затравки наблюдается нарушение осевой симметрии (рис. 7 (кривая 1) и рис. 8а). В дальнейшем к середине кристалла осевая симметрия в распределении примеси значительно улучшается (рис 7 (кривые 2, 3) и рис. 8б, в). Величина разброса концентрации [11] примеси по сечению меняется в диапазоне 7 –12%. На рис. 9 представлена зависимость разброса от высоты выросшего кристалла (кривая 2).

На рис. 10 представлены экспериментальные данные, осредненные по углу. Осреднение необходимо для симметризации исходных данных и сравнения их с расчетными результатами, полученными по двумерной численной модели. Исследова-

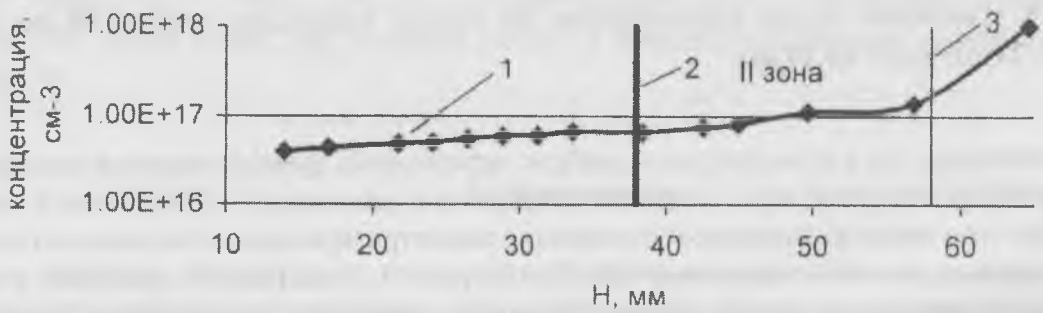


Рис.6. Продольное распределение концентрации примеси Sb в монокристалле Ge:
1 – концентрация, 2 – увеличение мощности ОТФ – нагревателя; 3 – выход ОТФ–нагревателя из расплава.

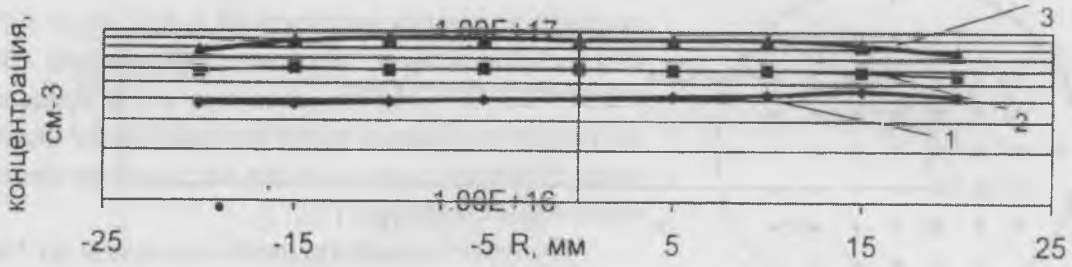


Рис.7 Радиальное распределение концентрации Sb по высоте выросшего монокристалла Ge: 13.96мм; 2 – 28.86 мм; 3 – 44.9 мм.

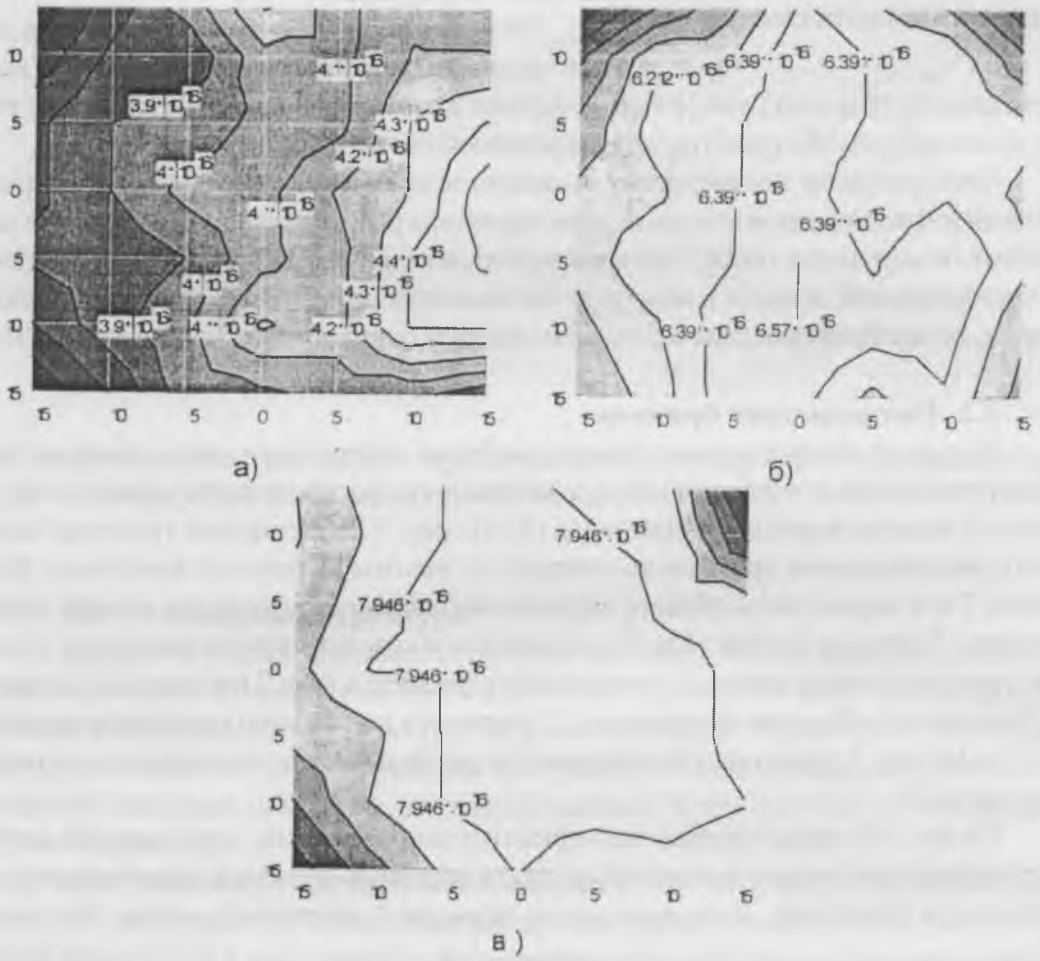


Рис. 8. Изменение полей концентрации по высоте кристалла: а) H=13,98 мм; б) H=31.24мм; в) H= 43.14 мм.

ния показали, что в процессе роста разброс осредненных данных меняется сильнее, чем разброс неосредненных данных и изменяется в диапазоне 2 – 9% (кривая 1 рис. 9). При этом среднеквадратичное отклонение симметризированных экспериментальных данных составляет величину 0,5 –2%. На рис. 11 представлено сравнение расчетных и экспериментальных данных. Видно, что расчетные данные близки к экспериментальным. Максимальная разница в характере распределения между экспериментальными и расчётными данными наблюдается вблизи стенок тигля. Эта разница по абсолютной величине не более 10%.

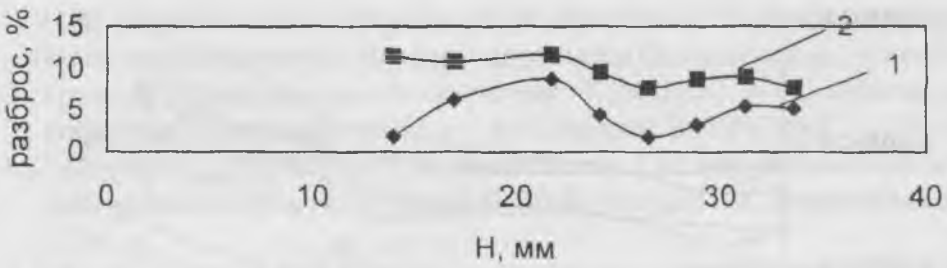


Рис. 9. Распределение величины разброса данных по концентрации: 1 – *по радиусу; 2 – по сечению.*

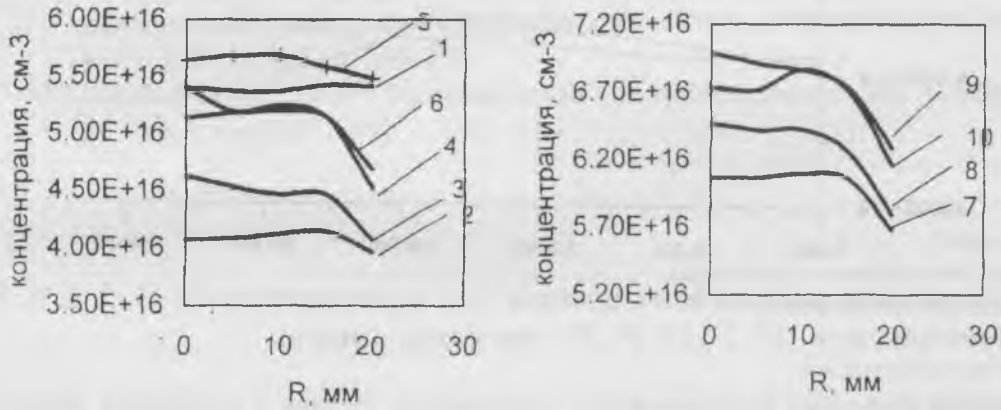


Рис.10. Радиальное распределение примеси Sb в монокристалле Ge:
1 –10.4 мм; 2 –13.96 мм; 3 –16.96 мм; 4 – 21.72 мм; 5 – 24.1 мм; 6 – 26.48 мм; 7 – 28.86 мм; 8 – 31.24 мм; 9 – 33.62 мм; 10 – 38.38 мм.

В целом характер расчетного и экспериментального распределения примеси по радиусу не совпадают. Однако, если рассмотреть поведение концентрации вблизи оси кристалла, то можно увидеть, что в тех случаях, когда экспериментальные зависимости показывают возрастание концентрации на оси (рис. 10, кривые 3, 6, 8, 9) наблюдается повышение концентрации примеси на оси кристалла и для расчетных зависимостей (рис. 11 кривые 2, 2' и 3, 3').

Повышение концентрации примеси на оси хорошо коррелирует с изменением температуры в процессе кристаллизации. На рис. 2 точками нанесены времена, соответствующие сечениям кристалла с максимальными значениями концентрации на оси. Видно, что эти точки попадают на периоды уменьшения температуры. В этих же областях лежат точки, где значение разброса примеси по сечению максимальны (рис. 9).

4. Заключение

Найдено, что при росте кристаллов германия методом ОТФ дислокационная структура претерпевает изменение таким образом, что вблизи стенок формируются области максимальной концентрации дислокаций. Установленная связь между особенностями развития дислокационной структуры и максимальными радиальными

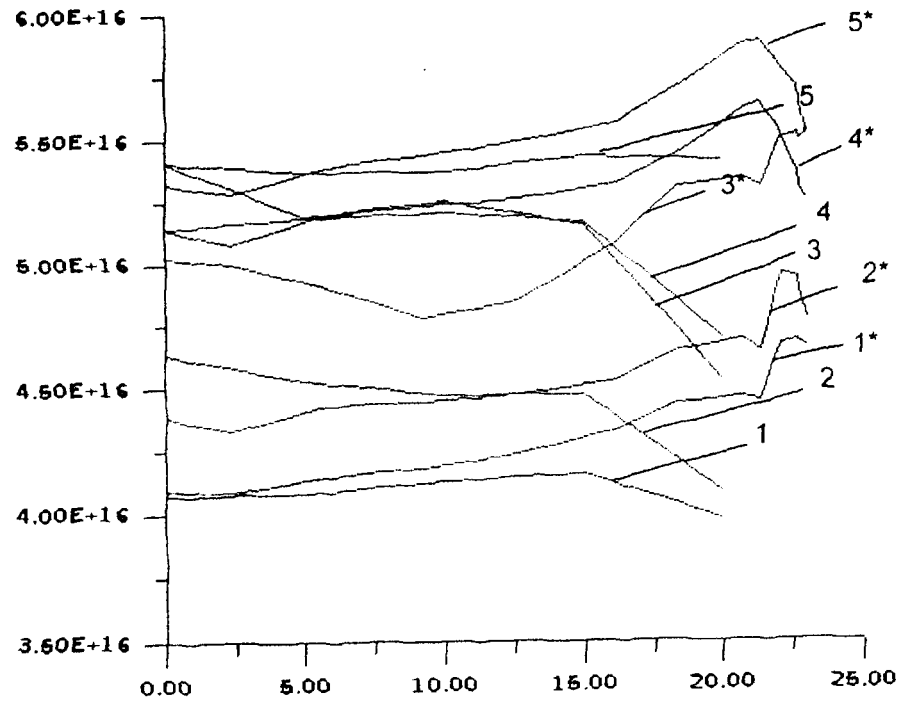


Рис.11. Радиальное распределение примеси Sb в монокристалле Ge: (1, 2, 3, 4, 5 – экспериментальные и –1*, 2*, 3*, 4*, 5* – расчётные данные).

градиентами позволяет предположить, что наиболее близок к реальному эксперименту второй способ задания граничных условий: линейное распределение температуры на графитовой стенке тигля. Вместе с тем в настоящее время нельзя по использованным экспериментальным данным установить точное распределение температур. Поэтому при проведении экспериментальных исследований требуется установка дополнительных термодатчиков на боковых стенках тигля . Вопрос об источнике зарождения дислокаций требует дальнейших исследований.

Список литературы

1. *Голышев В.Д., Гоник М.А.* Устройство для выращивания кристаллов // Патент Российской Федерации № 1800854 от 15. 02. 1990 г.
2. *Golyshev V.D., Gonik M.A.*.Cryst. Prop. And Preparation, 1991, Vol.36–38, Trans. Tech. Publications, Switzeland, pp. 623–630.
3. *Golyshev V.D., Gonik M.A.* // Proc. of the microgravity science and applications session Inter. Aerospace congress, 1994, Moscow, august 16–17., Moscow, p. 167–171.
4. *Golyshev V.D., Gonik M.A., Tsvetovsky V.B.* // Proceedings of Joint Xth European and Vth Russian Symposium on Physical sciences in microgravity, St. Petersburg. Russia.15–21 June 1997. p. 124.
5. *Марченко М.П., Фрязинов И.В.* Комплекс программ КАРМА1 решения нестационарных задач выращивания монокристаллов в ампулах. // ЖВМ и МФ. 1997. Т.37. № 8. с. 988–998.
6. *Голышев В.Д., Гоник М.А., Марченко М.П., Фрязинов И.В., Цветовский В.Б.* Характер тепловых условий при росте Ge методом ОТФ // Труды IV Международной конференции «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение». 1999. т.1. Александров. ВНИИСИМС. с. 218–233.
7. *Алимов О.М., Аношин К.Е., Рябыкина Л.В., Голышев В.Д., Гоник М.А., Быкова*

С.В., Цветовский В.Б., Марченко М.П., Фрязинов И.В. Особенности формирования дислокационной структуры кристаллов Ge, полученных методом ОТФ // Труды IV Международной конференции «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение». 1999 т.1. Александров. ВНИИСИМС. с. 391–407.
8. *Бабичев А.П., Бабушкина Н. А., Братковский А.М. и др.* Физические величины: Справочник Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З.. М.:Энергоатомиздат. 1991. с.224.
9. М.Г. Милвидский, В.Б. Освенский. Построение и экспериментальные исследования возникновения напряжений и дислокаций при росте кристаллов. Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников. М.: «Металлургия». 1984. с.70–71
10. *Инденбом В.Л., .Освенский В.Б.* Теоретические и экспериментальные исследования возникновения напряжений и дислокаций при росте кристаллов. М.: «Наука», 1980. т. XIII. с. 240–250.
11. *Нашельский А.Я.* Производство полупроводниковых материалов, М.:"Металлургия". 1982. с. 195.

Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья

Институт математического
моделирования, РАН

УДК 548.5+546.289

ИССЛЕДОВАНИЕ МАССОПЕРЕНОСА ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ Ge МЕТОДОМ ОТФ

В.Д. Голышев, М.А. Гоник, В.Б. Цветовский, М.П. Марченко, И.В. Фрязинов

Для метода ОТФ получены аналитические выражения для распределения примеси по радиусу монокристалла, выращиваемого в стационарном режиме при низкой гравитации, а также аналитическое выражение для усредненной по радиусу примеси вдоль монокристалла. Приводятся результаты численных исследований распределения примеси в монокристалле по радиусу для квазистационарных модельных задач при постоянной высоте зоны расплава. Из сравнений результатов расчетов и натурных экспериментов сделан вывод о необходимости более точного измерения граничных условий по температуре.

1. Введение

Метод выращивания монокристаллов в условиях осевого теплового потока вблизи фронта кристаллизации [1-3] в варианте ОТФ1а - метода [3] представляет собой метод направленной кристаллизации при наличии погруженного в расплав дополнительного нагревателя (ОТФ-нагревателя). В работе [4] было показано, что продольное и поперечное распределение допанта управляются при помощи разных параметров. Это открывает возможность раздельного и независимого управления этими распределениями. Численное моделирование массопереноса при плоском фронте кристаллизации, показало, что радиальное распределение допанта зависит от характера течения расплава вблизи фронта кристаллизации [5] и возможно получение однородности по сечению кристалла на уровне 0.5% [6]. Учет реальных тепловых условий показал, что, несмотря на совпадение с экспериментом с точностью 5 - 10% рассчитанных абсолютных значений концентрации примеси, характер распределения допанта не всегда совпадает с экспериментом [7,8].

Настоящая работа посвящена изучению влияния различных технологических параметров на распределение примеси в монокристаллах, выращиваемых методом ОФТ, сравнению полученных результатов расчетов с экспериментальными данными, полученными при росте монокристалла Ge легированного Ga, Sb и объяснению физических закономерностей переноса примеси.

2. Описание экспериментальных и расчетных методов исследования

2.1. Описание процесса кристаллизации по методу ОТФ

Схема ОТФ - кристаллизатора, использованного для выращивания Ge методом ОТФ1а, приведена на рис.1. На нем снизу вверх изображены: тигель, затравка, выращиваемый монокристалл, нижняя зона расплава W, ОТФ-нагреватель, верхняя зона расплава W_1, а также зазор δ между ОТФ-нагревателем и тиглем. ОТФ-кристаллизатор размещается внутри многозонной трубчатой печи, которая на рис. 1 не показана.

С помощью этой печи кристаллизатор нагревается до температуры несколько меньшей, чем температура плавления.

После этого нагрева включается ОТФ-нагреватель и производится плавление загрузки и частичное плавление затравки. Затем ОТФ-нагреватель закрепляется неподвижно относительно корпуса печи, и устанавливаются необходимые осевой и радиальный градиенты температуры, а также необходимая толщина слоя расплава h между дном ОТФ-нагревателя и фронтом кристаллизации. После этого включается протяжка тигля вниз с постоянной скоростью V_h. В результате этого расстояние d между дном ОТФ-нагревателя и дном затравки в процессе роста меняется по закону: $d = d^0 + V_h(t-t^0)$, где t – время.

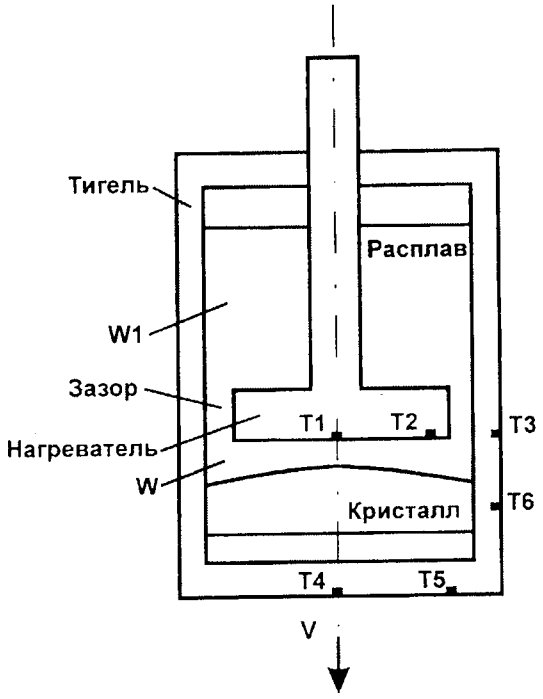


Рис. 1. Схема ОТФ-кристаллизатора.

В настоящем исследовании внутренний диаметр графитового тигля был 46 и 68 мм, зазор δ между тиглем и кожухом ОТФ-нагревателя был 0.5 мм. Кожух ОТФ-нагревателя также изготовлялся из графита. Монокристаллы Ge выращивались со скоростью 8 мм/час в среде спектрально чистого аргона. В качестве затравки использовались диски Ge диаметром 46 и 68 мм и высотой 10 мм, выращенные методом Чохральского. Плотность дислокаций в затравке 10^4 $см^{-1}$. Кристаллы выращивались в направлении [111].

Как правило в процессе кристаллизации значения температур в точках T_1, T_2, T_3 поддерживались постоянными и удовлетворяли условию $T_1<T_2<T_3$, а температуры в точках T_4 и T_6 изменялась по закону:

$$T_{4,6}(t) = T_{4,6}(0) - kt,$$

где k - коэффициент пропорциональности, t – время.

Распределение и концентрация примеси в выросшем кристалле определялись по электрическому удельному сопротивлению, измеряемому четырехзондовым методом.

2.2. Численные и аналитические модели.

2.2.1. Численная модель.

Двумерная задача, описывающая нестационарный процесс выращивания монокристаллов методом отф1а, включает в себя описание следующих процессов: конвективное движение жидкой фазы, тепло и массоперенос в расплаве, процессы сегрегации на межфазной границе, перемещение межфазной границы (задача Стефана), теплоперенос в кристалле и в стенке тигля.

В зоне расплава W рассматриваются уравнения Навье - Стокса для несжимае-

мой вязкой жидкости в приближении Буссинеска для функции тока (ψ), и вихря (ω). В области, занятой кристаллом и стенками тигля, рассматривается уравнение теплопроводности. Решение задачи осуществлялось методом конечных разностей с предварительным отображением областей расплава и кристалла в квадраты. В каждом квадрате вводились неравномерные, сгущающиеся к границам жидкой зоны сетки.

Для аппроксимации уравнений и краевых условий использовались консервативные, монотонные, безусловно устойчивые неявные разностные схемы на расширенных шаблонах с монотонизирующими схему регуляризаторами третьего порядка относительно шага пространственной сетки [9]. На каждом шаге по времени определялись функция тока, вихрь, температура и концентрация, затем вычислялась скорость перемещения фронта фазового перехода и его новое положение. Для решения систем алгебраических уравнений использовался прямой метод Гаусса. Пакет программ реализован на базе модификации комплекса программ КАРМА1 [10].

На внешней границе тигля, нагревателе и зазоре δ между нагревателем и стенкой тигля задаются значения температуры, полученные из эксперимента как функции времени в точках расположения термопар. Между этими точками температура определялась с помощью интерполяции. Более подробно эта численная модель описана в [11].

Численные параметрические расчеты задачи с плоским фронтом кристаллизации проводились путем задания скорости перемещения плоской межфазной границы.

2.2.2. Аналитическая модель радиального распределения легирующей примеси при вынужденном течении расплава

Вынужденное течение расплава возникает из-за перетекания жидкости из объема W_1 через зазор δ в объем W (рис. 1) при вытягивании тигля относительно неподвижного ОТФ-нагревателя. Координата z отсчитывается от границы фазового перехода, которая полагается плоской. Рассматривается стационарное решение задачи в области $r<r_0 \cong 0.8 r_c$, где r_c – радиус кристалла, при условии h=const.

Скорость течения расплава v. Компонента $v^{(r)}$ ищется в виде функции $v^{(r)} = Arz(h-z)$ ($v^{(r)}=0$ при $z=0$, $z=h$, $r=0$). Компонента $v^{(z)}$ и постоянная A находится из уравнения непрерывности $\frac{1}{r}(rv^{(r)})_r + v_z^{(z)} = 0$ и условий $v^{(z)}=v_0^{(z)}$ при $z=0$, $v^{(z)}=V_h$ при $z=h$.

Из условий Гюгонио для потока массы на фазовой границе и равенства нулю $v^{(z)}$ в твердой фазе, находим, что при $z=0$ $v_0^{(z)} = V_h(1-\rho_s/\rho_l)$. Таким образом, имеем:

$$v^{(r)} = ru', \quad u' = -\frac{3\overline{V}_h}{h^3} z(h-z), \quad v^{(z)} = v_0^{(z)} + \frac{3\overline{V}_h z^2}{h^2}\left(1 - \frac{2z}{3h}\right)$$

Здесь $\overline{V}_h = V_h \rho_s / \rho_L$. Функции ψ и ω, построенные по $v^{(r)}, v^{(z)}$, удовлетворяют уравнениям Стокса.

Концентрацию в расплаве (n [кмоль/м^3]) ищем в виде:

$$n = n_0(r)\left(1 - \frac{z}{h}X + \frac{1}{2}\left(\frac{z}{h}\right)^2 X\right), \quad X = h\overline{V}_h(1-k_0)/D$$

Здесь k_0 – коэффициент равновесного распределения примеси, $n_s = k_0 n$ - концентрация легирующей примеси в твердой фазе, D – коэффициент диффузии. Эта функция при $0<r<r_0$ удовлетворяет краевым условиям для $z=0$ и $z=h$.

Введем среднюю концентрацию $\overline{n}$ по высоте расплава, тогда $n_0 = \overline{n}\,\beta_0$, $\beta_0 = 1/$

(1-X/3). Для того, чтобы найти n_0 проинтегрируем нестационарное уравнение для концентрации по z от 0 до h, учитывая представление для $v^{(r)}$, $v^{(z)}$, n, и краевые условия. При $d\bar{n}/dt = 0$ получим уравнение для определения $\bar{n}(r)$ (или $n_0(r)$). Нормируем все размеры по пространству на r_c, заменим далее отношение r/r_c на r, будем иметь

$$\frac{\alpha}{r}\frac{d}{dr}\left(r\frac{d\bar{n}}{dr}\right)+\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\left(\frac{r^2\bar{n}}{2}\right)-\bar{k}_0\bar{n}=0, \quad 0<r<r_0 \qquad (1)$$

$rd\bar{n}/dr = 0$ при $r = 0$, $\bar{n} = \bar{n}_0$ при r_0. Здесь $\alpha = Dh/(\bar{V}_h r_c^2)$, $\bar{k}_0 = k_0\beta_0$

После замены переменных $x = -r^2/4\alpha$ уравнение сводится к уравнению для вырожденной гипергеометрической функции. Аналитическое решение имеет вид: $\bar{n} = \bar{n}_0 F(\alpha',\gamma,x)/F(\alpha',\gamma,x_0)$, $n_s = k_0 n_0 = \bar{k}_0\bar{n}$, где $F(\alpha',\gamma,x)$ - вырожденная гипергеометрическая функция, $\alpha' = 1-k_0$, $\gamma = 1$, $x = -r^2/4\alpha$, $x_0 = -r_0^2/4\alpha$. Разброс n_s по радиусу при z=0:

$$n_s(0)/n_s(r_0) = 1/F(1-\bar{k}_0,1,-r_0^2/4\alpha) \qquad (2)$$

Проинтегрируем уравнение (1) для n по области $r_0<r<r_c$, $0<z<h$. Учтем краевые условия. При $r=r_0$ используем полученные представления $v^{(r)}, v^{(z)}, n$. Считаем n в рассматриваемой области слабо изменяющейся функцией по r и z. Тогда имеем приближенно:

$$\left(\alpha\, r\frac{d\bar{n}}{dr}+\frac{r^2\bar{n}}{2}\right)_{r=r_0}=\left(-\frac{1-r_0^2}{2}\bar{k}_0\bar{n}\right)_{r=r_0}+\frac{1}{2}\bar{n}_U$$

где $\bar{n}_U$ - концентрация в верхней зоне расплава.

Общее решение представим в виде $n = A_0 F(1-k_0, 1, -r^2/4\alpha)$. Из последнего условия находим A_0

$$A_0 = \bar{n}_U/\Delta, \quad \Delta = r_0^2\left(F(1-\bar{k}_0,1,-r_0^2/4\alpha)-F(2-\bar{k}_0,2,-r_0^2/4\alpha)\right)+$$
$$+\bar{k}_0\left((1-r_0^2)F(1-\bar{k}_0,1,-r_0^2/4\alpha))+r_0^2F(2-\bar{k}_0,2,-r_0^2/4\alpha)\right)$$

2.2.3. Аналитическая модель продольного распределения усредненной по радиусу концентрации примеси

Предположим, что известны среднее по r значение скорости перемещения фронта кристаллизации в направлении оси z($\dot{\xi}(t)$) и средняя высота жидкой зоны под ОТФ-нагревателем ($\bar{h}(t)$). Тогда, проинтегрировав уравнение конвективной диффузии по объему W расплава в зоне под ОТФ-нагревателем и учитывая краевые условия, получим:

$$\frac{d}{dt}\left(W\bar{n}_L\right)=\frac{r_c^2\bar{n}_U}{2}\left(V_h-\dot{\bar{\xi}}(1-\rho_s/\rho_L)\right)-\int_0^{r_c}\dot{\xi}\,n_s r dr,$$

где $\bar{n}_L, \bar{n}_U$ - средние по объему концентрации в нижней и верхней зонах. Заменив в последнем слагаемом n_s на $\bar{n}_s(t)$ (усредненным по радиусу значением n_s на фронте фазового перехода), получим: $\bar{n}_s^{(f)} = \bar{k}_0 \bar{n}_L^{(f)} = \bar{k}_{0\,eff} \bar{n}_L$. Предположив, что $\bar{k}_{0\,eff} = \bar{k}_0$ и проинтегрировав получающееся уравнение, имеем:

$$\bar{n}_s^{(f)}(t) = \bar{n}_s^{(f)}(t_0)\frac{\bar{h}(t_0)}{\bar{h}(t)}\exp\left(-\int_{t_0}^{t}\frac{\bar{k}_0\dot{\bar{\xi}}}{\bar{h}}d\tau\right) + \frac{\bar{k}_0\bar{n}_U}{\bar{h}(t)}\int_{t_0}^{t}d\tau\left(V_h - \dot{\bar{\xi}}(1-\rho_s/\rho_L)\right)\exp\left(-\int_{t'}^{t}\frac{\bar{k}_0\dot{\bar{\xi}}}{\bar{h}}d\tau'\right) \quad (3)$$

Если ввести массовые концентрации $\bar{c}_s^{(f)}, \bar{c}_L, \bar{c}_U$ и учесть, что z и t связаны соотношением: $z = z_0 + \int_{t_0}^{t}\dot{\bar{\xi}}(r)d\tau$, то для $h = \text{const} = d$ и $\dot{\bar{\xi}} = V_h$ будем иметь:

$$c_s^{(f)}(z) = c_s^{(f)}(t_0) + \left(c_U(t_0) - k_0 c_L(t_0)\right)\left(1 - \exp\left(-\frac{\rho_s}{\rho_L}\frac{k_0}{d}(z - z_0)\right)\right) \quad (4)$$

3. Обсуждение результатов

3.1. Продольное распределение

В соответствии с выражением (4) величина продольной неоднородности примеси зависит от соотношения между начальными концентрациями в зоне кристаллизации W ($c_L(t_0)$) и в зоне W_1 ($c_U(t_0)$). При $\bar{c}_U(t_0) = k_0\bar{c}_L(t_0)$ имеем постоянную продольную концентрацию $\bar{c}_s^{(f)}(z) = \bar{c}_s^{(f)}(z_0)$. При $c_U(t_0) \neq k_0 c_L(t_0)$ время выхода на постоянную концентрацию увеличивается с увеличением разницы $\left(c_U(t_0) - k_0 c_L(t_0)\right)$ и величины h. Величина разброса в продольном сопротивлении зависит от величины $\left(c_U(t_0) - k_0 c_L(t_0)\right)$. Чем меньше эта разница, тем однороднее монокристалл. Если h = h(t), то в соответствии с выражением (3) уменьшение h приводит к увеличению концентрации допанта в кристалле, а увеличение h приводит к уменьшению концентрации. Таким образом, характер продольного распределения зависит от разницы $\left(c_U(t_0) - k_0 c_L(t_0)\right)$, величины h и характера зависимости h(t).

При сравнении численных расчетов с экспериментальными данными следует иметь в виду, что изменение формы фронта кристаллизации в процессе роста также влияет на величину средней толщины слоя расплава h. На рис. 2 показано сравнение численных расчетов продольного распределения допанта с экспериментальными данными при разных условиях выращивания. Видно, что характер продольного распределения допанта, полученный в расчете, неплохо согласовывается с экспериментальной зависимостью. Имеющееся отклонение мы связываем с неточностью измерения температуры граничных условий из-за погрешности термодатчиков, а также с неточностью определения величин $c_U(t_0)$ и $c_L(t_0)$.

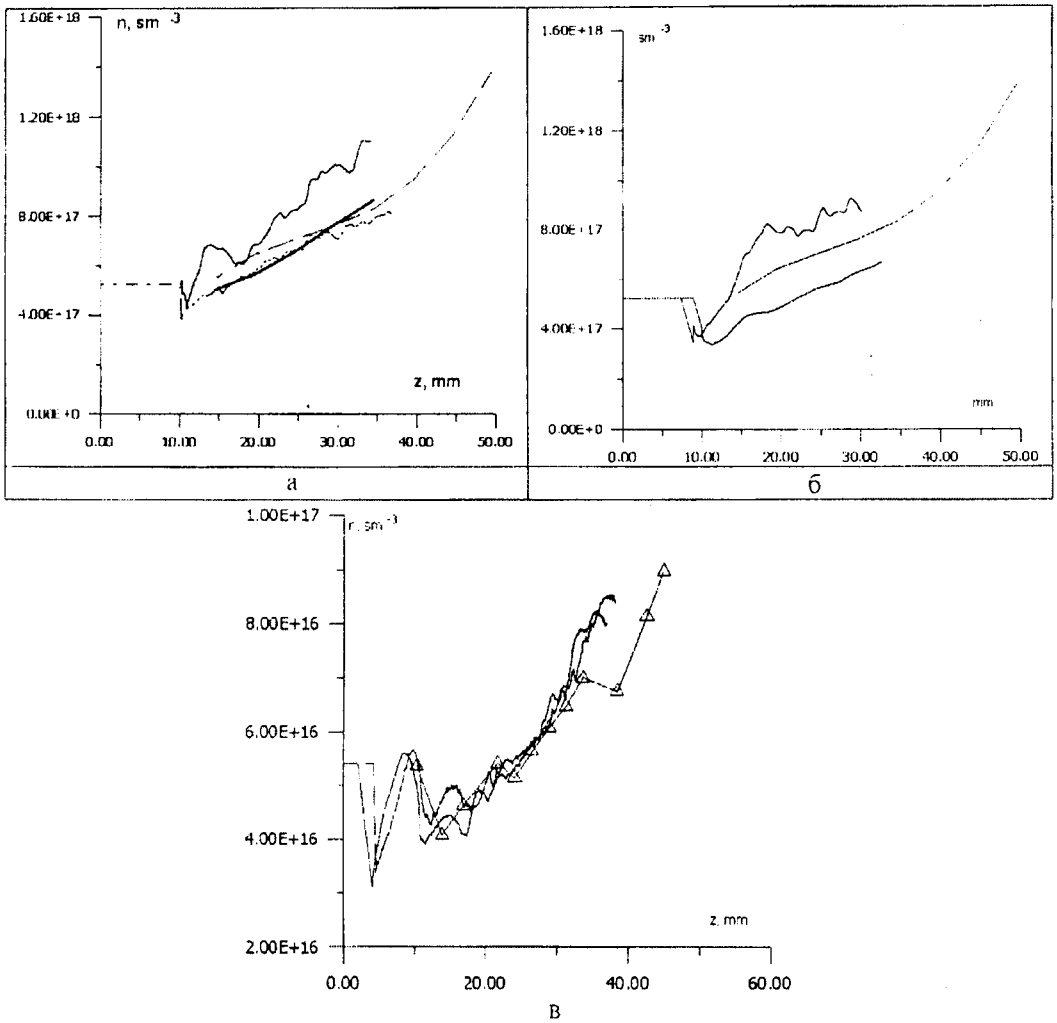


Рис. 2. Продольное распределение Ga в германии для реального цикла кристаллизации.

а) В начальный момент: T1=949.4^{0}K, T2=946.7^{0}K, T3=953.9^{0}K, R=34mm. Ge, легированный Ga. Сверху – распределение по оси, нижняя кривая – по боковой поверхности. Пунктир – экспериментальные данные (усредненные по радиусу). Кривая, нарисованная жирным – усредненные значения концентрации по радиусу из расчета.

б) В начальный момент: T1=T2=948^{0}K, R=34mm. Ge, легированный Ga. Сверху – распределение по оси, нижняя кривая – по боковой поверхности. Между ними – экспериментальная кривая.

в) В начальный момент: T1=946^{0}K, T2=948.8^{0}K, T3=957.5^{0}K. Пунктир – боковая поверхность. Кривая, помеченная маркерами – из эксперимента.

3.2. Поперечное распределение

Особенность массопереноса при росте кристаллов методом ОТФ заключается в том, что допант из зоны W (рис. 1) не переносится в зону W1. В стационарном состоянии количество допанта, захватываемое кристаллом, равно количеству допанта, поступившему с расплавом из зоны W_1 [4]. Таким образом, характер радиального распределения допанта в стационарном состоянии зависит только от процессов пе-

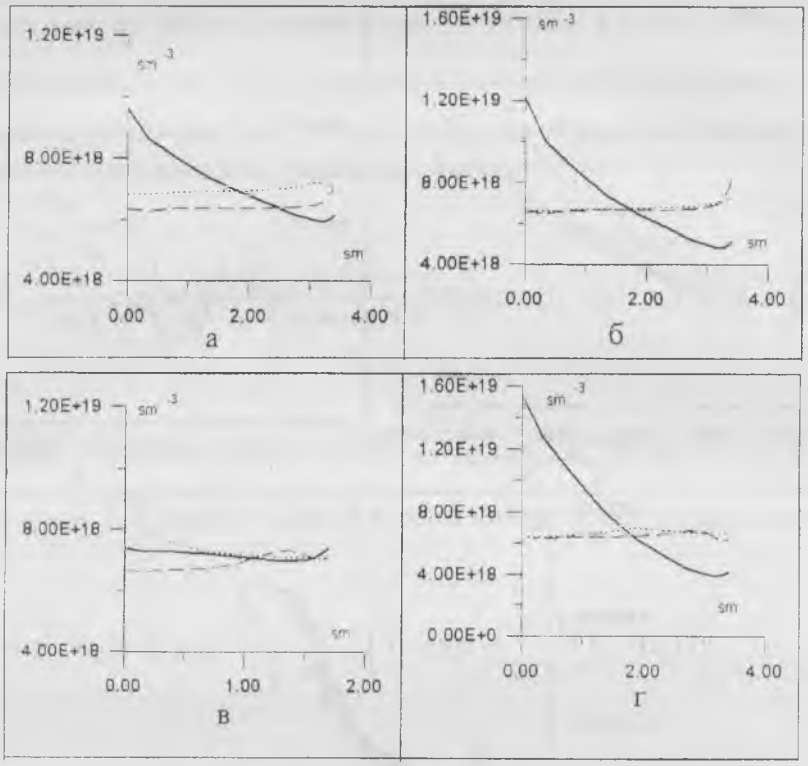


Рис. 3. Поперечное распределение Ga в Ge для плоского фронта кристаллизации (модельная задача). а) V=8mm/h, R=34mm. б) V=16mm/h, R=34mm. в) V=8mm/h, R=17mm., перепады температуры вдоль нагревателя сохранены. г) V=8mm/h, R=34mm., перепады температуры вдоль нагревателя уменьшены в два раза.
На всех рисунках 3а-3г температуры – см. из таблицы, сплошная кривая соответствует высоте зоны 3mm, пунктир – h=6mm, короткий пунктир h=12mm.

реноса в зоне W. Характер течения расплава в зоне W зависит от соотношения интенсивностей естественной конвекции и вынужденного течения. Естественная конвекция пропорциональна величине $Gr = g\beta h^3 \Delta T/\nu^2$. Вынужденное течение в методе ОТФ обусловлено течением расплава из зоны W_1 в зону W и определяется параметром $\eta = Vr/h$ [4]. Таким образом, чем меньше h, тем больше вынужденное течение и меньше естественная конвекция. Вынужденное течение не зависит ни от физических свойств, ни от поля температур, но зависит от скорости роста. Напротив, естественная конвекция не зависит от скорости роста, но зависит от поля температур. Таким образом, соотношение между ними можно менять, меняя следующие параметры: V, ΔT, h, r.

Результаты параметрических численных расчетов радиального распределения Ga при росте Ge методом ОТФ при плоском фронте кристаллизации для трех h

Таблица

h, мм	T_1, °C	T_2, °C	T_3, °C
3	940	943	946,2
6	943	946	949,4
12	949	955	961,8

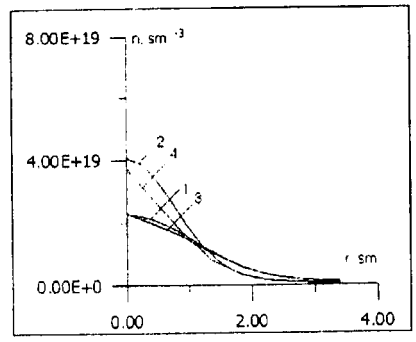


Рис. 4. Поперечное распределение Ga на фронте кристаллизации при вынужденном течении расплава. Распределения концентраций (n/6.023e20) по радиусу, полученные аналитически – кривые 1,2 (соответственно для размеров зоны 6мм, 3мм). Кривые 3,4 – соответствующие им распределения концентраций, полученные при решении двумерных задач.

(3, 6, 12 mm) показаны на рис. 3. Градиент температуры на оси полагали постоянным и равным 10 K/cm. Значения температур в точках T_1 (r=0), T_2 (r=25 мм), T_3 (r=34 мм) (рис. 1) представлены в таблице. Для каждой h проводилось четыре расчета: 1 - V = 8 мм/час; 2 - V = 16мм/час; 3 - r_c=17 мм (T_1 (r=0), T_2 (r=12.5мм), T_3 (r=17мм)); 4 - r_c=34 мм, перепады температур T_1 - T_2 и T_2 - T_3 уменьшены в два раза. Видно, что в зависимости от технологических параметров характер радиального распределения легирующей примеси существенно меняется. Для объяснения полученных результатов рассмотрим сначала особенности радиального распределения примеси для вынужденного течения.

Вынужденное течение. Сравнение численных результатов с данными, полученными по формуле (2), показывает, что эта модель описывает распределение концентрации примеси на фронте кристаллизации с достаточно высокой точностью (рис. 4). Видно, что в случае вынужденного течения максимум концентрации Ga наблюдается на оси.

В соответствии с моделью представленной формулой (2) радиальное распределение примеси определяется гипергеометрической функцией и зависит от параметра $\alpha = Dh/(V_h r_c^2)$. При больших α величина $c_{r0}/c_{rc} \approx 1$, где c_{r0} - концентрация примеси для r =0, а c_{rc} - концентрация примеси для r =r_c. Однако, значения параметра α обычно малы. Так, при r = 30 мм, h = 6 мм, V = 8 мм/час, D = 2×10^{-4} см^2/с, α=1/16 и $\Delta c = c_{r0} - c_{rc}$ велико. В частности отсюда следует, что в космических условиях разница концентрации по радиусу для этих параметров будет велика (рис. 4).

Из рис. 4 видно также, что уменьшение в два раза величины α приводит приблизительно к двукратному увеличению разницы концентрации примеси $\Delta c = c_{r0} - c_{rc}$. Из параметрических расчетов (рис. 3) видно, что для h = 3 mm изменение Δc приблизительно соответствует изменению α. Это говорит о том, что при h = 3 mm радиальное распределение примеси в основном определяется вынужденным течением. Однако свой вклад вносит и естественная конвекция, поскольку уменьшение радиального перепада температуры приводит к увеличению Δc (сравните рис. 3 а и 3 г). Для случая, представленного рис. 3.г, величина Δc увеличивается потому, что уменьшается интенсивность естественной конвекции, которая тормозит вынужденное течение.

Естественная конвекция. При h = 6 и 12 mm радиальное распределение примеси в основном определяется естественной конвекцией. В этом случае, как правило, концентрация примеси возрастает с увеличением радиуса, но может носить не регулярный характер (рис. 3 в). Степень неоднородности зависит от технологических параметров. Однако для всех обсуждаемых вариантов ее значение не превышает 10 - 15%. Таким образом, можно констатировать, что в пределах однородности 10- 15% она не чувствительна (для обсуждаемых параметров) к толщине слоя, скорости роста

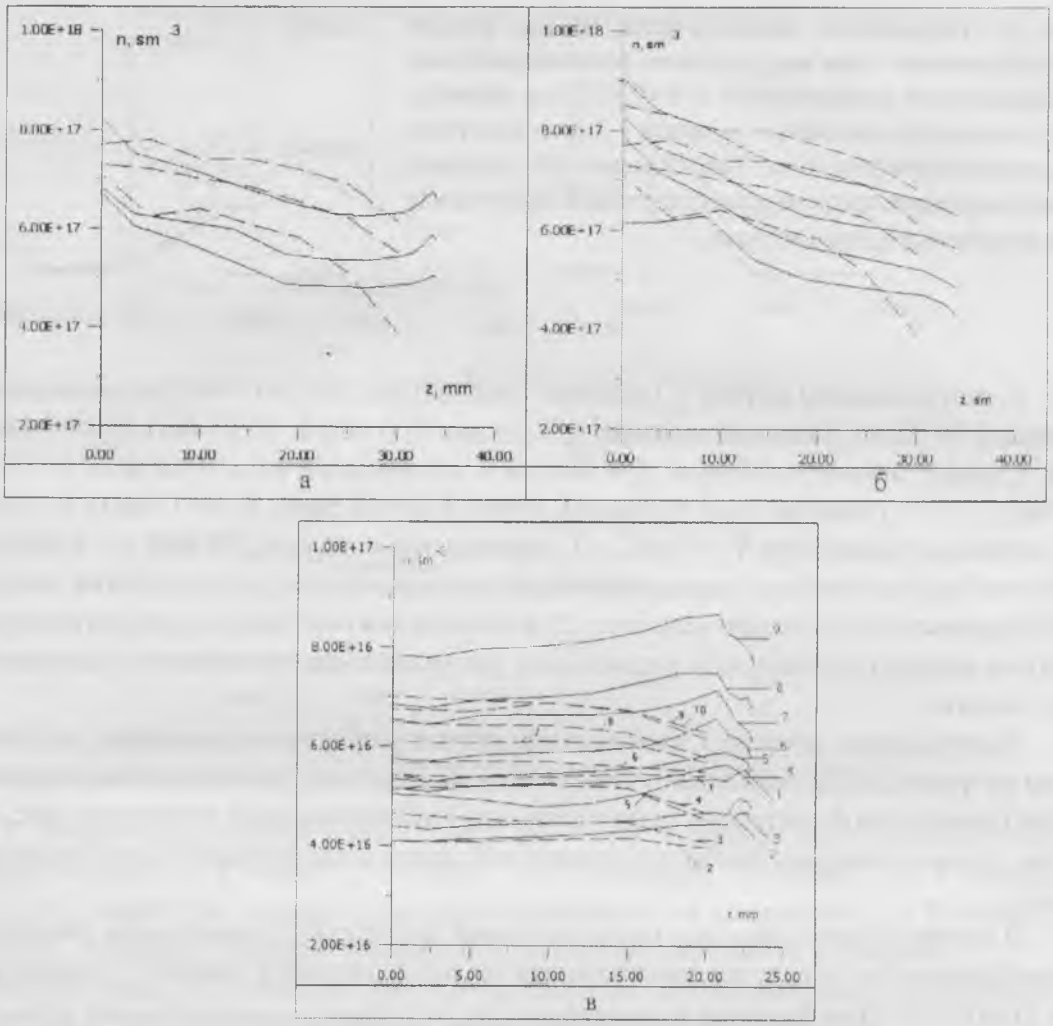


Рис. 5. Поперечное распределение допанта в германии для реального цикла кристаллизации.

а) Состав по радиусу в монокристалле для z=14.9мм, 19.5мм, 24.5мм (в порядке снизу вверх). Пунктир – соответствующие экспериментальные кривые. Кристаллизация Ge, легированного Ga, в расчете кристаллизации Ge, легированный Ga, в начальный момент: T1=949.4°K, T2=946.7°K, T3=953.9°K, R=34mm. Соответствует рис. 2а.

б) Состав по радиусу в монокристалле для z=14.9мм, 19.5мм, 24.5мм (в порядке снизу вверх). Пунктир – соответствующие экспериментальные кривые. Кристаллизация Ge, легированного Ga, в начальный момент: T1=T2=948.°K, T3=953.9°K, R=34mm. Соответствует рис. 2б.

в) Состав по радиусу в монокристалле для различных поперечных сечений $z_1 < \ldots < z_{10}$. Пунктирные кривые – из эксперимента, им соответствуют расчетные кривые с одинаковыми номерами Кристаллизация Ge, легированный Sb, в начальный момент: T1=946°K, T2=948.8.°K, T3=957.5°K, R=23mm. Соответствует рис. 2в.

и радиусу кристалла. Для случаев, представленных на рис. 3. а и 3. б, однородность распределения примеси в диапазоне r от 0 до $0.9r_c$ составляет 1 - 3%. Если необходимо получить однородность лучше, чем 10 –15% необходимо подбирать параметры технологического цикла.

При расчете полной нестационарной задачи кристаллизации германия методом ОТФ с определением фронта фазового перехода задавались граничные температуры, полученные из натурного эксперимента. Полученное в расчете распределение

концентрации по сечению приведено на рис. 5. Видно достаточно хорошее согласие расчетов с экспериментом. Однако между экспериментом и расчетам наблюдается отличие в характере радиальной зависимости. Это отличие составляет не более 10 %. Как показали параметрические расчеты, причина этого отличия заключается в погрешности определения граничных условий по температуре в зоне ОТФ - нагревателя.

4. Заключение

Исследования показали, что распределение концентрации примеси в монокристалле (особенно по радиусу) чувствительно к заданию граничных условий. В связи с этим возникает вопрос о более точном описании условий проведения эксперимента, а именно значений граничных температур, которыми и определяется течение расплава, положение фронта кристаллизации и, главное, распределение примеси в монокристалле. Кроме того, для дальнейшего анализа особенностей массопереноса при использовании метода ОТФ необходимо более точное измерение распределения концентрации примеси в выросшем кристалле (на уровне 0.5 - 1%).

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 96-01-00978 и проект № 97-03-32980), а также при финансовой поддержке Science and Technical Advisory Council (STAC) NASA/RSA, проект TM-4 и договора № 007 от 03.01.1997 с Международным центром полезных космических нагрузок (International Space Program Centre of Russia Space Agency).

Авторы также выражают признательность сотрудникам ГИРЕДМЕТ к.т.н. О.М. Алимову и к.т.н. Л.В. Рябыкиной за выращивание затравок из германия.

Список литературы

1. *Голышев В.Д., Гоник М.А.* Устройство для выращивания кристаллов // Патент Российской Федерации № 1800854 от 15. 02. 1990 г.
2. *Golyshev V.D., Gonik M.A.* Cryst. Prop. Preparation, (1991), V. 36-38,623-630. Trans. Tech. Publications, Switzerland.
3. *Golyshev V.D., Gonik M.A.* Proc. of the microgravity science and applications session Inter. Aerospace congress. Moscow. august 16-17. 1994. Moscow. 1995. p. 167-171.
4. *Golyshev V.D., Gonik M.A. and Tsvetovsky V.B.* Experimental research of longitudinal segregation in growth by the AHP method of crystals doped with impurities with small value of the distribution coefficient // Proc. Joint Xth European and Vith Russian Symposium on Physical Sciences in Microgravity. 1997. II. 158-161.
5. *Бураго Н.Г., Голышев В.Д., Гоник М.А., Полежаев В.И., Цветовский В.Б.* Характер вынужденной и естественной конвекции и его влияние на распределение примесей в кристалле при росте методом ОТФ1а // Труды III международной конференции "Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение" 20 – 24 Октября. 1997. Александров. ВНИИСМС. т. 1. с. 239 – 259.
6. *Бураго Н.Г., Полежаев В.И., Федюшкин А.И., Голышев В.Д., Гоник М.А., Цветовский В.Б.* Экспериментальное и математическое исследование распределение примеси при выращивании монокристаллов в условиях осевого теплового потока (ОТФ1а – метод). Процессы тепломассопереноса и рост монокристаллов и тонкопленочных

структур // Тр. Второго Российского симпозиума, Обнинск. 22-24 сентября. 1997. с.47-60.
7. *Fryazinov I.V., Golyshev V.D., Gonik M.A., Marchenko M.P., Tsvetovsky V.B.* Influence of temperature gradient on Ga distribution in Ge for AHP method // Proceedings of VNIISIMS. 1998. v. XV. p. 56-63.
8. *Голышев В.Д., Гоник М.А., Марченко М.П,, Фрязинов И.В., Цветовский В.Б.* Влияние осевого и радиального градиента температуры на распределение Ga в монокристалле Ge, выращенном методом ОТФ // Труды ВНИИСИМС. 1999. т. XV. стр. 56 - 63.
9. *Марченко М.П,, Фрязинов И.В.* Комплекс программ КАРМА1 решения нестационарных задач выращивания монокристаллов в ампулах // Ж. выч. Мат. и мат. физ. 1997. т.37. N8. с.988-998.
10. *Мажорова О.С., Марченко М.П., Фрязинов И.В.* Монотонизирующие регуляризаторы и матричные методы решения уравнения Навье-Стокса для несжимаемой жидкости // Матем. моделирование. 1994. т.6.
11., *Голышев В.Д., Гоник М.А., Марченко М.П,, Фрязинов И.В., Цветовский В.Б.* Характер тепловых условий при росте Ge методом ОТФ // Труды IV международной конференции "Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение" 18 – 22 Октября. 1999. Александров. ВНИИСМС. т. 1. с. 218 -233.

Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья

Институт
математического моделирования, РАН

УДК 548.736.15:621.385

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ АЛМАЗНЫХ СТРУКТУР МОНОКРИСТАЛЛ (N–ТИП) – CVD – ГОМОЭПИТАКСИАЛЬНАЯ ПЛЕНКА (P–ТИП)

В. А. Лаптев, С. А. Мартынов, А.В. Помчалов, Ю. Н. Пальянов, Ю.М. Борздов, А.Ф. Хохряков, А. Г. Сокол, В. П. Варнин, И. Г. Теремецкая, В. И. Поляков, А.И. Руковишников, Н. М. Россуканный

На основе синтетического монокристалла алмаза, легированного мышьяком, и гомоэпитаксиальной легированной бором пленки, выращенной из газовой фазы, изготовлен p-n переход и исследовано поведение его электрических характеристик при различных температурах.

ВАХ p-n перехода свидетельствуют о хорошем выпрямлении с коэффициентом более 10^6 при 5V. Дифференциальные вольтфарадная (V-C) и $1/C^2$ –V характеристики типичны для хорошего p-n перехода с равномерным распределением концентрации некомпенсированных носителей во внешней (обеднённой) области пространственного заряда. Была обнаружена сильная зависимость обратного тока ВАХ к присутствию паров воды. Релаксационная спектроскопия глубоких уровней была использована для изучения центров захвата в алмазном p-n переходе и получения информация об их плотности, энергии активации и сечении захвата. Для объяснения экспериментальных результатов предложена модель энергетической зоны.

1. Введение

На протяжении многих лет алмаз рассматривался в качестве чрезвычайно перспективного материала для создания различных электронных приборов [1,2], предназначенных для работы в условиях высоких температур, агрессивных сред и при высоких уровнях радиации.

Ранее нами сообщалось[1,3] об основных свойствах алмазного p–n перехода, полученного в условиях термодинамической стабильности алмаза в системе углерод–металл путём наращивания алмазного слоя p–типа проводимости, легированного бором, на затравочный кристалл с n–типом проводимости, легированный мышьяком.

В настоящее время, благодаря разработке аппаратов высокого давления типа разрезная сфера (БАРС), достигнуты большие успехи в получении относительно крупных (до 4 карат) кристаллов алмаза с содержанием примесей (в частности азота) и плотностью дефектов (дислокаций) на уровне лучших природных кристаллов [4]. Однако отсутствие возможности контроля за процессами кристаллизации тонких пленок, протекающими в ограниченной зоне реакционного объёма при сверхвысоких давлениях около 5 ГПа и температурах до 1500°С, не позволяет достигнуть необходимой воспроизводимости результатов по толщине и однородности распределения концентрации примеси в наращиваемых слоях при создании алмазного p–n–перехода.

С другой стороны, в минувшее десятилетие большое развитие получили методы газофазного синтеза алмаза, в том числе методы выращивания высокосовершенных эпитаксиальных слоев полупроводникового алмаза с p–типом проводимости. Однако только сейчас, по–видимому, наметились серьезные сдвиги в решении проблемы выращивания газофазных слоев алмаза с n–типом проводимости [5]. Кроме

того, существует проблема, связанная с отсутствием совершенных алмазных подложек большого размера и, хотя в этом направлении получены интересные результаты, она сохраняет свою остроту.

В этой связи, представлялось целесообразным объединить возможности газофазного осаждения алмаза для получения тонких гомоэпитаксиальных алмазных слоёв и техники высоких давлений, позволяющей получать совершенные монокристальные подложки алмаза. В настоящей работе приводятся результаты изучения алмазных структур, сформированных путём наращивания методом газофазного синтеза эпитаксиального алмазного слоя p–типа проводимости на подложку, изготовленную из монокристалла n–типа проводимости.

Для исследования свойств алмазного p–n перехода был использован метод зарядовой релаксационной спектроскопии глубоких уровней (Q–DLTS в английской аббревиатуре). Как и другие релаксационные методы, Q–DLTS основывается на измерении параметров переходных процессов с участием захваченных зарядов после приложения потенциала или освещения материала и дает информацию об энергии активации, сечении захвата, плотности состояний и пространственном распределении активных центров захвата. Этот метод, в отличие от широко распространенного метода ёмкостной DLTS Лэнга, основан на измерении заряда, а не ёмкости и даёт возможность исследовать как поверхностные, так и объёмные свойства структур на основе широкозонных и изолирующих материалов.

2. Экспериментальная часть

Полупроводниковые монокристаллы алмаза с n–типом проводимости выращивались на алмазных затравках в аппаратах типа БАРС при давлениях 5–6 ГПа и при температуре в реакционной зоне около 1450°С в системе металл–углерод [4]. Легирование алмаза обеспечивалось введением в ростовую систему примеси мышьяка и специальных технологических добавок. Из выращенных со скоростью в интервале 1,5–2,5 мг/час монокристаллов размером 4–6мм изготавливали пластинки площадью до 10 мм^2 и толщиной 1,0–1,5 мм, базовые поверхности которых были либо искусственными с ориентацией, близкой к (111), либо ростовыми с гранями (111) или (100). Эти пластинки использовались в дальнейшем в качестве подложек для газовой эпитаксии.

Изучение образцов алмаза, легированных мышьяком, показало [6,7], что их электрическое сопротивление имеет порядок 10^5–10^8Ом и слабо зависит от содержания электрически активной примеси в среде кристаллизации. Энергия активации n–типа проводимости имеет величину 0,5–0,7 эВ. Тип проводимости определялся по знаку термоЭДС. Методом авторадиографии было установлено, что распределение атомов мышьяка в алмазной решётке по крайней мере в приповерхностном слое толщиной до 1 мкм достаточно равномерно, а их концентрация достигает величины 10^{17} см$^{-3}$. Анализ комплекса экспериментальных результатов позволил предполагать [7], что мышьяк в алмазной решётке занимает место дивакансии, образуя многозарядный донорный центр.

Гомоэпитаксиальные алмазные пленки толщиной около двух микрон с проводимостью p–типа получали методом горячей нити (CVD). Кристалл–подложка обрабатывался последовательно в горячей царской водке и хлорной кислоте и помещался на полированную пластину из вольфрама, на которую предварительно осаждали тонкую, толщиной около 1.5 мкм, пленку поликристаллического алмаза. Температура

осаждения легированной пленки задавалась разогревом вольфрамовой пластины до температуры около 830°С, измеряемой с помощью оптического пирометра. В качестве углеродсодержащего газа использовалась смесь метана и паров ацетона с водородом при общем давлении 30 Торр и концентрации углерода в газовой фазе около 0.7 ат.%. Для введения легирующей примеси – бора в ацетон добавляли раствор триметилбората в метиловом спирте. Электросопротивление алмазных плёнок в зависимости от содержания бора в среде кристаллизации можно было изменять от 10 до 10^6 Ом. Средняя толщина пленки оценивалась по изменению массы исходных образцов и составляла примерно 1,5–2,0 мкм.

Рис. 1. Микрорельеф поверхности гомоэпитаксиальной алмазной плёнки на грани (100) монокристалла.

Рис. 2. Микрорельеф поверхности гомоэпитаксиальной алмазной плёнки на грани (111) монокристалла.

Установлено [8], что на электронно–микроскопическом уровне поверхность гомоэпитаксиальных как легированных, так и диэлектрических алмазных плёнок на кубических гранях подложек сравнительно гладкая и может быть осложнена присутствием соответствующих пирамид (рис. 1).

Основным признаком микрорельефа плёнок на гранях октаэдра является наличие гребней длиной до 1,0 мкм и шириной 10–30 нм., расположенных под углами 60 и 120° друг к другу (рис. 2).

На этих же плёнках иногда наблюдаются пирамиды роста сложной морфологии и ориентации, связанные, по–видимому, с дефектами поверхности подложки. Алмазная плёнка, выращенная на механически обработанной поверхности кристалла, ориентированной с небольшим отклонением от плоскости (111), может иметь кроме гладкого рельефа ещё и участки с пирамидально–островковой структурой (рис.3) псевдогексагональной формы и характерным линейным размером её элементов около 50–100 нм.

Следует также отметить, что в спектрах катодолюминесценции (КЛ) легированных бором гомоэпитаксиальных алмазных плёнок [8] независимо от ориентации подложек наблюдается только широкая бесструктурная полоса с энергией максимума 2,30–2,40 эВ. Отсутствие оптически активных центров, характерных для нелегированных плёнок, позволяет предположить, что примесь бора, встраиваясь в узлы решётки, препятствует образованию других дефектов и приводит к более высокому структурному совершенству плёнок. Это подтверждается, в частности, тем, что в их спектрах КЛ наблюдается полоса излучения свободного экситона (5,21 эВ), харак-

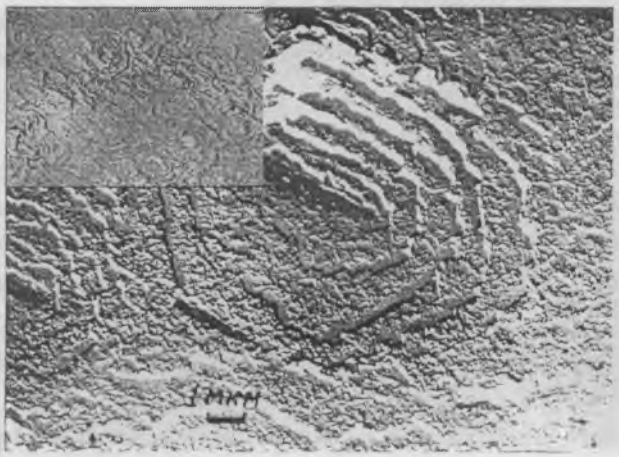


Рис. 3. Микрорельеф поверхности гомоэпитаксиальной алмазной плёнки, выращенной на шлифованной поверхности монокристалла с ориентацией близкой к (111). На врезке приведена оптическая фотография поверхности (х 600).

терная для матрицы с низким содержанием дефектов, а также данными по дифракции быстрых электронов.

Омические контакты к алмазу формировали, осаждая пары переходных металлов и серебро на нагретую поверхность кристалла.

Для исследования свойств алмазного p-n перехода была использована специально разработанная компьютеризированная система электрических измерений ASEC-3. Эта система позволяет получать вольтамперные (I-V), вольтфарадные (C-V) и $1/C^2$ –V характеристики и осуществлять зарядовую релаксационную спектроскопию глубоких уровней – Q-DLTS [9,10]. C-V характеристики были получены в диапазоне частот 10^{-3} – 250 кГц и также, как I-V характеристики при различных температурах и в темноте.

Измеренная с помощью системы ASEC-3 величина Q-DLTS сигнала может быть записана как $\Delta Q = Q(t_1)–Q(t_2)$, где t_1 и t_2 время, отсчитываемое с момента начала разряда. Заряд ΔQ, протекающий через измерительную цепь в течение периода времени $\Delta t = t_2 - t_1$, измеряется как функция параметров амплитуды импульса смещения, и скорости окна $\tau_m = (t_2 - t_1)/ \ln (t_2/ t_1)$. Если мы поддерживаем отношение $t_1/t_2=\alpha$ постоянным (в наших измерениях $\alpha=2$) и изменяем $\tau_m = t_1(\alpha –1)\ln\alpha$, функциональная зависимость $Q(\tau_m)$ имеет максимум, который может быть использован для определения параметров центров захвата. Как было показано в [9], положение максимума в $Q(\tau_m)$ отвечает скорости окна равной скорости испускания зарядов с ловушек, т.е. $\ln\alpha/(\alpha-1)t_1 = e$. Используя данный метод, можно найти скорость испускания из ловушек, не прибегая к сканированию температуры образца, которое занимает значительное время. Более того, из Q-DLTS спектров $Q(\tau_m)$, полученных в изотермических условиях (при комнатной температуре), можно найти концентрацию центров захвата, поскольку $N_t = 4\, Q_{max}/qA$, где Q_{max} - максимальное значение DLTS сигнала, q - заряд электрона и A - площадь контакта. Q-DLTS спектры были получены с помощью компьютеризированной системы ASEC-3, в которой чувствительность по заряду составляет $Q_{min} = 10^{-16}$ Кулона. Все измерения были выполнены на воздухе, а также в присутствии на-

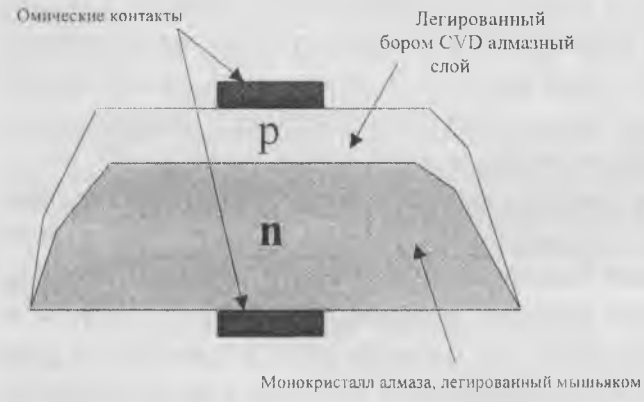


Рис. 4. Схема алмазного p–n перехода.

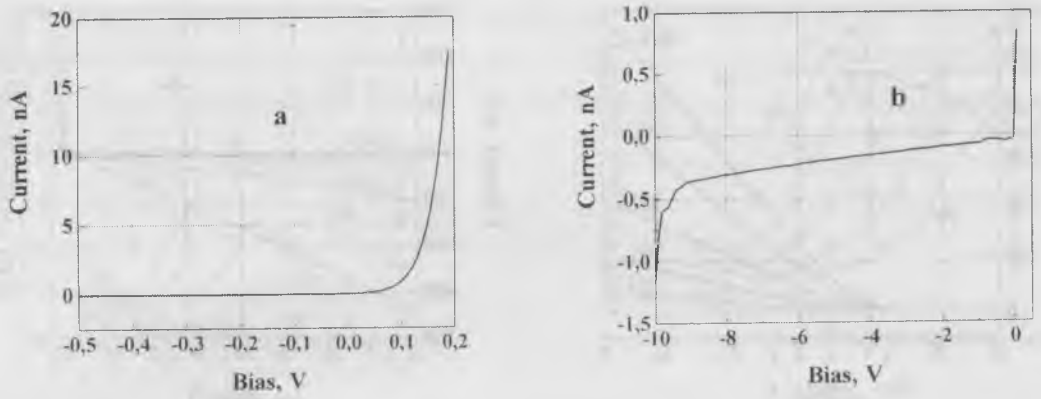


Рис. 5. Вольт–амперная характеристика алмазного p–n перехода при комнатной температуре.

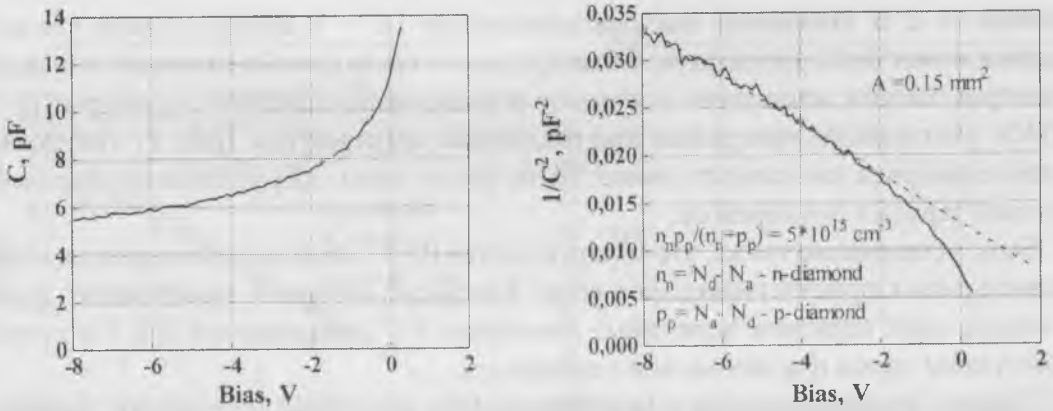


Рис. 6. Вольт–ёмкостная и $1/C^2$ – V характеристики алмазного p–n перехода при комнатной температуре. A – площадь контактов.

сыщенных паров воды.

На рис. 4 предсавлена схема измерявшейся алмазной структуры с омическими контактами.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) алмазного p-n перехода для разных диапазонов прикладываемого напряжения смещения приведены на рис. 5. Видно, что эти I-V зависимости имеют отчётливый диодный характер с коэффициентом выпрямления более 10^6 при напряжении смещения 5В.

Дифференциальные C-V характеристики области пространственного заряда алмазного p-n перехода были измерены в диапазоне частот от 1 Гц до 250 кГц и зависели от частоты зондирующего сигнала, очевидно из-за присутствия ловушек в объёме монокристалла и на его поверхности. С увеличением частоты, когда влияние центров захвата уменьшается, наблюдалось насыщение величины емкости. Высокочастотная C-V характеристика алмазного p-n перехода при 250 кГц и $1/C^2$ – V график представлены на рис.6. C-V данные были получены с помощью метода импульсного сканирования, который позволяет избежать влияния экранирующего действия напряжения смещения. Концентрация нескомпенсированных акцепторов (N_a - N_d) и доноров (N_d - N_a) может быть определена из наклона графика $1/C^2$ – V (рис.6).

Прямолинейный характер графика обратного квадрата значения ёмкости указывает на однородность распределения концентрации легирующей примеси (доноров и акцепторов) внутри области обеднения при значениях потенциала обратного

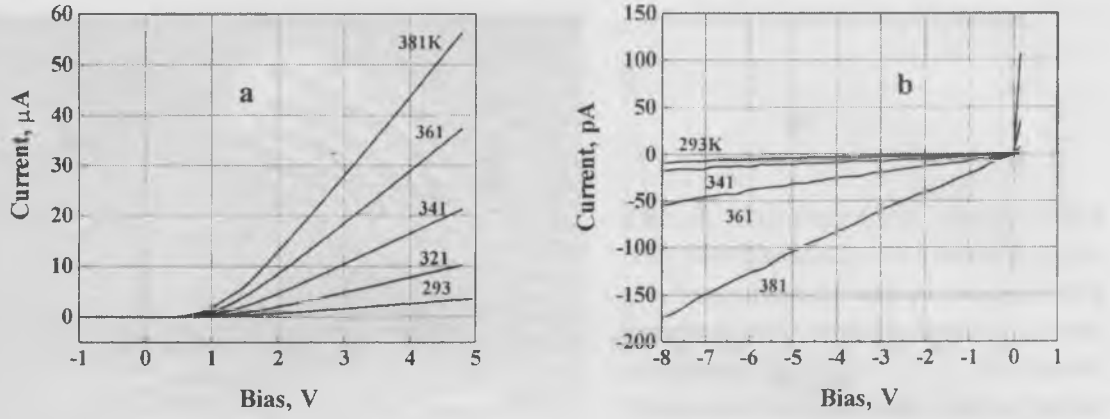


Рис. 7. Вольт–амперные характеристики алмазного p–n перехода при различных температурах.

смещения > -2 В. Изменение наклона зависимости $1/C^2 - V$ вблизи области прямого смещения может быть результатом неоднородности профиля концентраций или наличия центров захвата, возникших в процессе формирования алмазной структуры [7].

ВАХ p-n перехода измерялись при различных температурах (рис. 7). Наблюдаемая температурная зависимость может быть результатом диффузионного переноса носителей заряда в p-n переходе.

Было установлено также, что обратные ветви ВАХ алмазного p-n перехода очень чувствительны к присутствию паров воды. Как видно из рис. 8, имеет место большое (около двух порядков величины) изменение I-V зависимостей для различной концентрации паров при комнатной температуре.

Эффект воспроизводится и повторяется при адсорбции /десорбции молекул воды. Представляется вероятным, что адсорбированные молекулы образуют поверхностные диполи, изменяют поверхностный изгиб зон и в результате вызывают появление проводящих каналов для носителей через p-n переход.

Релаксационная зарядовая спектроскопия алмазного p-n перехода (рис.9 и 10) показывает, что микродефекты с низкой плотностью действуют как центры захвата (точечные дефекты) и имеют непрерывный спектр энергии с двумя максимумами при различных значениях энергии.

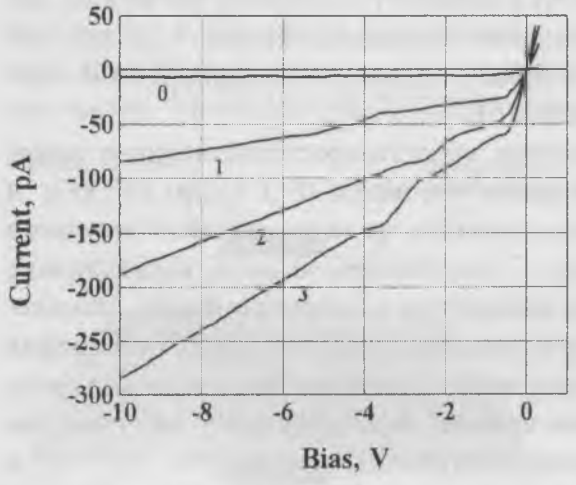


Рис. 8. Вольт–амперные характеристики алмазного p–n перехода: 0 – сухой воздух, 1–3 – в парах воды разной концентрации.

Из температурных зависимостей положения Q-DLTS пиков (рис.11) были найдены два значения энергий активации E_A = 0.4 eV, E_D =0.8 eV и два отвечающих им значения сечения захвата $\sigma_A = 10^{-14}$.см^2 и $\sigma_D = 5 \times 10^{-14}$ см^2.

Анализ Q-DLTS спектров, измеренных в различных условиях, показал, что параметры E_A, σ_A характеризуют точечные дефекты, связанные с бором, в p-типа CVD алмазной плёнке, а E_D и σ_D дефекты, вызванные присутствием примеси мышья-

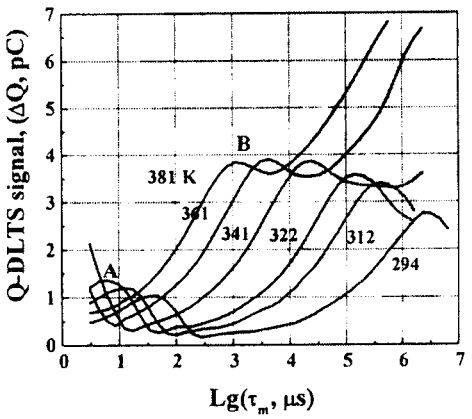


Рис. 9. Q–DLTS спектр алмазного p–n перехода при различных температурах.

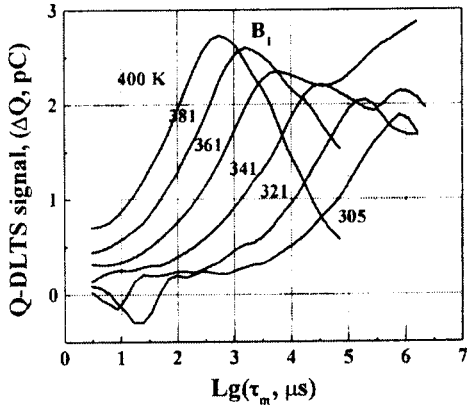


Рис. 10. Q–DLTS спектр алмаза легированного мышьяком (n–тип проводимости).

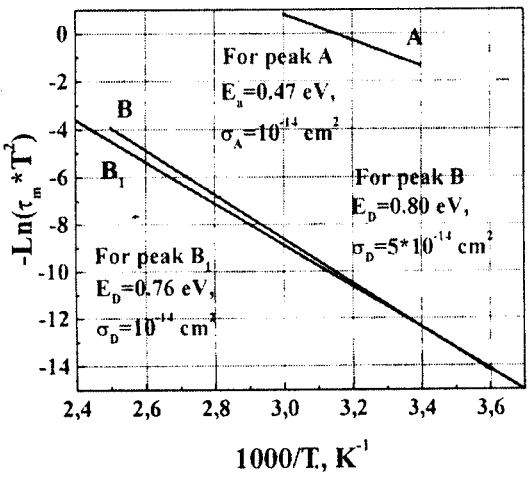


Рис. 11. Зависимости Аррениуса.

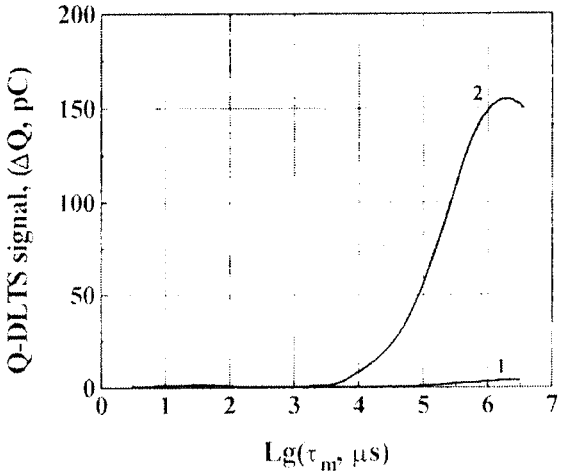


Рис. 12. Q–DLTS спектр алмазного p–n перехода: 1 – сухой воздух, 2 – в парах воды.

ка в синтетическом кристалле алмаза с n-типом проводимости. На рис.10 приведен спектр Q-DLTS монокристалла алмаза n-типа проводимости. Видно, что характеристики центров, ответственных за формирование пика B_1 в легированном мышьяком алмазе и пика B в алмазном p-n переходе совпадают (рис. 11).

Была также обнаружена сильная чувствительность Q-DLTS спектров к присутствию паров воды. Например, Q-DLTS сигнал от алмазного p-n перехода в присутствии насыщенных паров воды (рис.12) изменился более чем на порядок. Этот эффект, по-видимому, можно объяснить изменением размера p-n перехода и плотности центров захвата на поверхности при адсорбции паров воды.

3. Заключение.

Получены полупроводниковые алмазные структуры, состоящие из монокристалла n-типа проводимости и гомоэпитаксиальной CVD-плёнки p–типа проводимости, продемонстрированы некоторые электро-физические свойства этого электронного устройства. Показано, что изготовленный алмазный p-n переход может быть

использован как хороший диод или газовый сенсор.

Следует подчеркнуть, что изучение переноса зарядов и влияния точечных дефектов на параметры алмазного p-n перехода является реальным путем для управления этими параметрами и улучшения характеристик алмазных электронных приборов, предназначенных для использования в различных областях техники.

Часть работы по исследованию свойств алмазных p-n переходов выполнена при поддержке РФФИ (грант № 98-02-16679)

Список литературы

1. *Лаптев В.А., Бутузов В.П., Ротнер Ю. М. и др.* Получение и исследование p-n переходов на основе синтетических полупроводниковых алмазов // ДАН. 1976. т.228. №5. с.1080-1082.
2. *Okano K., Kiyota H., Iwasaki T., Kurosu T., Iida M., Naka T.* Phys mura // Appl. Lett. 58 (1991) 840.
3. *Ротнер Ю.М., Ротнер С.М., Преснов В.А., Лаптев В.А.* Исследование электрических характеристик p-n переходов в синтетических полупроводниковых алмазах. «Сверхтвёрдые материалы: синтез, изучение, применение», Киев: «Наукова думка». 1983. с.106-111. Материалы международного семинара.
4. Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г., Борздов Ю.М. и др. Выращивание и характеризация монокристаллов синтетического алмаза массой до 4 карат // ДАН. 1997. т.335. №6. с.798.
5. *Okano, H. Kiyota, T. Iwasaki, Y. Nakamura, Y. Akiba, T. Kurosu, M. Iida, T. Nakamura* // Appl. Phys. A 51 (1990) 344 and Solid-State Electron. 34 (1991) 139.
6. *Laptev V.A.* Studies and Development of Diamond Films and Related Materials in the USSR.- Applications of Diamond Films and Related Materials.- Y. Tzeng, M. Yoshikawa, M. Murakawa, A. Feldman (Editors).- Elsevier Scienc Publishers B. V. 1991.
7. *Ротнер С.М., Ротнер Ю.М., Крищук Г.В. и др.* О природе донорного центра в синтетическом алмазе // Физика и техника полупроводников 1983. т.17. вып.2. с. 198.
8. *Полянский Е.В., Лаптев В.А., Мартынов С.А., Балакирев В.Г., Варнин В.П., Теремецкая И.Г. и др.* Получение и исследование алмазных структур монокристалл-эпитаксиальная плёнка и приборных эффектов на их основе // Труды ВНИИСИМС. г. Александров 1997. т. X1V. с. 64-80.
9. *Polyakov V.I., Rukovishnikov A.I., Rossukanyi N.M., Varnin V.P., Teremetskaya I.G., Druz B.L., Ostan E.* A. Hayes, Mater. Res. Soc. Proc., Pittsburg, PA , 442 (1997) 687.
10. *Polyakov V.I., Rossukanyi N.M., Rukovishnikov A.I., Pimenov S.M., Karabutov A.V., Konov V.I.* // J. Appl. Phys. 84 (1998) 2882.
11. *Geis M.W., Efremow N.N., Von Windheim J.A.* // Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 952.

Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья,

Институт Минералогии и Петрографии СО РАН,

Институт Физической Химии РАН,

Институт Радиоэлектроники РАН

УДК 621.9:621.315:537

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ АЛМАЗОВ В КАЧЕСТВЕ ТОЧЕЧНЫХ ИСТОЧНИКОВ ТЕПЛА

Ю.А. Детчуев, В.А. Крячков, Е.Б. Филиппова, Н.Г. Санжарлинский

В работе представлены расчетные и экспериментальные результаты по использованию кристаллов синтетических полупроводниковых алмазов в качестве точечных генераторов тепловой энергии. Показано, что применение подобного источника тепла позволяет создать высокоэффективный и удобный в эксплуатации быстродействующий микропаяльник.

С развитием технологии синтеза алмазов появляются новые области применения этого материала в технике. В частности, синтез полупроводниковых алмазов открывает новые перспективы внедрения алмаза в электронику. Цель такого внедрения – создание высокотемпературных, быстродействующих, радиационностойких приборов с параметрами, обеспечивающими работоспособность в экстремальных условиях эксплуатации.

Со второй половины 60-х годов алмазы успешно применяются в качестве дискретных теплоотводов для полупроводниковых приборов – диодов Ганна, лавинно-пролетных, лазерных. На настоящее время это самое распространенное применение алмаза в электронике. Но с развитием технологии синтеза полупроводниковых алмазов открылась новая область, например, использования алмаза в качестве высокоэффективного теплового источника. Высокая эффективность алмазных нагревателей обусловлена известными уникальными свойствами алмаза, прежде всего, исключительно высокой теплопроводностью и сравнительно низкой теплоемкостью. Первое – обеспечивает высокое быстродействие нагревателя, второе – небольшой расход энергии на разогрев кристалла алмаза.

Как известно [1], основной причиной различия оптических, механических и тепловых свойств природных алмазов является примесь атомов азота. Присутствие азота в алмазах практически не влияет на электропроводность кристаллов до температуры 800-1000°С, поскольку азотные центры создают глубокие донорные 1,7 эВ и акцепторные 4,0–4,1эВ уровни, при ширине запрещенной зоны алмаза ~5,5эВ. Но оказалось, что наличие азота играет важную роль в процессе фононного рассеяния и тем самым влияет на теплопроводность алмазов.

Именно это обстоятельство определяет исключительно высокую теплопроводность "безазотных" алмазов типа IIa (до 2000 Вт/мК) и перспективность их применения в качестве теплоотводов как пассивных элементов электроники. Наряду с главным применением алмаза в производстве как абразивного материала, создание высокотеплоотводных подложек для электронных приборов является вторым направление массового применения алмазов. Причем наряду с природными алмазами успешно используются и синтетические [1]. Синтез таких алмазов ведется в присутствие геттеров, связывающих азот при росте кристаллов и тем самым существенно снижающих содержание азота в конечном продукте синтеза.

Из изложенного следует, чтобы сохранить высокую и чисто фононную по своей природе теплопроводность, необходимо снизить до минимума количество дефектов в алмазах, в том числе и электрически активных примесей.

Как и следовало ожидать, синтетические полупроводниковые алмазы (СПА) значительно уступают по теплопроводности (χ) кристаллам типа IIa. Величина χ СПА изменяется от 400 до 800 Вт/м.К, а при наличии достаточно крупных включений в объеме кристаллов даже меньше 400 Вт/м.К. Причем степень легирования примесью бора однозначно коррелирует с χ - чем выше концентрация бора в шихте, тем меньше χ. Для сильнолегированных, хорошо ограненных алмазов с минимальным содержанием включений в объеме χ лежит в пределах 500–650 Вт/мК. Электросопротивление таких кристаллов размером 0,5×0,5×0,5 мм при комнатной температуре изменяется в пределах 30–80 Ом. Такие высокие значения электропроводности предопределяют новую перспективную область широкого применения СПА в электронике, а именно, создание на их основе малогабаритных, быстродействующих, энергосберегающих источников тепла, т.е. микронагревателей. Эффективность работы подобных микронагревателей во многом определяется проблемой адресного направления тепловых потоков от кристалла алмаза путем создания максимально теплопроводящих, механически прочных соединений металл-алмаз. Т.е. задача в каком-то смысле обратная той, что при применении алмаза в качестве теплоотвода, но при этом технически решается аналогично. Различие заключается только в том, что в случае теплоотводящих подложек алмаз является пассивным элементом, играющим роль высокоэффективного рассеивателя тепла и передающего тепло в "холодильник". В случае нагревателя кристалл алмаза является активным элементом, генерирующим тепло за счет прохождения электрического тока, т. е. "джоулево" тепло. Следовательно, к кристаллу должны подводиться как минимум два токопроводящих контакта.

Количество тепла Q, выделяющегося на участке цепи сопротивлением R при токе I рассчитывается по известной формуле:

$$Q = I^2 R \cdot t \qquad (1),$$

где t – время прохождения тока.

Это тепло расходуется на саморазогрев кристалла до определенной температуры, а остальное рассеивается

$$Q = Q_c + Q_p \qquad (2),$$

где Q_c и Q_p – количество тепла, расходуемое на саморазогрев и рассеиваемое, соответственно.

Очевидно, что если источник тепла работает в режиме нагревателя, то Q_c должно быть уменьшено до минимума.

Для нагрева вещества массой m от температуры T_1 до T_2 требуется количество теплоты Q_c

$$Q_c = c\ m\ (T_2 - T_1) = c\ m \cdot \Delta T \qquad (3),$$

где c – удельная теплоемкость вещества. Для алмаза c = 6,12 Дж/моль К [1].

В идеальном случае, когда нагревательный элемент представляет из себя мысленно выделенный в объеме тела фрагмент, окруженный однородным с нагревателем веществом, его к.п.д.(η) можно рассчитать по формуле:

$$\eta = \frac{Q_p}{Q} = \frac{Q_p}{Q_c + Q_p} \qquad (4).$$

Второй важной характеристикой нагревателя является выделение тепла на единицу площади поверхности (α)

$$\alpha = \frac{Q_p}{S} \qquad (5),$$

где S – площадь поверхности источника тепла.

Для оценки эффективности работы нагревателей из различных материалов имеет смысл сопоставление их к.п.д. и выделяемой теплоты а. Для удобства расчета примем источник тепла в форме куба размером 0,5×0,5×0,5 мм, что соответствует размеру синтетических полупроводниковых алмазов. Для сравнения проведем расчет для таких известных нагревательных материалов как вольфрам, нихром, а также карбид кремния как один из наиболее близких к СПА широкозонных полупроводников. За номинальную мощность примем величину P=3 Вт, при которой кристаллы СПА нагреваются до 450–500°С. Тогда из формулы (1) следует:

$$P = \frac{Q}{t} = I^2 R \qquad (6),$$

где R – электросопротивление материала при 450°С.

Температуру нагревателя равную 450°С приняли условно с таким расчетом, чтобы обеспечить плавление серебряно-оловянистых припоев различных марок, т. к. одним из перспективных областей применения нагревательных элементов на СПА представляется создание микропаяльников на его основе.

Тогда из (6) следует, что рабочий ток I нагревателя будет:

$$I = \sqrt{\frac{P}{R}} \qquad (7),$$

где R- сопротивление нагревательного элемента при 450°С.

В таблице представлены результаты расчета некоторых основных теплофизических параметров нагревателей на полупроводниковых алмазе и карбиде кремния, а также традиционных металлических на вольфраме и нихроме.

Материал	R_{25},Ом	R_{450}, Ом	I, A	Q_c, Дж	η	α,Дж/м^2	τ, с
Алмаз	50	3	1	0,1	0,97	1,93	$6\cdot10^{-4}$
SiC	$\sim10^3$	50	0,25	0,11	0,96	1,92	$4\cdot10^{-2}$
W	$1{,}2\cdot10^{-4}$	$3{,}6\cdot10^{-4}$	9,1	0,72	0,76	1,52	$6\cdot10^{-1}$
Нихром	$2\cdot10^{-3}$	$2{,}1\cdot10^{-3}$	3,7	0,2	0,93	1,87	$2\cdot10^{-1}$

где τ- время, за которое температура нагревателя уменьшается в *e* раз.

Величина τ качественно отражает реальное соотношение между временами охлаждения нагревателей из разных материалов, т.к. получена без учета теплопроводности окружающей среды (холодильника) и теплового сопротивления между нагревателем и холодильником. Кроме того, принято допущение, что точечный тепловой источник локализован в центре нагревателя. Расчет τ проводили по известной формуле Фурье для теплопроводности:

$$\Delta Q = -\lambda S \cdot \tau \Delta T / \Delta l \qquad (8),$$

где ΔT – разность температур между двумя точками, расстояние между которыми по направлению наибольшего изменения температуры равно Δl; λ - теплопроводность материала, S – площадь через которую переносится тепловой поток ΔQ.

Решая уравнение (8) относительно τ, получим:

$$\tau = \frac{\Delta Q \cdot \Delta I}{\lambda \cdot S \cdot \Delta T} \quad \text{или по (3)} \quad \tau = \frac{c \cdot m \Delta I}{\lambda \cdot S} \qquad (9),$$

где c – удельная теплоемкость вещества нагревателя массой m.

В формуле (9) знак минус в уравнении (8) опущен, поскольку указывал на то, что теплота переносится в сторону уменьшения температуры. Такая оценка величины τ получена при допущении, что теплоемкость материалов не изменяется в рассматриваемом интервале температур.

Анализ результатов расчета показывает, что в качестве миниатюрных нагревателей (0,5×0,5×0,5 мм) эффективнее применение широкозонных полупроводниковых материалов.

Во–первых, это обусловлено тем, что для получения мощности в 3 Вт на металлические нагреватели нужно подавать сравнительно большой ток, а это требует применение токоподводов большого сечения и поэтому теряется практическая ценность подобных конструкций.

Привлекательность микронагревателей на полупроводниках определяется сравнительно малым потреблением тока и исключительно высоким быстродействием τ. Причем из таблицы видно, что алмаз по этому параметру при прочих равных условиях практически на два порядка превосходит карбид кремния. Кроме того, сравнительно низкое сопротивление алмаза при комнатной температуре обуславливает небольшое стартовое напряжение для саморазогрева кристалла (3–7 В) значительно меньшее, чем для SiC (20–30 В), что также имеет немалое практическое значение. Величина стартового напряжения оценивалась по пороговой мощности саморазогрева, которая для алмаза и SiC составляет 250–300 мВт. Превышение этой мощности по вольт–амперным характеристикам полупроводниковых материалов приводит в область отрицательного дифференциального сопротивления (ОДС).

Очевидно, что величина пороговой мощности перехода в ОДС зависит, в первую очередь, от электрофизических и теплофизических параметров полупроводников (проводимость, теплоемкость и т.п.), а быстродействие определяется, в основном, теплопроводностью и теплоемкостью, а также величиной теплового сопротивления на границе раздела нагреватель–теплоприемник.

Для практической проверки приведенных расчетов был изготовлен опытный образец паяльника на основе синтетического полупроводникового алмаза, легированного бором в процессе синтеза с электросопротивлением при комнатной температуре около 50 Ом. В качестве нагревателя использовался кристалл алмаза кубооктаэдрического габитуса с характерным размером граней 0.5 мм. Конструктивно нагревательный элемент паяльника – жало, представлял медный стержень диаметром 2 мм и длиной 5 мм с одной стороны заточенное клином под углом 90^0, а на другой плоский торец стержня припаивался монокристалл СПА. На грань алмаза, противоположный к стержню, припаивался металлический токоввод. Жало механически прочно закреплялось в трубочке из нержавеющей стали таким образом, что заточенный клином конец стержня на 3 мм выступает из трубочки. Выбор трубочки из нержавеющей стали обусловлен тем, что, как известно, легированные стали обладают сравнительно низкой теплопроводностью и тем самым ограничивают отвод тепла от жала паяльника.

Через конструкцию токоввод–алмаз–жало пропускали регулируемый по величине постоянный ток. Время нагрева жала от комнатной до температуры плавления припоя 370^0C контролировали следующим образом. Исходно на жало алмазного микропаяльника припаивалась медная проволока. После охлаждения места пайки до ком-

натной температуры включался алмазный нагреватель. Время отпайки медной проволоки фиксировалось секундомером. В зависимости от подаваемой на СПА мощности 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5; 4 Вт рассчитывалось среднеарифметическое пяти измерений времени отпайки соответственно 8; 6,5; 4; 2; 1,7; 1,5 сек. Как видно из результатов испытаний при такой конструкции жала оптимальной можно считать мощность 3 Вт, т.к. дальнейшее увеличение мощности незначительно влияет на быстродействие нагревателя и в то же время может отрицательно отразиться на сроке службы паяльника из–за перегрева кристалла алмаза.

На базе прибора ЭПВ–2 был собран блок коммутации для циклических испытаний микропаяльника. Суть испытаний заключалась в том, что установленные на реохорде ЭПВ–2 микровыключатели обеспечивали заданную длительность подачи мощности и охлаждения жала. Соответственно время подачи тока на алмаз и время для охлаждения составляли 6 сек и 14 сек.

В результате проведенных испытаний установлено, что алмазный нагреватель устойчиво выдержал 35 000 циклов нагрев – охлаждение при подаваемой мощности 3 Вт без заметных изменений параметров. Т.е. ресурс работы микропаяльника в циклическом режиме достаточно высокий. Для получения полной картины по надежности алмазного микропаяльника требуется проведение дополнительных испытаний на продолжительных циклах включения нагревателя (до нескольких часов).

Из результатов расчетных и экспериментальных данных следует еще одно важное достоинство нагревателей на полупроводниках, это возможность управляемого задания температуры нагревателя по его электросопротивлению и контроль при работе. Причем применение в схеме питания нагревателя стабилизатора тока обеспечивает автоматическую подкачку мощности в процессе пайки.

Параллельно с выше описанными циклическими испытаниями надежности микропаяльников на СПА, исследовался микропаяльник с приблизительно аналогичными электрофизическими характеристиками СПА, но с прижимными контактами, т.е. кристалл алмаза механически вдавливался в тело медного жала на четверть своего размера и прижимался внешним токовводом. Однако надежность такой конструкций оказалась существенно ниже (150 циклов), чем нагревателя с паянными контактами. Вероятно, подобное снижение надежности работы нагревателя с прижимными контактами обусловлено окислением контактов на границе раздела металл – алмаз ,поскольку кристалл алмаза нагревается до 400 – 450^0 С. Кроме того, различия в термических коэффициентах расширения алмаза и контактирующих с ним металлов приводят к смещению контакта относительно начального положения и последующему изменению контактного сопротивления.

Анализ выше изложенного убедительно доказывает возможность применения синтетических полупроводниковых алмазов в электронной технике в качестве высокоэффективных точечных источников тепловой энергии в микротермостатах, в микропаяльниках и в других тепловых устройствах, особенно требующих импульсных режимов нагрева.

Список литературы

1. Сб. статей "Алмаз в электронной технике", *М. Энергоатомиздат,* 1990, 248 с.

Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья

УДК 543.226.+549.211.+621.793

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОРОШКОВ АЛМАЗОВ, МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ ТИТАНОМ МЕТОДОМ КОНДЕНСАЦИИ С ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКОЙ

О.В. Репина, Т.Б. Соловьева

Рассматриваются результаты термического анализа синтетических алмазных порошков, металлизированных титаном.

Изготовление и эксплуатация обрабатывающего инструмента сопровождается нагреванием. Исследование явлений, происходящих при тепловой обработке металлизированных титаном алмазов является темой настоящего сообщения.

Известно, что необработанные алмазы при нагреве до температур выше 600°С могут окисляться, графитизироваться, изменять прочностные свойства [1–5]. Вопросам термоустойчивости металлизированных алмазов посвящается ряд работ [6–10]. Согласно этим исследованиям, при осаждении электролитическим методом медного покрытия термостойкость алмазов снижается, т.к. образующиеся при нагревании окислы при температурах выше 700 °С восстанавливаются углеродом. При нанесении никеля на алмазы в диапазоне 700–900 °С термоустойчивость абразивного материала повышается, но при достижении 1000 °С термостабильность снижается из–за реакции:

$$2NiO + C \rightarrow 2Ni + CO_2\uparrow$$

Покрытые цинком, вольфрамом алмазные порошки при отжиге окисляются незначительно, т.к. окислы Zn, W в условиях нагрева до 700–900 °С не восстанавливаются углеродом, а либо возгоняются, либо плавятся. При металлизации методом термодиффузионного насыщения в среде NH_4Cl алмазов сплавами Ti – Ni или Ti – Cr термоустойчивость кристаллов увеличивается с 620 °С до 740 °С.

Можно предположить, что термоустойчивость титанового покрытия, полученного методом конденсации с ионной бомбардировкой (КИБ), благодаря лучшей адгезии, низкой температуре нанесения, небольшой толщине пленки, – не снизится по сравнению с неметаллизированными порошками.

Исследование проводилось для двух партий синтетических алмазов: АС 32 125/100 и АС 50 400/315. Классификация по группам дефектности в данной работе не осуществлялась. Описание предварительной подготовки и параметры металлизации методом КИБ в условиях вакуумного дугового разряда приводятся в работе [11]. Степень металлизации, рассчитанная по величине привеса контрольных навесок, для партий порошков отличается незначительно: 6,5% и 5,3% соответственно. Морфология поверхности металлизированных алмазов после отжига при 450 °С представлена на рис. 1. Термический анализ проводился с использованием дериватографа Орион (Венгрия). Фиксировались кривые потери веса (TG), дифференциальные термические кривые (ДТА) навесок порошков, равномерно рассыпанных в Pt чаше, эталон – Al_2O_3. В данном сообщении рассматриваются результаты нагрева до 1200 °С. Условия проведения анализа поддерживались постоянными: скорость нагрева, атмосфера, величина и способ размещения навески. Результаты термического анализа приводятся на рис. 2 и 3. Принципиальной разницы в кривых, числе эндо и экзопиков для рас-

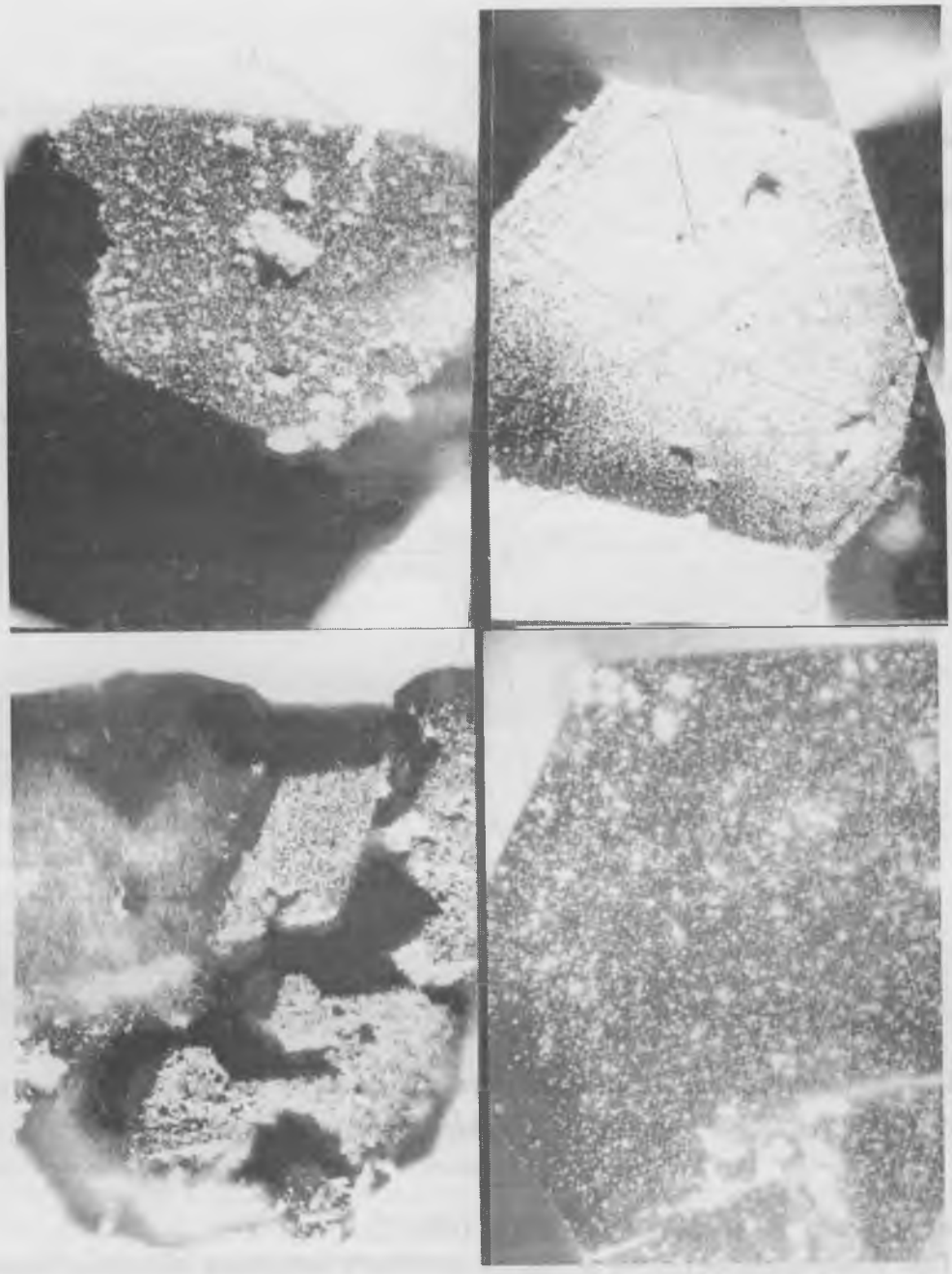
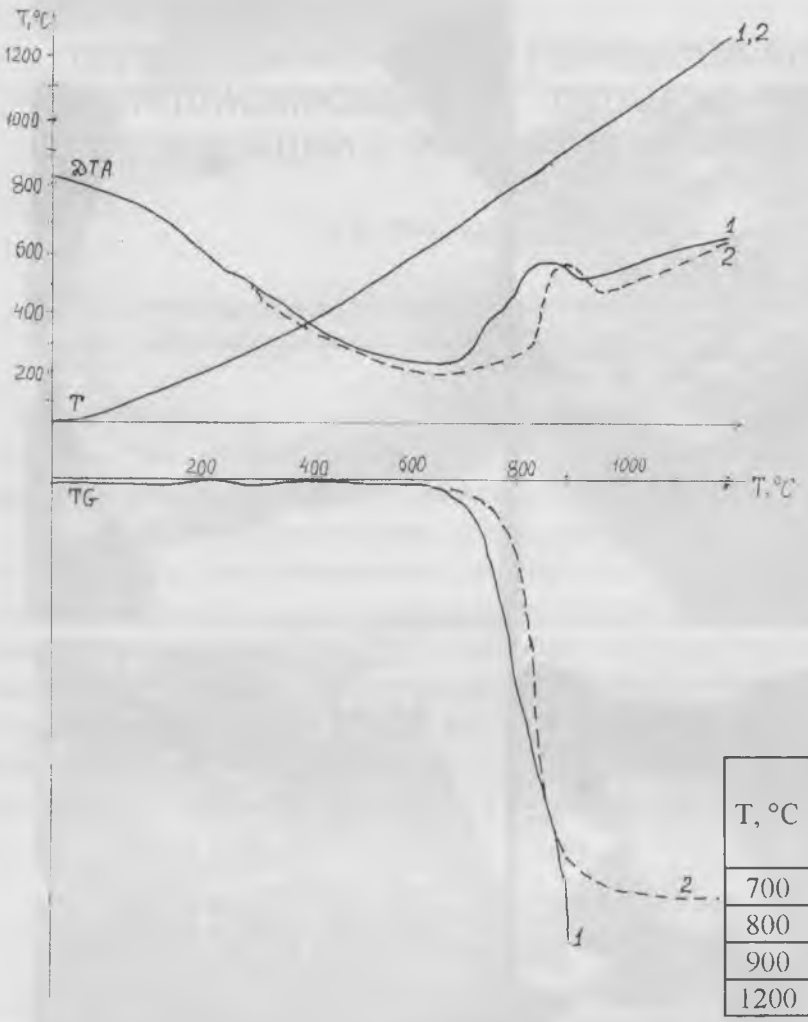


Рис. 1. Поверхность металлизированных алмазов после термообработки при 450°С

сматриваемых образцов не наблюдается. Незначительная ступень в ходе ДТА и слабо заметное изменение хода кривой TG при температуре 250 °С относится к десорбции газов (или влаги). Влияние зернистости сказывается на ширине эндопика, с ростом зернистости величина первого эндопика увеличивается. Этот эндопик соответствует фазовому переходу алмаза и началу окисления титановой пленки. Значительные потери веса начинаются для исходных АС 32 125/100 с 700 °С и с 800°С - для металлизированных алмазов. Для АС 50 400/315 значительные потери веса для металлизированных алмазов наблюдаются начиная с 750°С, для исходных – с 800°С. После 1000 °С потери веса металлизированных алмазов стабилизируются, т.е. окисление сопровождается взаимодействием металл–углерод с образованием твердых продуктов реакции. Окисление исходных порошков АС 32 I25/I00 фиксируется в ди-



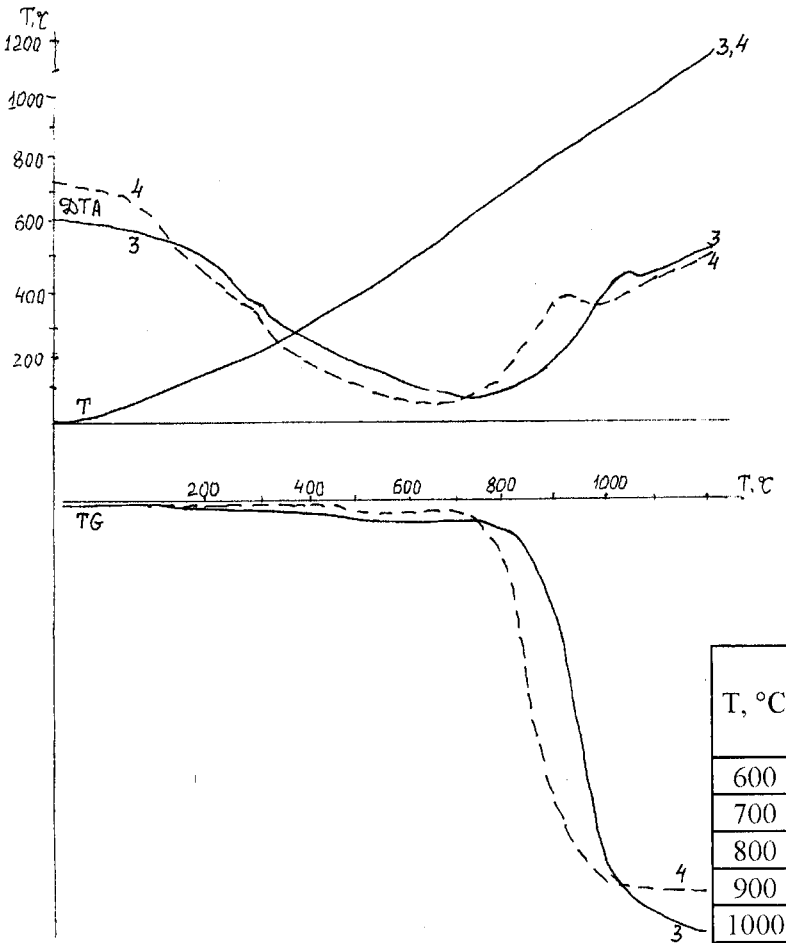
T, °C	Потеря веса, % Образец	
	1	2
700	2,51	
800	41,62	10,73
900	100,98	81,18
1200		96,40

Рис. 2. Дифференциально-термический анализ порошков АС 32 125/100: *1 - исходные (навеска 39,8 мг), 2 - степень металлизации 6,5 % титана (навеска 40,6 мг)*

апазоне 800–900 °С, АС 50 400/315–900 – 1000 °С.

При извлечении остатков прокалки до 1200°С образцов исходных порошков фиксируются единичные уплощенные частицы неправильной формы сероватого цвета, размером до 50 мкг. Остатки металлизированных алмазов представляются смесью зерен и осколков золотистого цвета с шагреневой поверхностью, кусочков пленки серого цвета, лент и мельчайших частиц золотисто–серого цвета. Размер зерен для 2 образца изменяется от 15–120 мкм, для 4 образца от 150 до 420 мкм. Наблюдаемые ленты характеризуются шириной 12 мкм, длиной до 500 мкм, повторяя контур зерен. Кусочки пленки причудливой формы располагаются как отдельные фрагменты остатка, так и в «кратерах» (воронках) дефектных зерен. В последнем случае между пленкой и зерном отмечается переходная зона с уменьшением размера шагреневого рисунка в сторону зерна. Следует отметить, что при надавливании на остатки зерен стальной иглой с вертикальным усилием они рассыпаются на кусочки.

Таким образом, при нагревании на воздухе до 1200°С полного сгорания металлизированных титаном алмазных порошков не наблюдается. Интенсивная потеря веса для АС 32 I25/I00 с 6,5% металлизацией титаном методом КИБ начинается на



T, °C	Потеря веса, %	
	Образец	
	3	4
600	3,43	1,60
700	3,81	2,21
800	5,45	13,90
900	26,00	71,34
1000	77,47	89,79
1100	99,06	91,02
1200		91,02

Рис. 3. Дифференциально-термический анализ порошков АС 50 400/315: *3 - исходные (39,4 мг), 4 - степень металлизации 5,7 % титана (40,6 мг)*

100°С выше, чем для неметаллизированных зерен.

Авторы выражают признательность А.А. Смирнову, Т.В. Соболевой, Г.С. Поликаниной за помощь в получении фотографий.

Список литературы

1. *Хоменко А.А., Ганкевич Л.Т. и др.* Промежуточные преобразования структуры углерода при термической обработке синтетического алмаза // Синт. алмазы. 1974. Вып.1. С. 9–14.
2. *Цыпин Н.В.* Износостойкость композиционных алмазосодержащих материалов для бурового инструмента. Киев: Наукова думка. 1983. 192 с.
3. *Савченко Л.С., Куцовская А.М.*. Термостойкость алмазов // Синт. алмазы. 1969. Вып. 2. С. 19–22.

4. *Новиков Н.В., Шульженко А.А. и др.* Влияние скорости роста на свойства монокристаллов алмаза // Сверхтв. материалы. 1984. 3. С. 15–18.
5. *Отопков П.П., Сенчаков А.И., Татаринцев В.В.* Влияние примесей на окисление алмазов //Алмазы. 1969. Вып.5. С. 9–12.
6. *Шепелев А.А., Чистяков Е.М. и др.* Инструмент из металлизированных сверхтвердых материалов. Киев: Наукова думка. 1982. 204 с.
7. *Галицкий В.Н., Муровский В.А. и др.* Влияние металлизации на окисление алмазов // Синт. алмазы. 1972. Вып.3. С. 29–30.
8. *Отопков П.П., Ножкина А.В. и др.* Исследование контактного взаимодействия алмаза с покрытием. // Тр. ВНИИАЛМАЗа. 1977. №5. С. 44–51.
9. *Тер–Азарян Г.И., Оганян А.П. и др.* Теория и практика металлизации алмазных порошков. Ереван: Адана. 1991. 54 с.
10. *Pitter M., Hugenshmidt M.B., Behm R.J.* Tantalum deposition on the reaction with the hydrogen terminated diamond (100) surface studied by Auger electron and electron energy loss spectroscopy // Appl. Phys. Lett. 19 96. v .68. N18. p. 2508–2510.
11. *Репина О.В., Аверина Е.А., Сергеева Л.А.* Поведение металлизированных алмазов при их термообработке // Тр. конф. «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение». Т.2. Александров. 1999. С. 290–294.

Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья

УДК 624.921.34,621.921.34

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СПОСОБОВ ВЫДЕЛЕНИЯ АЛМАЗОВ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

В.А. Муханов

Описаны методы очистки алмаза от графита и способы выделения алмаза из различных алмазосодержащих материалов.

Технические природные и синтетические алмазы являются достаточно дорогим сырьевым материалом: цены на технические порошки в зависимости от размера и качества колеблются в диапазоне от 150 до 10000 долларов США за 1 килограмм.

В связи с этим является актуальным усовершенствование способов извлечения алмазов из различных алмазосодержащих материалов (алмазосодержащие спеки, отработанный алмазный инструмент, различные отходы и шламы, содержащие алмаз) с целью снижения потерь алмаза при исключении, насколько возможно, снижения качества извлекаемых алмазных зерен – их размера и прочности на сжатие. При этом необходимо стремиться к минимизации материальных затрат на проведение этих процессов.

Целью настоящей работы является повышение эффективности выделения алмазов из различных алмазосодержащих материалов.

Как известно, основное количество синтетических алмазов изготавливается v сжатием до сверхвысоких давлений (выше 40 килобар) с последующем нагревом до высоких температур (выше 1200°С) смеси порошков графита и металла – растворителя углерода (в России и странах СНГ – сплав никель–марганец ПРГН4ОА). При этом получаются спеченные штапики–спеки, состоящие в зависимости от условий их получения и состава исходной смеси из 14÷35 вес.% алмаза 14÷25 вес.% графита, 40÷70 вес. % металла–растворителя углерода.

Для выделения алмаза из промышленных алмазосодержащих спеков в основном используется следующий способ.

Алмазосодержащие спеки дробят, затем для удаления металла обрабатывают при небольшом нагревании в стеклянных стаканах соляной кислотой (часто с добавлением азотной кислоты). После удаления металла большую часть графита отмучивают на водяных вибростолах, при этом небольшая часть мелкого алмаза уносится в графитовые шламы (доля алмаза в шламах 2,5÷7 вес.%). Оставшийся алмазный концентрат очищают от графита хромовой смесью – смесью концентрированной серной кислоты, хромового ангидрида (или бихромата калия) и воды в примерном отношении по весу 3:(0,7÷1):(1,5÷2), часть графита при этом окисляется, а большая часть отмучивается с некоторой потерей алмаза.

Недостатками этого способа являются использование экологически вредных веществ – азотной кислоты и хромовых соединений, потеря части мелких алмазов в ходе процесса.

В конце 70–х годов во ВНИИСИМС был разработан щелочно–солевой способ выделения алмаза из алмазосодержащих спеков [I].

Раздробленные спеки (200–600 г) обрабатывают в смеси 2 кг калиевой щелочи

и 0,8÷1,0 кг калийной селитры при 540–550°С в течение 1,5 часов, затем массу размывают, осветленную после отстоя часть раствора сливают, а оставшуюся жижу и остатки спеков обрабатывают соляной кислотой. В ходе щелочно–солевой плавки окисляется только часть графита и небольшая часть металла, основное удаление металла происходит при обработке соляной кислотой, после чего с помощью хромовой смеси удаляют, в основном отмучиванием, остатки графита.

Недостатками способа являются большой расход дорогостоящих химреагентов, использование хромовых соединений, потеря части мелких алмазов при сливании щелочных растворов и при отмучивании графита в хромовой смеси.

В начале 90–х годов во ВНИИСИМС был предложен для выделения алмазов из алмазосодержащих спеков модифицированный кислотный с щелочной доработкой способ, соединивший достоинства выше описанных способов и лишенный их недостатков [2].

В основу разработки этого способа были положены следующие соображения:

1. Вначале необходимо удалить из спеков металл.

2. Необходимо раздробить спеки до размеров менее 2 мм, чтобы увеличить поверхность взаимодействия.

3. Необходимо максимально, насколько возможно, уменьшить долю графита в спеке, так как частицы графита экранируют металл от кислоты и ,отслаиваясь от кусочков опека в ходе бурной реакции, образуют на поверхности кипящей кислоты обильную пену, а в конце процесса заиливают дно реактора, и часть наиболее крупных частиц спеков не может прореагировать с кислотой.

4. Наиболее дешевый окислитель для графита и металла–растворителя углерода кислород воздуха.

Спеки дробят на щековой дробилке до размера частиц менее 2 мм (до тех пор пока доля частиц размером более 2 мм будет менее 10% от исходного веса) и рассеивают по фракциям +2 мм, 2000/630 мкм, 630/315 мкм, –315мкм для лучшего окисления и взаимодействия с кислотой. Спеки окисляют по фракциям на воздухе при 580–590°С в течение 30–90 минут. Значительная часть графита выгорает (10–30%), происходит частичное окисление и растрескивание металла. Охлажденный до комнатной температуры материал обрабатывают 30%–ной соляной кислотой в пластмассовых ведрах, прикрытых пластмассовыми тазами с холодной водой для уменьшения потерь хлористого водорода. В каждое ведро помещают 2,0–2,5 кг термообработанных спеков, соляную кислоту прибавляют постепенно, сообразуясь с ходом реакции, из расчета 2,5–3,0 л кислоты на 1 кг спеков с долей металла 70 вес.%. Взаимодействие с соляной кислотой проходит бурно, не требует дополнительного подогрева, реакция со спеками фракции 2000/630 мкм заканчивается через 4–5 часов (доля непрореагировавшего (+315 мкм) материала 1÷3 вес.%).

Затем алмазно–графитовую смесь сушат, растирают, просеивают через сито 315 мкм (все получающиеся алмазы меньше 315 мкм). Остаток +315 мкм отправляют вместе с новой партией спеков на обработку соляной кислотой. Графит из фракции (–315 мкм) отделяют отмучиванием, вместе с графитом отделяется и часть мелкого алмаза.

Отмученный графит, содержащий мелкий алмаз, окисляют в течение 1,5 часа при 560–580°С на воздухе. При этом большая часть графита выгорает, а алмаз в этих условиях практически не окисляется. Получившийся концентрат вместе с алмазом, оставшимся после отмучивания, подвергают щелочной плавке с постепенным добавлением до прекращения реакции калийной селитры.

После размыва расплава и обработки остатка соляной кислотой получают чис-

тые алмазы. Этот способ не требует использования азотной кислоты и хромовых соединений, исключаются практически полностью потери алмаза.

Для того чтобы еще более сократить расход химреагентов, необходимо было увеличить долю окисленного графита: тогда будет необходимо меньшее количество кислоты при кислотной обработке и меньшее количество селитры при щелочной плавке, соответственно в расплаве будет меньше доля труднее размываемых карбонатов и появится возможность замены калиевой щелочи на натриевую.

Для увеличения удельной поверхности графита необходимо провести цикл интеркалирование–деинтеркалирование (внедрение веществ в графит–выход веществ из графита с расщеплением последнего на тонкие чешуйки).

Наиболее подходящим веществом для проведения расщепления графита явля-

Таблица 1

Стоимость и расход химреагентов на выделение 1000 карат алмаза из спеков и нейтрализацию отработанных растворов до pH 9,5 (выход алмаза из спеков 14 вес. %)

Хим. реа-гент	Цена руб./кг (ноябрь 1999г.)	Способы выделения алмаза				
		щелочно–солевой, кг	кислотный с использ. HNO_3* кг	кислотный без использ. HNO_3** кг	модифиц. щелочной доработкой, кг	усовер–шенств, кг
KOH	30	8	–	–	0,8	0,005
KNO_3	13	3,5	–	–	0,2	0,1
HCl (30 %)	0,6	13,38	9,3	6,67	3,46	4,07
HNO3 (58%)	22	–	2,6	–	–	–
H_2SO_4 (96%)	7	1,0	4,25	4,5	–	–
K_2CrO_7	54	0,2	1,35	1,5	–	–
Na_2SO_3	10	0,2	1,35	1,5	–	–
NaOH для плавки	7	–	–	–	–	0,45
NaOH для нейтрал.	7	–	8.5	5.7	1.0	0.75
(Na_2CO_3) для нейтрал.	(2,5)	–	(11,0)	(7,5)	(1,2)	(0,98)
Материальные затраты руб./1000 карат алмаза						
Нейтрализ. с NaOH	313,1		223,7	171,4	36,56	12,3
Нейтрализ. с Na_2CO_3	313,1		191,7	150,25	32,4	9,5

* – данные из [5];

** – способ с разрыхлением спеков электрогидравлическим ударом и ультразвуковой обработкой [5]

ется использование при термообработке спеков на воздухе калийной селитры или ее смеси с калиевой щелочью (KNO_3:KOH=0,01÷100 по весу) в количестве 1÷5 вес.% от веса спеков.

При нагревании с этими химреагентами происходят следующие превращения, сопровождающиеся возможным образованием промежуточных соединений перекиси и надперекиси калия [3]:

$$2KNO_3 = 2KNO_2+O_2\uparrow$$
$$2KNO_2 = K_2O_2+N_2\uparrow + O_2\uparrow;\ 2KNO_2=2KO_2 + N_2\uparrow;$$
$$KNO_3+4KOH=2,5K_2O_2+N_2\uparrow + 2H_2O\uparrow;\ 3KNO_3 + 2KOH = 5KO_2 + 3/2N_2\uparrow + H_2O\uparrow$$

Перекись калия по данным Мордковича В.З. с соавторами образует с графитом при 350–370°С соединения внедрения первой ступени $C_8K_2O_2$, которое выше 400°С разлагается на соединения высших ступеней и расщепленный реакционноспособный графит [4].

Такой расщепленный графит начинает окисляться на воздухе уже при 400°С, но наиболее оптимальна для выжигания графита температура 560÷580°С.

Таким образом, большая доля графита окисляется при термообработке, лучше окисляется и металл–растворитель углерода. Как показали специальные опыты, скорость окисления алмаза при 580°С в присутствие 5 вес.% (KNOз + 4KOH) не увеличивается и составляет для порошка АС6 40/28 мкм менее 1 вес.% в час при толщине насыпки алмаза 100 мкм, как и в отсутствие добавок.

Термоокисленный в присутствии добавок KOH–KNO_3 продукт гораздо энергичнее реагирует с 30 % соляной кислотой, в итоге расход кислоты снижается на 13÷15%.

Благодаря использованию добавки KOH– KNO_3 количестве 1–5 вес.% от веса графита в окисляемой смеси графита и алмаза, полученной после удаления металла в ходе проведения термообработки на воздухе удается добиться степени окисления графита 95–99% при 560–580°С за 1,0–1,5 часа.

При щелочной плавке удалось осуществить замену дорогой калиевой щелочи на дешевую натриевую щелочь, но для доокисления графита лучше использовать KNO_3, так как соединения калия хорошо интеркалируют графит и процесс окисления проходит более плавно, чем при использовании NaNOз.

Затраты химреагентов на 1000 карат алмазов, выделенных из спеков, изготовленных во ВНИИСИМС при использовании разных способов представлены в таблице 1.

В таблице 2 приведены расход химреагентов на выделение 1000 карат алмазов из промышленных спеков разного состава и сопоставление по экономической эффективности с щелочно–солевой технологией, использовавшейся во ВНИИСИМС в 1979–1993 г.г.

Удельный расход химреагентов на выделение алмаза удалось снизить по сравнению с щелочно–солевьм способом в 20–30 раз, удельные энергозатраты снижаются в 2,5–8 раз.

Следует отметить, что в присутствии 1 вес.% "катализатора" KOH–KNOз (1:1 по весу) скорость окисления графита ГМЗОСЧ 50/40 мкм при 580°С за первый час составляет до 0,15 г с 1 $см^2$ поверхности при засыпке толщиной 20 мм, что в 10 раз больше, чем в отсутствие "катализатора".

Другие "катализаторы" менее активны: 1 вес.% смеси NaOH+$NaNO_3$ 1:1 по весу всего в 3 раза увеличивает скорость окисления графита, 1 вес.% $CuS0_4 \cdot 5H_20$ в 2 раза,

Таблица 2

Стоимость и расход химреагентов на выделение 1000 карат алмаза из спеков и нейтрализацию отработанных растворов до pH 9,5:

А – спеки с содержанием металла–катализатора 70 вес.% и алмаза (АС20) 14 вес.%;

Б – спеки с содержанием металла–катализатора 50 вес.% и алмаза (АС6) 20 вес.%;

В – спеки с содержанием металла–катализатора 40 вес.% и алмаза (АС4) 30 вес.%;

1– щелочно–солевая технология; 2– модифицированный кислотный способ с щелочной доработкой; 3– усовершенствованный способ.

Химреагент	Цена, ноябрь 1999 руб/кг	А			Б			В		
		1,кг	2,кг	3,кг	1,кг	2,кг	3,кг	1,кг	2,кг	3,кг
1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*	*8*	*9*	*10*	*11*
KOH	2	8	0,8	0,005	11,2	0,7	0,012	8	0,6	0,018
KNO_3	30	3,5	0,22	0,1	5,5	0,2	0,2	4	0,2	0,25
NaOH для плавки	13	–	–	0,45	–	–	0,55	–	–	0,55
NaOH для нейтрализации	7	–	1,0	0,75	–	1,0	0,75	–	0,52	0,4
Na_2CO_3 для нейтрализации	(2,5)	–	(1,3)	(0,98)	–	(1,4)	(0,98)	–	(0,7)	(0,53)
HCl (30 %)	0,6	13	4,5	4,07	18,2	3,7	3,0	14	2,8	2,2
K_2CrO_7	54	0,2	–	–	0,7	–	–	0,5	–	–
H_2SO_4 (96%)	7	1,0	–	–	2,1	–	–	1,5	–	–
Na_2SO_3	10	0,2	–	–	0,7	–	–	0,5	–	–
Электроэнергия, КВт/ч	0,43	30	12	10	42	10	8	30	9	7
Материальные затраты, руб./1000 карат алмаза										
Нейтрализ. с NaOH	–	326	41,72	16,6	497	37,82	17,3	355,8	29,8	14,77
Нейтрализ. с Na_2CO_3	–	326	37,97	13,8	497	33,62	14,5	355,8	27,9	13,3

1 вес.% $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ в 1,5 раза.

Благодаря новой эффективной методике окисления графита удается с очень малыми затратами выделить алмазы АС6 из алмазосодержащих графитовых шламов (доля алмаза 4÷6 вес.%): шламы обжигаются при 580°С в течение 10 часов при помешивании на воздухе, затем к обожженным шламом (их вес составляет около 40% от исходного) добавляют 1–2 вес.% смеси KNO_3+4KOH и за следующие 5–6 часов выжигается основная масса графита (90–95%), полученный концентрат сплавляют с натриевой щелочью с добавлением небольшого количества калиевой селитры для доокисления графита.

Затраты химреагентов на выделение 1000 карат алмаза (85% – это фракция менее 40 мкм) при выходе алмаза 5 % составляют KNO_3 0,1 кг, NaOH 0,5 кг, HCl (30%) 1,5 кг, т.е. всего 5,3 рубля. Расход электроэнергии не более 60 квт.час или 25,8 рублей на 1000 карат алмаза, в итоге общие материальные затраты 3,1 коп. за 1 карат. Проверочные опыты показали, что потеря алмаза при окислении составила не более 1 %.

В перспективе энергозатраты могут быть снижены ещё в 3–5 раз при использовании установок более эффективного выжигания графита.

С использованием химических и физических методов с учетом сказанного выше разработаны способы выделения алмазов:

1. Из "графитовых" хвостов алмазного производства – отмученный графит после обработки хромовой смесью (доля алмаза 10 вес.%);
2. Из тяжелой части нейтрализованных растворов (доля алмаза 1 вес.%);
3. Из алмазосодержащих частей отработанного инструмента;
   а) на кобальтовой связке (доля алмаза 4 вес.%);

Таблица 3

Расход химреагентов (в кг) с учетом нейтрализации растворов до pH 9,5 на 1000 карат алмаза

Алмазосодер–жащие материалы	1	2	3				Цена на реагенты за 1 кг (ноябрь 1999г), руб.
			а	б	в	г	
Химреагенты	кг	кг	кг	кг	кг	кг	
HCl (30%)	2	2,8	17	26	16	0,2	0,6
NaOH для плавки	0,25	0,4	–	2,4	–	–	7
NaOH для нейтрализации	0,6	8,7	5,6	5,9	5,6	0,07	7
KNO_3	0,1	0,1	–	1,5	–	–	13
HNO_3	–	–	–	7,3	4,5	–	22
Na_2CO_3 для нейтрализации	(0,8)	(11,5)	(7,4)	(7,8)	(7,4)	(0,09)	2,5
Цена химреагентов, рублей на 1000 карат алмаза							
при нейтрализации NaOH	8,45	81,80	49,40	253,8	147,8	0,61	
при нейтрализации Na_2CO_3	5,45	49,65	28,70	232,0	127,1	0,35	

б) на твердосплавномедной связке (доля алмаза 2 вес.%);

в) на медь–оловянной связке (доля алмаза 5 вес.%);

г) на органической связке (доля алмаза 30 вес.%).

Расход электроэнергии составил не более 10–15 квт.ч на 1000 карат алмаза. Результаты представлены в табл. 3, номера столбцов соответствуют номерам описанных выше алмазосодержащих материалов.

В последние годы приобретает распространение штрипсовая распиловка твердых материалов в трансформаторном масле с помощью алмазного порошка (50/40 и 40/28 мкм) (плотность 3,51 г/см^3), в частности сапфира (плотность 3,96 г/см^3). После многочисленных циклов распиловки сапфира или кварца (более 20 циклов) абразивномаслянная смесь сильно загустевает из–за высокого содержания мелкодисперсного распиливаемого материала, причем весовая доля алмаза составляет в маслянистом плотном осадке 10–15 % (доля масла 10–15%).

Была разработана методика выделения алмаза из этой абразивной смеси, включающая в себя выжигание остатков масла в металлических тиглях, затем обработка при 540–550°С в течении 1 часа расплавом щелочи (на 1 кг шлама необходимо 2,5 кг NaOH) с небольшим количеством KNO_3 для доокисления сажи, образовавшейся при разложении масла. После размыва щелочного плавня и обработки кислотой удается выделить практически весь алмаз, который может быть использован повторно в штрипсовой распиловке и шлифовке твердых и сверхтвердых материалов.

Проведены работы по упрощению отделения алмаза от графита. В ряде случаев эффективен способ выделения алмаза из алмазографитовой смеси, путем первоначального рассева этой смеси по фракциям на ситах (желательно с малым шагом по размеру отверстий сит: $\sqrt[3]{2}$:500, 400, 315, 250, 200, 160, 125, 100, 80, 63, 50, 40 микрон и т.д., а лучше с шагом в $\sqrt[3]{2}$:500, 450, 400, 360, 315, 280, 250, 225, 200, 180, 160, 140, 125, 110, 100, 90, 80, 70, 63, 56, 50, 45, 40 мкм, с последующим отмучиванием в воде более легких частиц графита от более тяжелых алмазных частиц: при этом из смеси 90 вес.% графита и 10 вес.% алмаза отмучивается вместе с графитом не более 5–10 вес.% алмазов, присутствующих в смеси, а в алмазном концентрате, остается всего 10–15 вес.% графита.

Разделение рассеянных по фракциям смесей алмаза и графита с размером частиц более 125 мкм лучше проводить с помощью электрического сепаратора ЭС–2.

Опробован хлорный способ разрыхления алмазосодержащих спеков. При наличии доступных источников газообразованного хлора и возможностей для его улавливания и рекуперации, легко осуществить выделение алмаза из алмазосодержащих спеков хлорированием последних в кварцевой трубе при 500÷600°С в течение 1÷2 часов, при этом образуются хлориды никеля и марганца, которые в присутствии хлора внедряются в графит с образованием слоистых соединений графита:

$$MnCl_2 + 0{,}05Cl_2 + 11{,}2C = C_{11,2}MnCl_{2,1}$$
$$NiCl_2 + 0{,}05Cl_2 + 11{,}2C = C_{11,2}NiCl_{2,1}$$

В дальнейшем температуру повышают до 700°С и в течение 30 минут отгоняют в токе хлора хлориды металлов (причем, используя большую летучесть $NiCl_2$, разделяют хлориды никеля и марганца, которые могут быть использованы как чистые реактивы), соединения графита при этом разлагаются с образованием вспученного графита с активированной поверхностью.

Затем полученную смесь графита и алмаза со следовыми количествами металлов

и их хлоридов термообрабатывают в токе воздуха при 560÷570°С в течение 1–1,5 часов для выжигания графита. Полученный алмазный концентрат с небольшим количеством графита (~5вес.%) подвергают термообработке смесью калиевой щелочи и селитры и, после доработки соляной кислотой и промывки водой, получают алмазы.

Таким образом, для выделения алмаза из различного сырья нами используются простые, эффективные и дешевые методики.

Список литературы

1. *Петрова Н.И.* Физико–химические основы выделения алмазов из спеков в расплаве солей. Синтез минералов. М.: Недра. 1987. т.1. с.462–484.
2. *Муханов В.А.* Усовершенствование процесса выделения алмаза из алмазосодержащих спеков. Труды ВНИИСИМС. 1997. т.14. с.360–368.
3. *Турова Н.Я.* Неорганическая химия в таблицах. М.: Высший химический колледж РАН. 1999г. 140 с.
4. *Mordkovich V.Z., Ohki Y., Yoshimura S., Hino S., Yamashita T., Enoki T.* Potassium Oxygen grafite intercalation compounds // Synth. Metals. 1994. v.60. N1. p.79–83.
5. Суптеля В.В., Мартынов С.А., Безделкин В.В. и др. Отчет по НИР «Исследование возможности повышения интенсивности выделения алмазов из спеков» М.: МИРЭА. 1977. 108 с.

Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья

УДК 513.82

ОБЩЕДОСТУПНЫЕ ОБОБЩЕНИЯ СФЕРЫ И ТРЕУГОЛЬНИКА НА N – МЕРНЫЕ ПРОСТРАНСТВА

К.П. Семенов

Показана ошибочность существующих представлений об n–мерной сфере и получены новые формулы для её «площади» и «объема». Предпринята попытка простого и понятного обобщения фигуры треугольника на n–мерные пространства.

Необходимость нового изложения существующих обобщений самых важных для геометрии и физики фигур на пространства 4–х и более измерений диктуется: I) ошибочностью представлений современной геометрии [1, 2] о сфере в многомерных пространствах, 2) сложностью, малой представимостью изложения формально правильных обобщений трехмерных многогранников на n–мерные пространства E^n [3, 4], 3) тем, что естествознание находится в стадии начала непосредственного изучения многомерных нефизических тонкоматериальных реальностей [5, 6] и широкие массы исследователей должны быть подготовлены к восприятию необычных для трехмерного сознания четырех – и более мерных форм тонкоматериальных объектов. Простота, понятность, представимость – те принципы, которыми мы руководствовались в этой работе.

1. Сфера в пространствах E^n

Нашему зрительному восприятию, самому надежному поводырю в реальности, доступны лишь одно–, двух– и трехмерные образы. Лишь опираясь на закономерности аналогичных фигур в E^1, E^2, и E^3, мы можем экстраполировать эти закономерности на пространства большей мерности, где трёхмерное умозрение уже не в состоянии помочь нам в непосредственном восприятии образа фигуры.

По определению ***сферой C^n является совокупность всех точек пространства E^n, равноудаленных от одной его точки – центра 0 сферы***. В E^1 сферой C^1 будут две точки, в E^2 – бесконечное множество (БМ) точек окружности C^2 и в E^3 – БМ точек сферы C^3. Напомним, что говоря об n–мерной сфере, мы допускаем некую вольность, т.к. понятие мерности применимо только к пространствам E^n ($n \geq 1$) нулевой кривизны (аксиома I_2 в [7]). В принятом ныне обозначении сферы S^{n-1} в E^n [1, 2] ошибочно предполагается, что точки сферы имеют n–1 координат, т.е. кривая окружности S^1 одномерна, имеет длину, выражаемую отрезками прямой E^1 нулевой кривизны. Принципиальное отличие кривых в E^2, криволинейных поверхностей в E^3 криволповерхностных объемов в E^4 и т.д. – полей точек ненулевой односторонней кривизны от пространств E^n, гораздо более фундаментальных понятий, показано в [7].

Как известно, проекцией окружности C^2 на прямую E^1 в E^2 является отрезок, а сферы C^3 на плоскость E^2 в E^3 – круг, состоящий из БМ одинаковых отрезков с об-

щим центром О круга. Естественно продолжить по аналогии эту закономерность, считая проекцией сферы C^4 на пространство E^3 в E^4 шар, состоящий из БМ одинаковых кругов с общими центром О и диаметром. Однако проекцией сферы S^3 в E^4 на E^3 ошибочно считается не шар, а система тороидальных поверхностей меняющейся кривизны [1, 2] не имеющих ничего общего с отрезком и кругом.

Используя две точки сферы C^1 в качестве первичного строительного элемента, можно по единому алгоритму построить любую сферу C^n в E^n. Так C^2 представляет непрерывное БМ идентичных сфер C^1 с одним центром О, C^3 - аналогичное множество сфер C^2 с тем же общим центром, C^4- то же множество сфер C^3 этим общим центром и т.д. до бесконечности.

Назовём часть пространства точек E^n, заключенную в сфере C^n, ее "объёмом" V_n, а все БМ точек самой сферы – ее "площадью" S_n. Понятия объема и площади без кавычек применимы лишь к пространству E^3, причем не к самой сфере C^3, а к вписанному в нее многограннику с числом граней стремящимся к бесконечности, т.е. точно выразить площадь и объём C^3 в числах в принципе невозможно.

Известно [8], что $V_1=2R$, R – отрезок радиуса сферы, $V_2= \pi R^2 =3(\pi/3)R^2\cong (2+1,1416)R^2$ и $V_3= 4(\pi/3)R^3 = (2+1,1416 + 1,0472)R^3$. Первая формула не содержит бесконечно закономерно сходящегося предела суммы чисел, символизируемого знаком π [7], поскольку C^1 – первичный строительный элемент, которых в любой другой сфере C^n содержится БМ. Переход от C^1 к C^2 лишь предваряет строгую монотонность закономерного роста численного коэффициента в формулах для V_n в силу единого алгоритма построения всех сфер C^n из сфер C^1, начиная с C^2. По аналогии зависимостей от R "объемов" V_2 и V_3 однозначно определяется общая зависимость

$$V_n = (n+1)\cdot(\pi/3)\cdot R^n \qquad (1)$$

Известны формулы для «площадей» сфер C^2 и C^3 [8]: $S_2=2\pi R=6\cdot(\pi/3)\cdot R$ и $S_3=4\pi R^2=12\cdot(\pi/3)\cdot R^2$. Согласно (1), они также равны $S_2= V_2/(R/2)$ и $S_3=V_3/(R/3)$. Отсюда следует обобщающая зависимость для $n\geq 2$.

$$S_n = (n\cdot V_n)/R = n\,(n+1)\cdot(\pi/3)\cdot R^{n-1}. \qquad (2)$$

Современная геометрия дает для «площади» сферы C^n формулу [1]

$$S_n = \frac{2\pi^{n/2}}{\Gamma(n/2)} R^{n-1}, \qquad (3)$$

из которой следует, что $S_4= 2\pi^2R^3 \cong 19,739\cdot R^3$ и $S_5 = (8/3)\cdot\pi^2R^4 =26,319\cdot R^4$, тогда как по нашей формуле (2) коэффициенты в S_4 и S_5 равны $20\cdot\pi/3\cong 20,944$ и $30\cdot\pi/3\cong 31,416$ соответственно. У нас численный коэффициент в (2) растет строго монотонно с ростом мерности пространства n, а для (3) при переходе $S_2\rightarrow S_3$ он увеличивается на 6,28, $S_3\rightarrow S_4$ – на 7,18, $S_4\rightarrow S_5$ – на 6,58, т. е. налицо явный сбой монотонного роста, свидетельствующий об ошибочности представлений [1,2] о сферах S^{n-1}. Все точки сферы C^n равноудалены от ее центра, и потому любое сечение сферы пространством E^{n-1} или «поверхность» проекции её на E^{n-1} всегда будут сферами меньшей мерности.

2. Обобщение треугольника на n–мерные пространства

По определению ***n–мерным треугольником T^n или симплексом в E^n является многогранник с максимальным числом вершин, равноудаленных друг от друга***.

Это условие, как и условие задания точек сферы, имеет в E^3 большой физический смысл. Поскольку каждый физический центр масс, заряда задает одну функцию j(R) зависимости силы от расстояния в законах всех силовых взаимодействий центров [9], распределения заряженных частиц на поверхностях сфер в структурах протона, ядра, атома и в вершинах тетраэдра в структуре ядра He_2^4 или а–частицы обусловлены полной взаимной скомпенсированностью взаимодействий этих частиц в данных самых симметричных их распределениях. Все вершины симплекса T^n принадлежат сфере C^n.

Простейший симплекс T^1 совпадает с C^1 в E^1 , представляя 2 точки, равноудаленные друг от друга. Добавление третьей точки в E^2 дает правильный треугольник T^2 на C^2, а четвертой точки – правильный тетраэдр T^3 на C^3. Обозначим: N_0^n– число вершин T^n, N_1^n – число его ребер–отрезков, N_2^n– число площадей треугольных граней, N_3^n– число объемов тетраэдров, N_4^n– число симплексов T^4, …, N_m^n при m≤n. Алгоритм задания T^n дает обобщающую формулу $N_0^n = n+1$ в E^n (таблица). Аналогами граней T^3 для T^4 служат объемы тетраэдров, ограничивающих часть пространства E^4, заключенного между «гранями» –тетраэдрами. Каждая из 5–ти вершин T^4 принадлежит четырём тетраэдрам, т.к. соединена ребрами одинаковой длины с четырьмя разными комбинациями троек остальных вершин. Всего различных тройных комбинаций вершин $N_2^4=10$, а четверок (тетраэдров) – $N_3^4=5$. Разных комбинаций пар (рєбєр) будет, как несложно убедиться, $N_1^4=10$ (таблица).

Подобный чисто аналитический подход, возможный в силу одинаковости расстояния от каждой вершины до каждой, очень полезно дополнить чисто геометрическим. Чтобы получить образ тетраэдра T^3, мы чертим его развертку из четырех треугольников на плоскости листа (рис. 1. а), вырезаем ее, сгибаем по ребрам центрального треугольника и соединяем в одну три точки 4. Аналогичным образом следует поступить для того, чтобы максимально наглядно представить процесс получения образа T^4 в E^4. Развертку из пяти тетраэдров, склеенных попарно грань к грани

Таблица

Значения N_m^n для треугольников – симплексов T^n в E^n

n / m	0	1	2	3	4	5	6	7	8
0 Вершины	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1 Ребра	0	1	3	6	10	15	21	28	36
2 Грани	0	0	1	4	10	20	35	56	84
3 Объемы	0	0	0	1	5	15	35	70	126
4	0	0	0	0	1	6	21	56	126
5	0	0	0	0	0	1	7	28	84
6	0	0	0	0	0	0	1	8	36
7	0	0	0	0	0	0	0	1	9

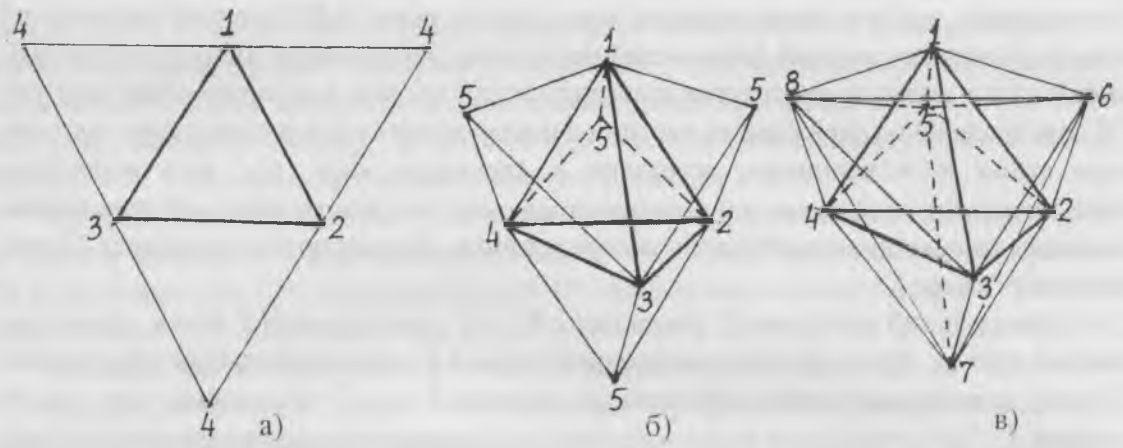


Рис. 1. Двумерная развертка тетраэдра T^3 – а) и трехмерные развертки из тетраэдров симплекса T^4– б) и октаэдра O^4 – в).

вокруг центрального тетраэдра в E^3 (рис. 1. б) сгибаем по аналогам ребер – треугольным граням в E^4 и четыре вершины 5 соединяем в одну. Хотя саму операцию сгибания объемов тетраэдров по склеенным граням мы наглядно представить не можем, как и двумерный разум – сгибание по ребрам треугольников, понять принципиальную возможность этой операции в E^4 мы в состоянии. Значений N_m^n для n от 1 до 4 достаточно, чтобы установить общий алгоритм определения чисел для любого n. Из таблицы видно, что каждое значение N_m^n до n = 4 включительно равно сумме значения слева от него и значения выше последнего. В аналитическом виде эта закономерность имеет вид [3]

$$N_m^n = N_m^{n-1} + N_{m-1}^{n-1} \qquad (4)$$

для m<n, а при m=n N_m^n=1. Экстраполируя, согласно (4), значения N_m^4 в значения N_m^5 и т.д., мы можем неограниченно конкретизировать характеристики симплексов T^n в E^n.

Для нечетных значений n=3+2k, где k= 0,1,2,3,… , наблюдается полярная, зеркальная симметрия значений N_m^n относительно значения m=n–(2+k) для всех m<n. Например, для n = 5: 6, 15, 20, 15, 6. Для четных n=2k и m<n половина значений N_m^n с m≤(n–1)/2 полярно симметрична относительно значений с m≥(n–1)/2. Например, для n = 6 : 7, 21, 35, 35, 21, 7.

Исключив жесткое условие инвариантности расстояний каждой вершины многогранника от каждой, но сохранив одинаковость длин всех ребер и треугольную форму граней T^2, мы получаем в E^3 кроме тетраэдра T^3 еще два многогранника – октаэдр 0^3 и икосаэдр $И^3$ – платоновы тела. В E^3 в одной вершине сходились 3 (T^3), 4(0^3) и 5 ($И^3$) треугольных граней (6 принадлежат плоскости и многогранник на сфере не образуют). В E^4 у каждого ребра сходится 3 тетраэдра в T^4 (угол, занятый ими у ребра 211, 59° = 70, 53°х 3), 4 в 0^4 (282,12°) и 5 в $И^4$ (352,65°) тетраэдров, не более. В четырехмерных аналогах платоновых тел – T^4, O^4 и $И^4$ каждая треугольная грань каждого тетраэдра принадлежит двум тетраэдрам.

Удовлетворяя условию принадлежности каждого ребра четырем тетраэдрам, строим в E^3 развертку 0^4 (рис.1в). По виду она точно та же, что и развертка для T^4 (рис. 1. б). Однако 4 вершины над центрами граней центрального тетраэдра 1234 мы

не соединяем в одну, а не доводим друг до друга при сгибании развёртки по склеенным граням тетраэдра 1234 до расстояния длины ребра тетраэдра. В результате образуются (дополнительно к 5–ти тетраэдрам исходной развертки) 6 тетраэдров над шестью ребрами центрального тетраэдра (например, 1386), 4 тетраэдра над вершинами центрального тетраэдра (например, 1568) и I тетраэдр 5678, т.е. всего 16 тетраэдров. Поскольку в каждом тетраэдре 4 грани и каждая грань принадлежит двум тетраэдрам, число треугольных граней в 0^4 равно N_2^4=16·4/2 = 32. Из рис.1. в определяется число ребер N_1^4=24 и вершин N_0^4=8.

Условие стыковки у каждого ребра пяти тетраэдров выполняется в E^3 для 20–ти чуть искаженных тетраэдров, заполняющих объем икосаэдра и имеющих в его центре общую вершину. Если состыковать грань к грани 20 правильных тетраэдров подобным образом, между двумя гранями останется небольшой зазор, позволяющий чуть согнуть эту развертку в E^4 по склеенным граням, склеить эти две грани и разместить все 20 + I = 21 вершин развертки на сфере C^4. Приклеивая к свободным граням тетраэдров развертки тетраэдры, мы замкнем в итоге тетраэдрический многогранник на C^4. Достаточно сложным образом было установлено, что $И^4$ состоит из 600 тетраэдров [3,4]. Учитывая малость зазора исходной развертки, не удивительно, что требуется так много тетраэдров, чтобы закрыть всю «поверхность» C^4, радиус которой заметно больше, чем длина ребра тетраэдра α. В $И^3$ отношение α/R≅1,053 [8]. Зная «площадь» S_4 сферы $C^4(2)$ и «площадь» 600 «граней» – тетраэдров, вписанного в нее икосаэдра $И^4$, с учетом небольшого отличия этих «площадей», можно оценить отношение α/R для $И^4$: $S_{C^4}/S_{И^4} = (20/3)\cdot\pi\cdot R^3/(600\cdot 0{,}1179\cdot\alpha^3 \geq 1$, откуда α/R≤0,667.

Список литературы

1. Математическая энциклопедия. В 5 томах. М.: Сов. Энциклопедия 1977–1985.
2. *Берже М.* Геометрия. В 2–х томах. М.: Наука, 1984.
3. *Coxeter. H.S.M.* Regular Polytops. Dower.: New–York. 1973. 321p.
4. *Кокстер Г.С.М.* Введение в геометрию. М.: Наука. 1966. 648 с.
5. *Волченко. В.Н.* Неизбежность, реальность и постижимость тонкого мира // «Сознание и физическая реальность» т.1. №4. 1996. с. 2 – 14.
6. Новое измерение: чтобы поверить, надо увидеть собственными глазами!: 87 изображений. Пер. с англ. М.: АСТ 1998. 96 с.
7. *Семенов. К.П.* Новая аксиоматическая концепция математики и физики. Труды ВНИИСИМС. 1997. Т.14. С.416–480.
8. *Бронштейн И.Н. Семендяев. К.А.* Справочник по математике. М.: Наука. 1980. 976с.
9. *Семенов К.П.* Развитие представлений о времени, функции φ(R) и константах силовых взаимодействий в аксиоматической физике. Труды ВНИИСИМС. 1999. т.16.

Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья

УДК 548:12, 52,54

ОБЪЯСНЕНИЕ НЕОДИНАКОВОСТИ ГРАНЕЙ ПРОСТЫХ ФОРМ РЕАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ ЛАНГАСИТА ТЕОРИЕЙ РОСТА ИХ МОЛЕКУЛАМИ $La_3Ga_5SiO_{14}$

К.П. Семенов

Моделирование блочных граней кристаллов объясняет факт закономерного различия скоростей роста граней гексагональной призмы $\{1\bar{1}00\}$, вытянутых из расплава кристаллов лангасита. Моделируются блочные гранные формы выпуклых границ контактов этих кристаллов, вытягиваемых на затравках (0001) и $(01\bar{1}1)$–срезов, с расплавом и анализируется влияние затравочных срезов на однородность секториальной структуры кристаллов.

В работах [1,2] были развиты основы универсальной теории роста идеальных граней кристаллов идентичными строительными блоками (СБ), однозначно выделяемыми, согласно единому алгоритму, в атомных структурах кристаллов и связанных в блочных структурах трансляционными преобразованиями симметрии (трансляции, винтовые оси, плоскости скользящего отражения) федоровских групп. Поскольку симметрия самого СБ ниже, чем атомной структуры кристалла, и на внешних плоскостях простых геометрических форм, связанных нетрансляционными преобразованиями симметрии, СБ в общем случае имеют разные плотности и ориентации, грани одной простой формы {hkl} нередко имеют различные блочные микрорельефы, физико–химические характеристики, механизмы и скорости роста. Этот вывод теории – результат моделирования блочных структур граней нескольких десятков кристаллов, противоречит постулату морфологической кристаллографии – грани одной простой геометрической формы имеют одинаковые атомные структуры (какие именно неизвестно), скорости роста и площади. Первые доказательства нарушения данного постулата дало изучение габитусов кристаллов ZnO и $Bi_4Ge_3O_{12}$ [1]. Грань $(000\bar{1})$ в природных кристаллах цинкита растет быстро, почти с той же скоростью, что и грань (0001) [3], а в искусственно синтезированных кристаллах грань $(000\bar{1})$ почти не растет, тогда как грань (0001) растет также быстро. Классическая кристаллография не в состоянии объяснить этот факт, тогда как теория [1] дает ему разумное объяснение. Неодинаковость блочных микрорельефов и характеристик граней основных простых форм германоэвлитина [2] нашла подтверждение в заметной асимметрии этих форм кристаллов, выращенных на сферической и стержневых затравках [1].

В дальнейшем изучались модели блочных структур граней ряда кристаллов как менее [4], так и более подробно [5]. Представленные в данной работе факты наносят еще один серьезный удар по упомянутому выше постулату морфологической кристаллографии и одновременно хорошо согласуются с выводами теории [I, 2].

Исследованные кристаллы $La_3Ga_5SiO_{14}$, выращенные во ВНИИСИМС из расплава методом Чохральского на затравках (0001) и $(01\bar{1}1)$ срезов, имеют вдоль осей вытягивания их по шесть граней. Срез (0001) кристалла №164, вытянутого из расплава на затравке того же среза, представляет шестиугольник с углами 120°, длины сторон которого заметно различаются (рис.1. а). Ширина каждой из шести граней

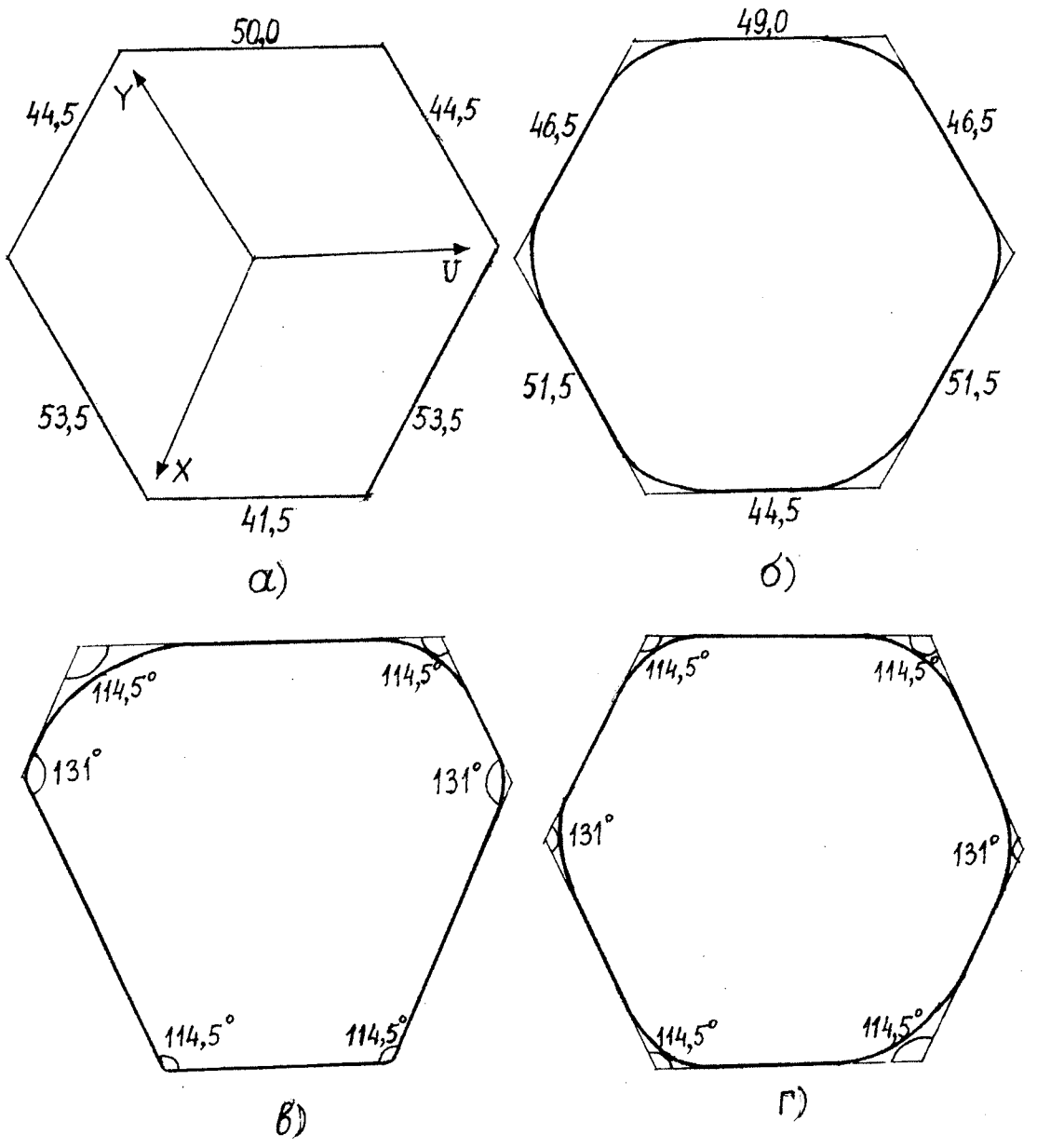


Рис. 1. Срезы (0001) кристаллов лангасита №164 – а) и №162 – б) (затравки (0001) среза) и срезы $(01\bar{1}1)$ кристаллов №132–в) и №125 – г) (затравки - (01 1 1) среза), вытянутых из расплава.

гексагональной призмы $\{1\bar{1}00\}$, аналога призмы m в кварце [5], должна быть, согласно классической кристаллографии, одинаковой, т. к. все они взаимосвязаны осями 3 и 2 (группа симметрии Р321). Равномерное вращение кристалла вокруг оси Z исключает неодинаковость условий кристаллизации граней призмы. Затравочный срез (0001) имеет возможное отклонение ±20′, что влияет на ширину граней в пределах ±0,5 мм, тогда как максимальная разница ширины граней достигает 12 мм (рис. 1. а). К самой короткой стороне шестиугольника $l_к$ примыкают две самые длинные стороны $l_д$. Отношение $l_д/l_к = 1{,}29$, а отношения длин трех пар противоположных сторон равны 1,204±0,001. Аналогичный срез кристалла № 162, вытянутого также на затравке (0001), представляет шестиугольник с закругленными углами (рис. 1. б). Продол-

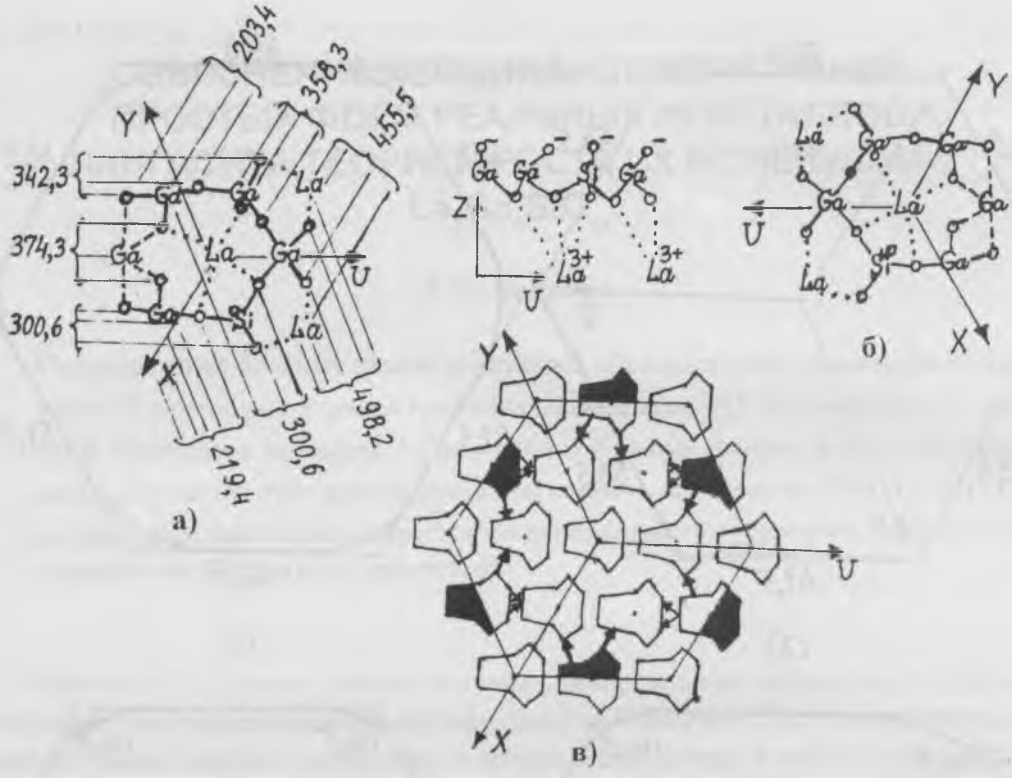


Рис. 2. Строительные блоки правого– а) и левого – б) кристаллов лангасита (цифры – суммарные атомные веса атомов молекулы – СБ нескольких соседних плоскостей), а также блочная структура правого кристалла – в) (стрелки – насыщаемые при посадке на грань СБ химические связи, а зачернены более тяжелые стороны СБ).

жив прямые участки его сторон, получим шестиугольник с углами 120° и аналогичными отношениями сторон – 1,157 и 1,105±0,003. Явно закономерный характер неодинаковости сторон шестиугольников (рис. 1 а, б) позволяет объяснить анализ блочных структур граней призмы $\{1\bar{1}00\}$.

Хотя все выращенные кристаллы лангасита являются оптически только правыми, выделенная в атомной структуре кристалла молекула (рис. 2 а) - его СБ имеет зеркально–симметричного двойника (рис.2. б), т.е. в принципе возможны и оптически левые кристаллы. В природе не редки случаи явного доминирования одной из полярно–симметричных ориентаций молекул. В блочной структуре кристалла все СБ имеют одну ориентацию и связаны трансляциями $\vec{a}$ и $\vec{c}$. В обьеме блочной структуры СБ насыщает: по 1–й сильной, короткой (1,86 Å) «тетраэдрической» Ga–O–связи с 4–мя соседними СБ вдоль осей X и Y: по 2 средние (2,0 Å) «октаэдрической» Ga–O–связи с 2–мя СБ вдоль оси U и 16 слабых, длинных (2,5 Å) «декаэдрических» La–O–связей с соседними СБ той же и лежащей ниже плоскостей (0001). Время жизни и вероятность стабилизации СБ на грани экспоненциально зависят от суммарной энергии насыщенных им межблоковых связей. Энергия сильной связи, по–видимому, больше энергии двух средних связей. Вклад слабых связей для упрощения качественного анализа не учитывался.

На противоположные грани призмы $(1\bar{1}00)$ и $(\bar{1}100)$ первый СБ слоя садится, насыщая 2 сильные связи, т.е. более стабильно, чем на остальные 4 грани призмы, где он насыщает 1 сильную и 2 средние связи (рис. 2 в). Механизм образования первого стабильного кластера из четырех СБ K_1^4, последующего присоединения к нему

вдоль сторон шестиугольников по эстафете кластеров из двух СБ $K_2^2, K_3^2, \ldots$ и к образовавшейся ленте слоя выше и ниже её по оси Z аналогичных лент СБ (линейно–двумерный механизм разрастания слоя [2]) одинаков для шести граней призмы. Степени шероховатости их блочных рельефов и поверхностные заряды также почти одинаковы. Зато весьма различаются расстояния центров масс, севших на грани призмы молекул–СБ от поверхностей граней (рис. 2 а). Фактор смещения центра масс СБ при посадке на разные грани мы уже учитывали ранее при объяснении несколько большей скорости роста анионной грани (0001) по сравнению с катионной $(000\bar{1})$ в природных кристаллах цинкита [3] в СБ которых – молекуле Zn–O центр масс сильно смещен к иону Zn^{++}, которым СБ садится на грань (0001) (рис. 1 в [1]). Однако при низкой температуре гидротермального роста кристаллов цинкита даже сильное различие расстояний центра масс СБ от поверхностей граней дает небольшую разницу скоростей их роста. Соударения молекул раствора с севшим на грань СБ достаточно слабо влияют на его стабильность по сравнению с химическим фактором насыщения связей.

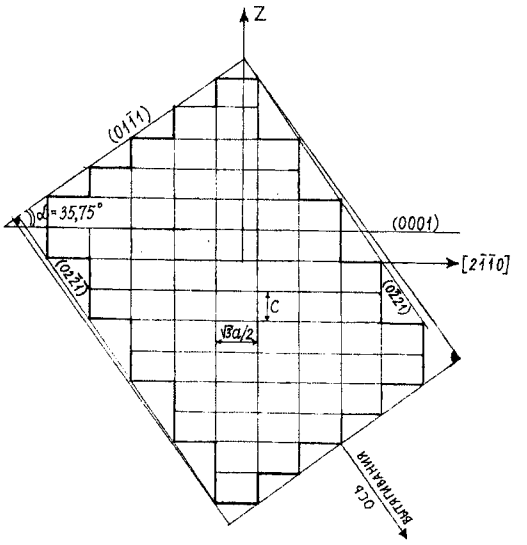


Рис. 3. Вид со стороны оси $[01\bar{1}0]$ на блочную структуру кристалла лангасита, синтезируемого на затравке $(01\bar{1}1)$ среза.

При температуре расплава ~1470°C соударения молекул расплава сильно разориентируют севшую на грань в правильную позицию молекулу $La_3Ga_5SiO_{14}$. Чем ближе ее центр масс к поверхности грани, тем слабее это разориентирующее влияние расплава и тем больше скорость роста грани. Анализ показывает, что на три грани (через одну) призмы $\{1\bar{1}00\}$ СБ садится тяжелой стороной (эти грани растут быстрее), а на три остальные – более легкой стороной (рис. 2 в). Поскольку в этих тройках грани $(1\bar{1}00)$и $(\bar{1}100)$ имеют несколько большие химические факторы (первые СБ слоя насыщают на них большие энергии связей), скорости их роста немного больше, чем двух остальных граней троек. Учет двух факторов позволяет качественно объяснить наблюдаемое экспериментально закономерное различие скоростей роста V м длин сторон l граней призмы (рис. 1 а, б):

$$V_{(1\bar{1}00)} > V_{(01\bar{1}0)} = V_{(\bar{1}010)} > V_{(\bar{1}100)} > V_{(10\bar{1}0)} = V_{(0\bar{1}10)} \text{ и}$$
$$l_{(0\bar{1}10)} = l_{(10\bar{1}0)} > l_{(\bar{1}100)} > l_{(\bar{1}010)} = l_{(01\bar{1}0)} > l_{(1\bar{1}00)}.$$

Срезы $(01\bar{1}1)$ кристаллов лангасита, выращенных на затравках того же среза, ортогональны оси их вытягивания и имеют формы шестиугольников со скругленными углами (рис. 1 в, г). Углы между соседними сторонами шестиугольников равны 131±0,5° для двух противоположных углов и 114,5± 0,5° для остальных четырех углов. Взяв в качестве исходного шестиугольник блочной грани (0001) (рис. 2 в) и от любой стороны его, например $[01\bar{1}0]$ построив ступенчатый блочный рельеф грани отрицательного ромбоэдра $(01\bar{1}1)$ (рис. 3), мы убедимся, что четыре угла шестиугольника этой грани (два у её исходной стороны и два у противоположной) равны

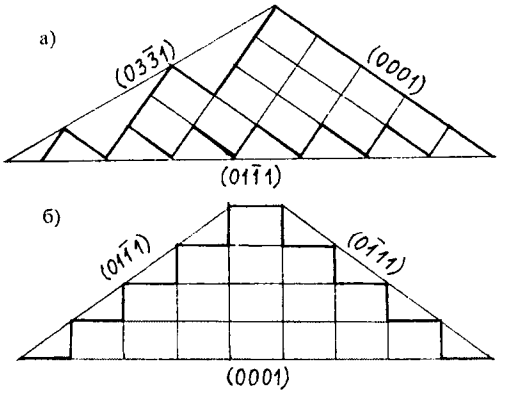


Рис. 4. Блочные структуры граней, которыми могут расти выпуклые границы контакта кристаллов лангасита с расплавом для затравок (01$\bar{1}$1) –а) и (0001)–б) срезов.

по 114,5° (угол между сторонами a и $\sqrt{a^2+c^2}$ в треугольнике с третьей стороной $\sqrt{3a^2+c^2}$, а два других угла – 131°. Вытягивание кристаллов из расплава вдоль вдоль оси, ортогональной плоскости (01$\bar{1}$1), навязывает ему необходимость ограняться параллельно этой оси ортогонально срезу (01$\bar{1}$1). Угол наклона грани ромбоэдра (01$\bar{1}$1) к грани (0001) α=35,75°. Следовательно плоскости, ортогональные первой грани и проходящие через ее стороны [01$\bar{1}$0] и [0$\bar{1}$10], должны иметь угол наклона к плоскости (0001) β= 90° – α= 54,25° Ближайшие к этим плоскостям блочные грани (0$\bar{2}$21) и (02$\bar{2}$1) имеют углы наклона β′=55,22°, т.е. β–β′≅1° (рис. 3). Наличие этого клина между искусственно навязываемой осью вытягивания кристалла плоскостью и естественно растущей блочной гранью негативно сказывается на качестве наросшего этой гранью слоя. Аналогичный клин имеет место и для четырех других граней кристалла.

Граница контакта кристалла с расплавом обычно имеет не плоскую, а выпуклую форму, (информация С.Ю. Степанова). На затравке (01$\bar{1}$1) среза от стороны [01$\bar{1}$0] выпуклость может расти гранями ромбоэдров (02$\bar{2}$1), (03$\bar{3}$1), (04$\bar{4}$1), а от стороны [0$\bar{1}$10] – гранями (0$\bar{1}$12), (0001) (рис. 4 а). Последняя растет очень медленным двумерным механизмом, в отличии от достаточно быстрых линейных механизмов роста остальных граней. От четырех других сторон шестиугольника затравки выпуклость может расти гранями тригональных дипирамид {2$\bar{1}$11} и {2111}. Они растут очень быстрым нормальным механизмом (посадка каждого СБ в правильной позиции стабильна). В результате разные стороны выпуклости на затравке (01$\bar{1}$1) – среза вынуждены расти с очень разными скоростями, имея разную дефектность наросших слоев, что весьма нежелательно.

На затравке среза (001) выпуклость растет в основном шестью гранями положительного R{10$\bar{1}$1} и отрицательного r {01$\bar{1}$1}–ромбоэдров (рис. 4 б). Они растут одинаковыми достаточно быстрыми линейными механизмами отложения лент СБ. Качество, однородность кристалла, выращенного на затравке (0001), должны быть выше при прочих равных условиях синтеза.

Заключение.

Закономерное различие скоростей роста шести граней призмы {11$\bar{2}$0}, выращенных из расплава кристаллов лангасита, убедительно доказывает факт неидентичности микрорельефов этих граней в соответствии с результатом моделирования их блочных структур (рис. 2 в). Таким образом, постулат морфологической кристаллографии, утверждавший идентичность атомных структур всех шести граней призмы, можно считать окончательно опровергнутым. Моделирование блочных струк-

тур выпуклой границы контакта кристалла с расплавом и граней, параллельных оси его вытягивания, показало, что максимальную однородность обеспечивает выращивание кристалла на затравке среза (0001). Если удастся обеспечить плоскую границу контакта кристалла с расплавом, то весьма перспективным представляется выращивание лангасита на затравке $(2\bar{1}\bar{1}1)$–среза, обеспечивающей быстрый нормальный рост этой границы и высокую однородность структуры кристалла.

Автор выражает признательность С.Ю. Степанову за обстоятельные ответы на все интересующие его вопросы по технологии выращивания кристаллов лангасита и А.Б. Дубовскому за ценные критические замечания.

Список литературы

1. *Семенов К.П.* Критика существующей и основы новой теории симметрии внутренней и внешней структур кристаллов // Труды II Международной конференции «Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов». Александров: ВНИИСИМС. 1995. с.104–116.
2. *Семенов К.П.* Механизмы и относительные скорости роста идеальных граней кристалллов // Труды ВНИИСИМС. Т.XIV. 1997. .с.200–206.
3. Определитель кристаллов. Т.1. 2–я половина. М.–Л.: ГОНТИ, 1939. 863 с.
4. *Семенов К.П.* Строительные блоки и блочные микроструктуры идеальных граней кристаллов кальцита, фторфлогопита и лангасинта // Труды ВНИИСИМС.Т.XV. 1998. С.86 – 91.
5. *Семенов К.П.* Микроструктуры механизмы роста и геометро–физико–химические характеристики идеальных граней кристаллов кварца и берлинита. Труды IV Международной конференции «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение». Том 1. Александров: ВНИИСИМС. 1999. С.412–421.

Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья

УДК 548.5:535.23

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЯ ВИЦИНАЛЬНОЙ ГРАНИ (211) $Bi_4Ge_3O_{12}$

В.Д. Голышев, М.А. Гоник, В.Б. Цветовский

Выполненные исследования показали, что при измерении переохлаждения растущей грани с помощью пирометра, визируемого на межфазную границу через растущий кристалл, необходимо учитывать влияние реальной морфологии межфазной поверхности, имеющей место в площади пятна визирования пирометра. При большом диаметре пятна визирования пирометра необходимо обеспечить отсутствие на грани макроступеней большой высоты.

1. Введение

В работе [1] был предложен метод in situ измерения переохлаждения межфазной поверхности при росте монокристалла $Bi_4Ge_3O_{12}$ (BGO) из расплава. Метод основан на особенностях оптических свойств расплава и кристалла [2], которые позволяют измерять температуру межфазной поверхности с помощью оптического пирометра через растущий кристалл. Для измерения переохлаждения в процессе роста кристалла используется метод выращивания в условиях осевого теплового потока вблизи фронта кристаллизации [3]. Этот метод позволяет сформировать небольшое отклонение плоской изотермы в расплаве от плоскости грани. Исследования зависимости переохлаждения грани (211) от скорости роста, полученные различными способами и для различной чистоты расплава показали, что в процессе кристаллизации формируется большое переохлаждение на растущей грани (5 – 6 K), что обеспечивает точность экспериментальных данных на уровне 5 – 15% [4 – 6]. Однако в работе [7] указывается на то, что если на грани формируются макроступени, то используемый в работах [4 – 6] пирометр с большой площадью пятна визирования может приводить к заметной ошибке при определении величины переохлаждения грани, не смотря на высокую точность экспериментальных данных. Это происходит из–за осреднения по площади грани перепада температуры имеющего место в случае наличия на грани макроступеней.

В настоящей работе рассматривается роль реальной морфологии межфазной поверхности и источники погрешностей при измерении переохлаждения в условиях макрограненения грани.

2. Краткое описание метода и установки для измерения переохлаждения

2.1 Аппаратура для измерения переохлаждения

Установка (рис.1) для измерения переохлаждения создана на базе установки для выращивания монокристаллов в условиях осевого теплового потока вблизи фронта кристаллизации (ОТФ – метод роста) [3]. Установка состоит из следующих основных частей: теплового узла, устройства для размещения исследуемого кристалличес-

кого образца и расплава, узла вытягивания кристалла, оптической схемы и компьютерной системы управления.

Тепловой узел (на рисунке не показан) обеспечивает нагрев исследуемого вещества на воздухе до температуры 1500 К и необходимое распределение температуры по оси и сечению системы расплав–кристалл.

Устройство для размещения исследуемого образца и расплава представляет собой платиновый контейнер и ОТФ–нагреватель. В верхней части контейнера между его стенками и корпусом ОТФ–нагревателя размещается загрузка. В нижней части устанавливается монокристаллический образец BGO диаметром 25 мм с плоскопараллельными полированными торцами. Верхний торец образца упирается в плоское дно корпуса ОТФ–нагревателя. Распределение температуры подбирается таким образом, чтобы слой расплава между дном ОТФ–нагревателя и монокристаллом составлял 1–3 мм. Это обеспечивает горизонтальность и плоскую форму межфазной границы, а также малую интенсивность естественной конвекции.

Рис. 1. Схема установки для измерения переохлаждения межфазной границы.

Нижний (холодный) торец образца выводится через отверстие в дне тигля. Через этот торец измеряется величина переохлаждения межфазной границы. Оптическая схема состоит из оптического пирометра ЛОП–72 и зеркала. Зеркало установлено внутри опорной трубки на фиксированном расстоянии от границы расплав–кристалл под углом 45° к оси. Чувствительность пирометра составляет ± 0.3 °С. Площадка визирования пирометра размером 8 мм в диаметре приходилась на центральную часть образца. Высота образца 50 мм. Более подробно схема установки описана в [1].

2.2. Способ измерения переохлаждения

В первом приближении интенсивность теплового излучения, выходящего из кристалла, определяется только интенсивностью излучения межфазной поверхности, а сигнал пирометра (U), определяется температурой межфазной поверхности [5]. Сигнал пирометра, соответствующий значению температуры межфазной поверхности в отсутствии роста кристалла U_m, т.е. температуре плавления, является репером. Реперному сигналу присваивается значение, равное температуре плавления. Затем начинается процесс роста с заданной скоростью и формирование переохлаждения на межфазной поверхности. Уровень сигнала U_i падает по сравнению с реперным сигналом. Разница между этими двумя сигналами $\Delta U = U_m - U_i$ и является величиной переохлаждения ΔT_i, установившегося для выбранной скорости роста. Таким образом, реализуются относительные измерения величины переохлаждения.

2.3. Метод определения скорости роста

Для получения зависимости переохлаждения от скорости роста необходимо знать величину скорости роста соответствующую измеряемому переохлаждению. Кристаллизация в настоящем исследовании велась путем охлаждения расплава с постоянным темпом Θ. Сначала образец плавится путем включения ОТФ–нагревателя на глубину h. Затем полученный расплав кристаллизуется путем охлаждения ОТФ–нагревателя с заданным темпом, Θ_1 = const. Величина переохлаждения фиксируется в момент времени, близкий к концу процесса кристаллизации. В этот момент толщина слоя расплава составляет величину порядка нескольких долей миллиметра, поэтому темп охлаждения расплава, равен Θ_1 фиксируемому термопарой T_1 (рис.1). После завершения цикла кристаллизации, образец снова плавится и снова кристаллизуется с новым темпом охлаждения Θ_2. В конце процесса кристаллизации фиксируется переохлаждение, соответствующее новому темпу охлаждения Θ_2.

Величина скорости роста определяется из выражения v =Θ /gradT, где gradT – градиент температуры в расплаве. Градиент температуры определяется после окончания измерения переохлаждения по известным температурам и толщине слоя расплава. Толщина слоя расплава определяется после быстрого затвердевания расплава путем измерения толщины закристаллизовавшегося слоя в твердом образце. Более подробно этот метод измерения зависимости переохлаждения от скорости роста описан в [4].

3. Обсуждение результатов

Исследования были выполнены при трех значениях Θ: 20, 30 и 40 К/час. Одинаковое начальное значение температур $T_1(0)$, $T_2(0)$, $T_3(0)$ обеспечивало одну и ту же начальную толщину слоя расплава h(0) = 4 мм для всех трех экспериментов. На рис. 2 показана зависимость переохлаждения от времени t. Видно, что ΔT растет при увеличении t. Это связано с увеличением скорости роста со временем. Скорость роста возрастает из–за приближения фронта кристаллизации к поверхности ОТФ–нагревателя и увеличении $\Theta_m(t)$. Видно также, что чем меньше Θ, тем дольше длится процесс формирования переохлаждения. Это обусловлено возрастанием времени кристаллизации при уменьшении Θ. Возрастание Θ ведет к возрастанию ΔT_{ex}, так как возрастает скорость роста.

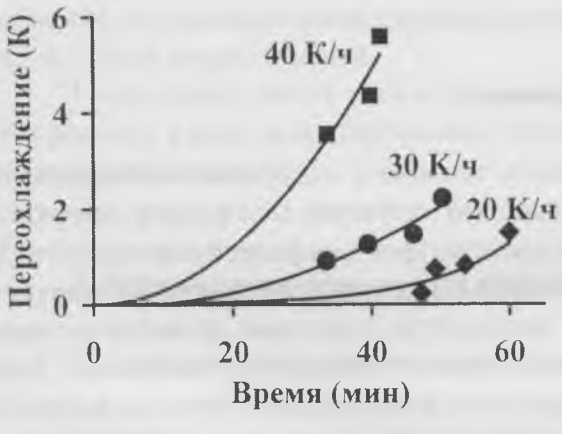


Рис. 2. Зависимость переохлаждения от времени в процессе охлаждения ОТФ-нагревателя с постоянным темпом.

На рис. 3 показана экспериментально полученная зависимость переохлаждения от скорости роста (кривая 1). Для ее построения из экспериментальных данных ΔT(t) (рис. 2) брались максимальные значения $\Delta T^n(t_c)$: 1.5, 2.21 и 5.57 K. Соответствующие им значения $V^n(t)$, рассчитанные из выражения v =Θ/gradT, были равны: 2.99, 4.48, 5.97 мм/час. Величина градиента температуры составляла 67 K/cm. Точность определения функциональной зависимости переохлаждения от скорости роста за-

висит от точности определения переохлаждения и точности определения скорости роста. Относительная погрешность определения абсолютного значения $V(t_e)$, $\delta V(t_e)=\delta(\Theta)+\delta(gradT_m)\approx 12\%$. Основной вклад в эту величину вносила погрешность определения градиента температуры, которая составляла ≈10%. Погрешность измерения ΔT_{ex} зависела только от чувствительности пирометра и величины переохлаждения. Она оценивается нами на уровне 30% для первой точки и 5% для последней точки кривой 2 на рис. 3.

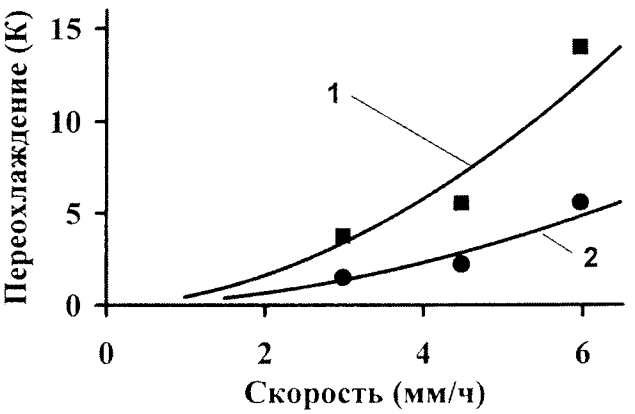


Рис. 3. Зависимость переохлаждения грани (211) $Bi_4Ge_3O_{12}$ от скорости роста.

Переохлаждение изменяется вдоль растущей грани, поэтому в эксперименте всегда измеряется среднее по области пятна визирования пирометра переохлаждение, ΔT_{av}. То есть $\Delta T_{ex} = \Delta T_{av}$. Именно зависимость этой величины представлена кривой 2 рис. 3. Отличие ΔT_{av} от максимального переохлаждения грани зависит от морфологии межфазной поверхности. Морфология межфазной границы на момент окончания эксперимента с $\Delta T(t_e) = 2.2$ K и $\Theta = 30$ K/час показана на рис. 4а. Она стала доступна для наблюдения после скола быстро закристаллизовавшейся части расплава. Видно, что межфазная граница представляет собой набор макроступеней разной площади и высоты.

Величина среднего переохлаждения зависит от размера и переохлаждения каждой макроступени, находящейся в площади пятна визирования: $\Delta T_{av} = \Sigma(S_i/S)\Delta T_i$, где S – площадь пятна визирования, S_i – площадь i ой ступени в пределах пятна визирования, ΔT_i – среднее переохлаждение i ой ступени. На рис. 4а и 4г представлено имевшее место в нашем эксперименте положение макроступеней относительно места положения пятна визирования.

Средняя величина переохлаждения макроступеней, которые своими краями касаются изотермы плавления, может быть оценена как $\Delta T_i = (b_i/2)gradT_m$. В области ступеней, где изотерма T_m не касается их краев, предполагается, что линия, соединяющая края ступеней, параллельна изотерме T_m. В этом случае средняя величина переохлаждения макроступени может быть оценена как $\Delta T_{i+1} = \Delta T + (b_i/2)gradT_m$, где ΔT – среднее переохлаждение грани. Расчеты величины ΔT по известным значениям S_i, S, b_i, ΔT_{av} показали, что $\Delta T = 5.6$ K.

Таким образом, отношение скорректированной величины ΔT к экспериментально измеренной величине переохлаждения ΔT_{ex} довольно значительно: $\Delta T/\Delta T_{ex} = 2.5$. Большая разница между ΔT_{ex} и ΔT вызвана тем, что велико отношение S_1/S (S_1 – площадь зоны фронта кристаллизации, где $\Delta T_1 = 0$). $S_1/S = 0.38$. Вклад же величин $(b_i/2)gradT_m$, обусловленных наличием макроступеней, был в этом эксперименте на порядок меньше. Если предположить, что в описываемых экспериментах изменение скорости роста не приводило к существенному изменению морфологии межфазной границы, то $\Delta T/\Delta T_{ex} = 2.5 = const = a$. И тогда $\Delta T(V) = a\times\Delta T_{ex}(V)$. Эта зависимость представлена кривой 1 на рис. 3.

Таким образом, наихудшие условия проведения эксперимента по определению переохлаждения описанным методом реализуются при наличии на межфазной границе в площади пятна визирования одновременно ограненных и не ограненных уча-

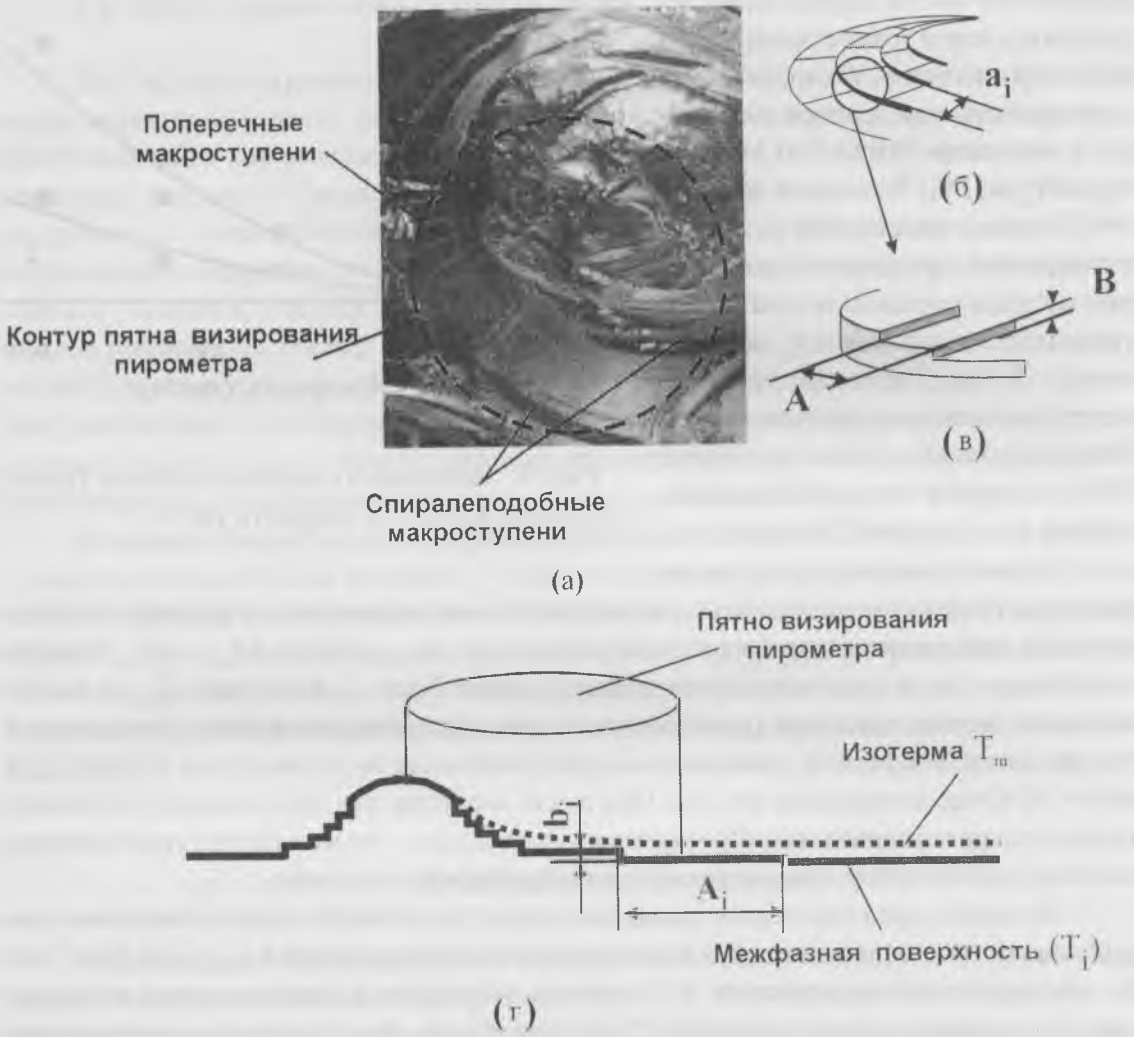


Рис. 4. Морфология межфазной поверхности при измерении переохлаждения.

стков. Не учет реальной морфологии межфазной поверхности в этом случае может привести к ошибке до 300 % и более. Величина ошибки зависит от площади неограненных участков межфазной границы, попадающих в область площади визирования пирометра. Результаты эксперимента будут сильно зависеть от местоположения пятна визирования пирометра на межфазной поверхности. Если межфазная поверхность огранена вся, а в площади пятна визирования она представляет собой набор макроступеней, то максимальная ошибка зависит от высоты макроступеней. В наших экспериментах размер макроступеней изменялся от 5 до 120 μm. В этом случае максимальная ошибка достигает около 30% при переохлаждении 3 K. При приближении ориентации изотермы к ориентации сингулярной плоскости и уменьшении высоты макроступеней ошибка, вызванная осреднением, будет уменьшаться. Например, для высоты макроступеней 5 μm ошибка осреднения составит не более 2 % при переохлаждении 2 K. В этих условиях допустимо применение пирометров с большим пятном визирования.

Однако необходимо иметь в виду, что переохлаждение зависит от координаты точки на грани не только потому, что на ней образовались макроступени. Зависимость переохлаждения от координаты точки на грани определяется также фундаментальными закономерностями межфазной кинетики. Поэтому для исследования та-

ких закономерностей все равно необходимо использование пирометров с маленьким диаметром пятна визирования. Поэтому возникает насущная необходимость разработки специализированных пирометров для проведения такого рода исследований.

Заключение

Полученные результаты показывают, что величина переохлаждения, формируемая на грани (211) при выращивании монокристалла BGO из чистого расплава (тройная перекристаллизация шихты) велика и составляет 10 –15 K. Такой величиной переохлаждения уже нельзя пренебречь при расчетах теплопереноса в процессе роста кристаллов. Исследования показали, что морфология межфазной поверхности существенно влияет на результат измерения, если используется пирометр с большим диаметром пятна визирования. Для того, чтобы получить точные данные о величине переохлаждения необходимо предотвратить образование макроступеней больших размеров. При измерении в условиях образования макроступеней на грани для получения точных данных необходимо использовать пирометр с диаметром пятна визирования менее 1 mm.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 97–03–32980).

Список литературы

1. *Голышев В.Д., Гоник М.А., Цветовский В.*Б.// ПТЭ. No. 5. 1998. p. 153–157.
2. *Golyshev V.D., Gonik M.A.* // High Temp.–High Pres. 1994. v.26. p.595–603.
3. *Golyshev V.D., Gonik M.A.* // Cryst. Prop. And Preparation. 1991. v.36 – 38. p. 623–630.
4. *Голышев В.Д., Гоник М.А., Цветовский В.Б., Васильев Я.В., Шлегель В.Н.* // Неорганические материалы, 1999, №6, стр. 715–719.
5. *Голышев В.Д., Гоник М.А., Цветовский В.Б.* Труды ВНИИСИМС. 1999. т. XV. с. 133–144.
6. *Васильев Я.В., Голышев В.Д., Гоник М.А., Колесникова Э.Н., Цветовский В.Б., Шлегель В.Н., Юферев В.С.* // ЖТФ. 1999 (Будет опубликовано).
7. *Голышев В.Д., Гоник М.А., Цветовский В.Б.* // Труды IV Международной конференции «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение», 18 – 22 октября 1999 года. Александров. 1999. Том 1. 632 с. с. 198 – 217.

Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья

УДК 548.5+546.289

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЖИМА ОТФ-КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА ПЕЧИ "КРАТЕР-ВМ"

В.Д. Голышев, М.А. Гоник, В.Б. Цветовский, В.Ю. Антропов, В.М. Бирюков, Е.В. Марков

Описываются результаты наземных исследований, выполненных в рамках подготовки к космическому эксперименту по изучению на борту станции «Мир» влияния реальной микрогравитации на перенос массы при росте кристаллов. Исследования показали, что разработанная конструкция кристаллизатора и методика проведения эксперимента позволят выполнить поставленные научные задачи.

1. Введение

Космические исследования показали, что при использовании традиционных методов роста кристаллов из расплава возникает заметная поперечная макронеоднородность в распределении примеси даже при микроускорениях порядка 10^{-7} g [1-3]. Неоднородность появляется из-за того, что слабые течения расплава, возникающие из-за микроускорений, достаточно велики и вызывают перенос примеси вдоль фронта кристаллизации. При изменении направления и величины инерционных сил эти течения меняются по направлению и интенсивности. В соответствии с изменением течения меняется распределение примеси вдоль фронта кристаллизации.

Качественные оценки показали, что степень макронеоднородности зависит от четырех параметров: коэффициента распределения k, коэффициента диффузии примеси D, скорости роста V и скорости течения расплава U вдоль фронта кристаллизации [1,2,4,5]. При неизменных физических свойствах объекта и постоянной скорости роста главным влияющим параметром является величина скорости течения вдоль фронта кристаллизации. Величина U зависит не только от вектора μg, но и от геометрии и размера зоны расплава, а также от характера поля температур и других условий. Большое количество не точно контролируемых параметров ведет к неопределенности поля скорости течения. Поэтому в настоящее время не существует количественной модели, связывающей переменный вектор μg, геометрию и размер зоны расплава с распределением примеси в выросшем кристалле.

В работах [6,7] был описан новый метод выращивания кристаллов в условиях одномерного теплового потока вблизи фронта кристаллизации (ОТФ метод). Особенностью ОТФ метода является наличие вынужденного течения. Вынужденное течение вызывается перетеканием расплава из зоны W1 в зону W вблизи фронта кристаллизации (рис. 1) в процессе вытягивания кристалла относительно неподвижного ОТФ-нагревателя. Это течение зависит только от геометрии зоны W и скорости роста: U = Vr/h, где r - радиус кристалла, а h - высота зоны расплава [8]. Видно, что вынужденное ОТФ - течение не зависит от тепловых условий выращивания и теплофизических свойств расплава. Поэтому его можно использовать как тестовое течение для определения связи между характером поля скорости течения расплава и полем концентрации примеси в выросшем кристалле при слабой интенсивности расплава.

В связи с этим секцией «Космическое материаловедение» Совета по Космосу

РАН было поддержано проведение на борту станции «Мир» работ по теме: «Исследование влияния возмущений на массоперенос при росте монокристаллов диэлектриков и полупроводников методом ОТФ». Исследование влияния вектора μg на возмущение вынужденного ОТФ–течения даст возможность создать количественную модель влияния реальной микрогравитации на захват и перенос примеси при слабом течении расплава.

Рис. 1. Схема ОТФ–метода выращивания кристаллов.

В настоящей работе описываются результаты наземных исследований при создании аппаратуры для проведения этих экспериментов. Целью выполненных работ была проверка работоспособности и особенностей функционирования комплекса "Кратер–ВМ" – ОТФ–кристаллизатор для обеспечения технологического процесса выращивания монокристаллов германия по методу ОТФ на борту станции «Мир».

2. Методика исследований и аппаратура

2.1. Краткое описание комплекса

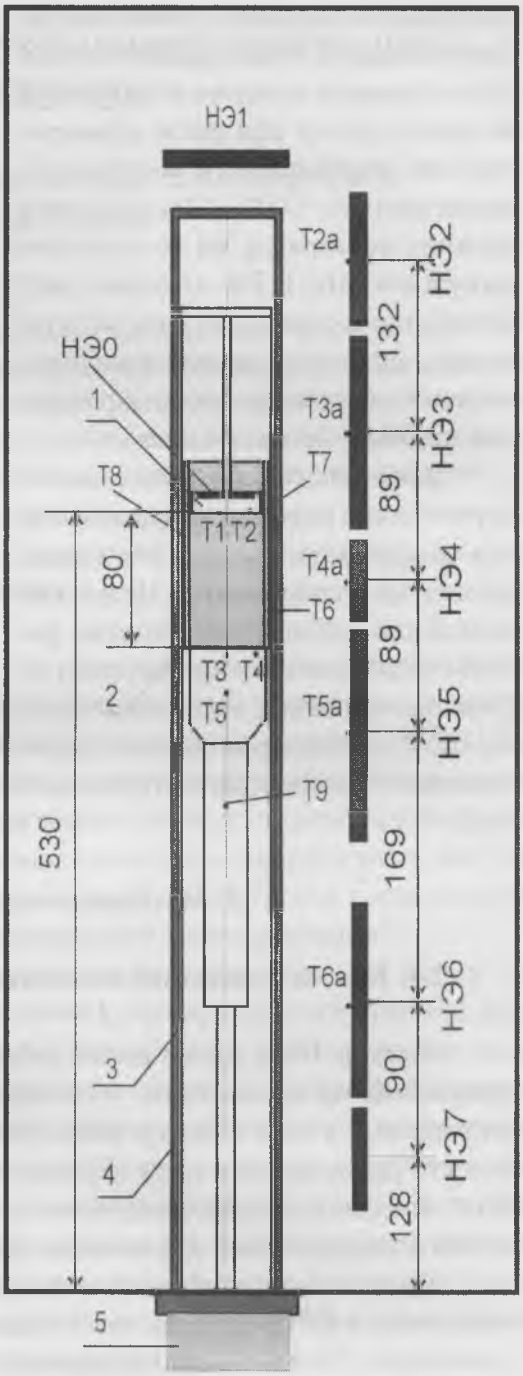
«Кратер–ВМ» представляет собой трубчатую печь с семью резистивными нагревательными элементами. ОТФ–кристаллизатор выполнен как сменный модуль, вставляемый в печь «Кратер–ВМ». Схематичное изображение ОТФ–кристаллизатора и его размещение в печи «Кратер–ВМ» приведено на рис. 2. Внутри защитного металлического кожуха сменного модуля находится герметичная кварцевая ампула, заполняемая аргоном с избыточным давлением 0,1–0,2 атмосферы.

Внутри кварцевой ампулы находится графитовый тигель с кристаллизуемым веществом и ОТФ–нагреватель, создающий осевой тепловой поток на фронте кристаллизации. Тигель имеет внутренний диаметр 46 мм и высоту 200 мм. Для перемещения тигля используется устройство перемещения, изготовленное на базе шагового двигателя.

ОТФ–кристаллизатор и тигель оснащены системой термопар, контролирующих температуру на границах объема кристалл–расплав. В настоящем исследовании использовались термопары марки ВАР–5/20. Термопары T_7 и T_8 скользят в пазах в стенке тигля при его перемещении и неподвижны относительно ОТФ–нагревателя. Термопары T_3, T_4, T_5, T_6, T_9 перемещаются вместе с тиглем. Для опроса термопар и расчета косвенных параметров, а также для представления информации в удобном для экспериментатора виде использовалась разработанная в ЦТИ "Термо" компьютерная система на базе платформы Wintel и аппаратуры КАМАК. Общая схема системы, собранной для проведения эксперимента, представлена на рис. 4.

Монокристаллы германия выращивались в направлении [111] со скоростью 10 мм/час. В качестве загрузки использовался поликристаллический Ge марки ГПЗ.

Рис. 2. Размещение ОТФ–кристаллизатора в печи «Кратер–ВМ». НЭ1–НЭ7–нагревательные элементы печи "Кратер–ВМ"; НЭ0–нагревательный элемент ОТФ–нагревателя; Т1–Т9–термопары, установленные в ОТФ–кристаллизаторе; Т2а–Т6а–термопары на нагревательных элементах печи "Кратер–ВМ"; *1– ОТФ–нагреватель; 2–тигель; 3–кварцевый стакан; 4–защитный кожух; 5–узел перемещения.*



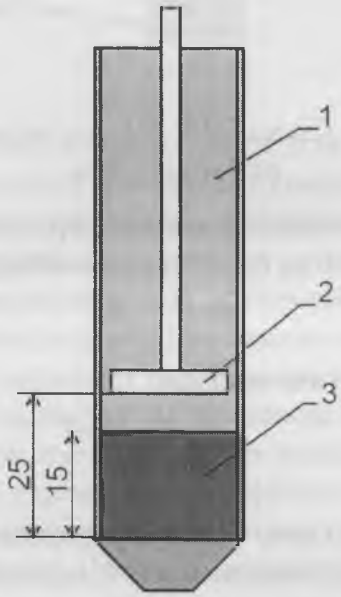


Рис. 3. Состояние системы перед кристаллизацией. *1–расплав; 2– ОТФ–нагреватель; 3– затравка.*

В качестве легирующей примеси использовалась Sb. Кристалл легировался до концентрации 10^{17}. Распределение концентрации в выросшем кристалле определялось по измерению распределения электросопротивления четырехзондовым методом.

2.2. Описание технологического процесса выращивания монокристаллов германия ОТФ–методом

Схема загрузки тигля компонентами следующая. На дне тигля размещается затравка в виде цилиндра высотой 20 мм. На затравку кладется таблетка лигатуры того же диаметра и высотой 3–4 мм. Концентрация допанта в лигатуре подбиралась из условия: $C_л = C_{кр}/k$, где $C_л$ – концентрация допанта в зоне расплава W (рис. 1); $C_{кр}$ –

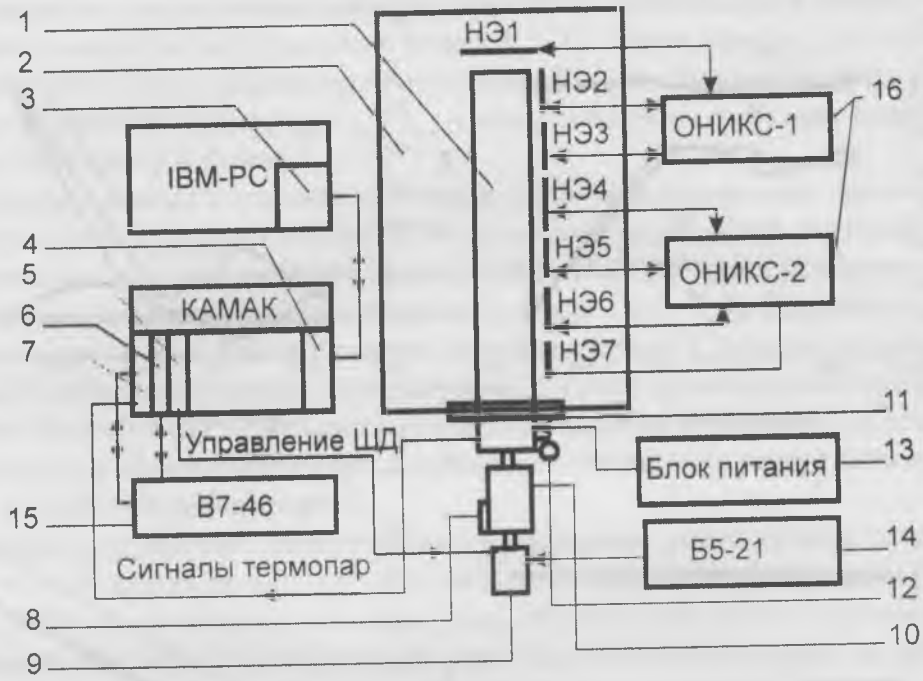


Рис. 4. Схема системы, собранной для проведения эксперимента. *1 – ОТФ–кристаллизатор; 2 – печь "Кратер–ВМ"; 3–плата сопряжения IBM и крейта КАМАК; 4 – контроллер крейта; 5 –модуль управления шаговым двигателем; 6 – модуль приборного интерфейса МПИ ; 7 –мультиплексор аналоговых сигналов; 8 –линейка для измерения перемещения; 9 – шаговый двигатель; 10 –узел перемещения; 11 –фланец крепления к печи; 12 –манометр; 13 – блок питания ОТФ–нагревателя, 14 –блок питания шагового двигателя; 15 – цифровой вольтметр; 16 – система автоматики печи "Кратер–ВМ".*

ожидаемая концентрация допанта в кристалле. Сверху таблетки устанавливается загрузка с концентрацией допанта, равной ожидаемой в кристалле. Дополнительное легирование зоны W с помощью таблетки позволяет получить необходимую концентрацию в кристалле с начала процесса. В исходном положении ОТФ–нагреватель находится над всей загрузкой.

Технологический процесс делится на две стадии: подготовительную и стадию кристаллизации. Подготовительная стадия включает в себя: разогрев кристаллизатора и плавление загрузки

При разогреве температура на термопарах T_1, T_2 (рис. 2) поднимается до значения около 960–965 ^{0}C, что обеспечивает появление слоя расплава под основным нагревателем.

Плавление загрузки осуществляется при перемещении тигля. Тигель поднимается вверх в горячую зону относительно неподвижного ОТФ–нагревателя. На рис. 3 показано начальное состояние системы перед кристаллизацией.

Стадия кристаллизации включает в себя: рост кристалла, отрыв основного нагревателя от расплава, охлаждение слитка.

Рост кристалла. В процессе вытягивания температуры T_1, T_2 поддерживаются постоянными; температуры T_3, T_4 понижаются с расчетным темпом, обеспечивающим постоянство толщины слоя расплава под основным нагревателем. На рис. 5 а, б тонкими двойными линиями показаны температурные режимы, которые необходимо обеспечить для роста кристалла Ge с постоянной скоростью.

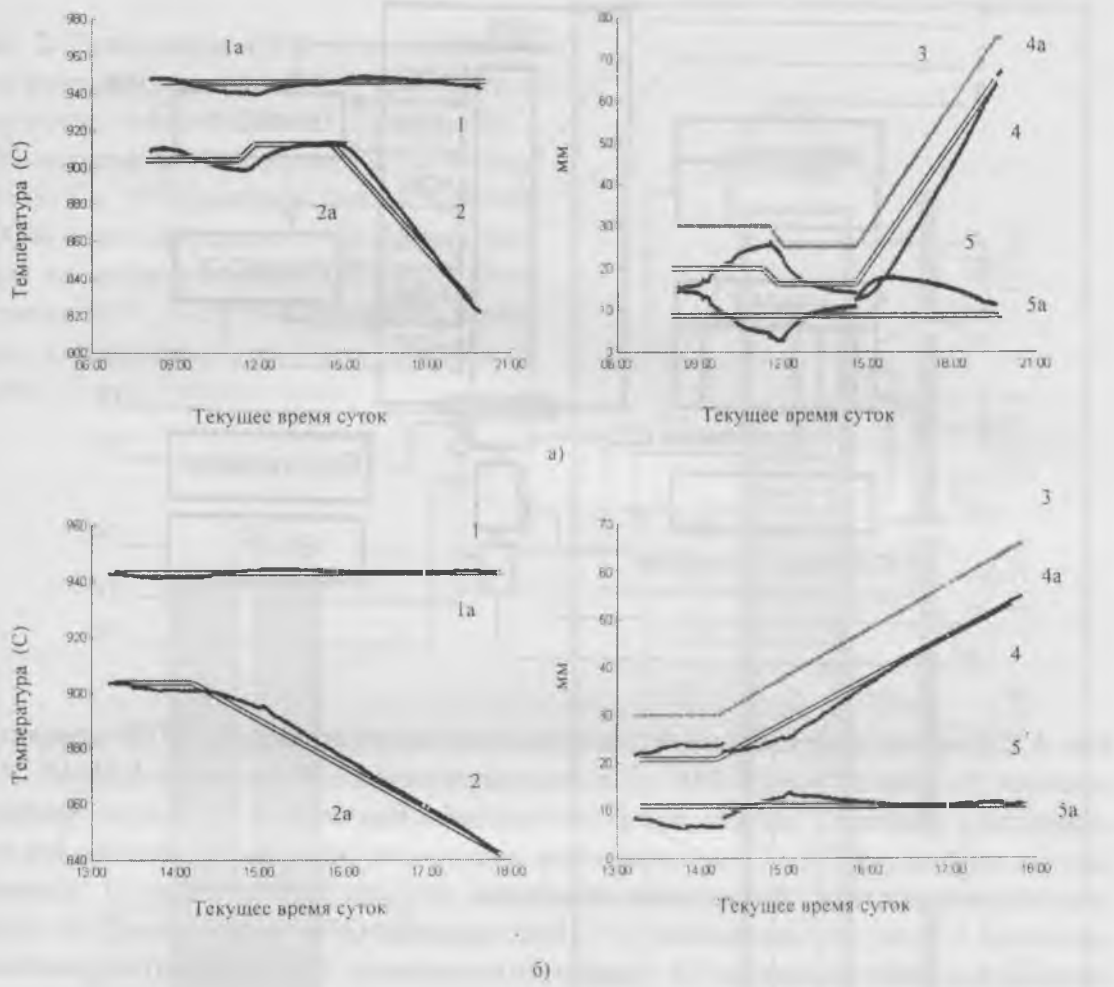


Рис. 5. Технологические режимы: а) во время этапов проплавления затравки и кристаллизации в первом экспериментальном цикле; б) во время этапа кристаллизации во втором экспериментальном цикле.

1 – температура на дне ОТФ–нагревателя; 1а – расчетный график изменения температуры на дне ОТФ–нагревателя; 2 – температура на дне тигля; 2а – расчетный график изменения температуры на дне тигля; 3 – расстояние между дном ОТФ–нагревателя и дном тигля; 4 – высота кристалла; 4а - заданный график изменения высоты кристалла; 5 – толщина слоя расплава под ОТФ–нагревателем; 5а - заданная толщина слоя расплава под ОТФ-нагревателем.

Отрыв основного нагревателя от расплава происходит, когда основной нагреватель начинает выходить из расплава. При этом происходит скачкообразное увеличение температур T_1, T_2.

Охлаждение слитка проводится при выключеном ОТФ–нагревателе с темпом 30–50 К/час до температуры 600–650 °С. Затем печь выключается.

2.3. Методика определения температурных режимов на нагревателях печи «Кратер–ВМ» для реализации циклограммы ОТФ–метода

Система автоматики печи «Кратер–ВМ» поддерживает заданный график изменения температуры на каждом нагревателе по показаниям термопар T_{2a} – T_{6a} (рис. 2), расположенным вблизи этих нагревателей. Напротив технологический ОТФ – про-

цесс основан на поддержании заданных временных зависимостей температуры на границах объема кристалл–расплав в точках $T_1 - T_8$. Таким образом, для реализации температурного ОТФ – режима на печи «Кратер–ВМ» необходимо выбрать такое изменение во времени температур $T_{2a} - T_{6a}$, чтобы реализовать требуемое изменение во времени температур в точках $T_1 - T_8$.

Первоначальные испытания и отладка ОТФ–кристаллизатора производились на действующей технологической ОТФ–установке, оснащенной тепловым узлом, имитирующим тепловой узел печи «Кратер–ВМ». На ОТФ–кристаллизаторе был реализован требуемый температурный режим в точках $T_1(t) - T_8(t)$. Одновременно фиксировались временные зависимости температуры в точках $T_{па}(t)$ на модельном тепловом узле. Соотношение между температурами $T_{па}(t)$ воспроизводилось на нагревателях печи «Кратер–ВМ». А абсолютные значения величин $T_{па}(t)$ в печи «Кратер–ВМ» определялись в процессе установки необходимого начального распределения температуры в ОТФ–кристаллизаторе.

Однако получаемый таким образом температурный режим отличается от требуемого, так как нельзя полностью повторить тепловые особенности реальной печи «Кратер–ВМ» на модельном тепловом узле. Поэтому для подбора значений $T_{па}(t)$, приводящих к искомой температурной зависимости, представленной на рис. 5 а, б тонкими двойными линиями, использовался расчетно–экспериментальный метод. С помощью системы «ОНИКС» (рис. 4) на нагревателях печи «Кратер–ВМ» поочередно скачком изменялась заданная температура. Изменения температуры на термопарах ОТФ–кристаллизатора фиксировались с помощью системы КАМАК. Таким способом находились передаточные коэффициенты K_{ij}, где i – номер нагревателя печи «Кратер–ВМ», j – номер термопары в ОТФ–кристаллизаторе, которые использовались для расчета значений $T_{па}(t)$. Для этого решалась система n линейных уравнений (1) (по числу активно работающих нагревателей) относительно искомых приращений температуры $\Delta T_{па}$ на нагревателях печи.

Например, при управлении температурами T_1, T_3 с помощью нагревателей НЭ3, НЭ4 решается система уравнений:

$$\begin{cases} \Delta T1 = K_{31} * \Delta T3a + K_{41} * \Delta T4a \\ \Delta T3 = K_{33} * \Delta T3a + K_{43} * \Delta T4a \end{cases} \qquad (1)$$

Здесь $\Delta T1$, $\Delta T3$ – требуемые приращения (в единицу времени) температур на термопарах в кристаллизаторе; $\Delta T3a$, $\Delta T4a$ – искомые приращения (в единицу времени) температур на нагревателях НЭ3, НЭ4 печи; K_{31}, K_{41}, K_{33}, K_{43} – соответствующие передаточные коэффициенты. Для ОТФ–режима $\Delta T1 = 0$, а $\Delta T3$ меняется со временем линейно.

3. Обсуждение результатов

Всего на комплексе ОТФ–кристаллизатор – «Кратер–ВМ» было проведено два цикла исследований. В обоих циклах использовались нагреватели НЭ2–НЭ6, а нагревательные элементы НЭ1, НЭ7 (рис. 2,4) были выключены. Первый цикл исследований был посвящен проведению экспериментов при включенном ОТФ–нагревателе. Во втором цикле кристаллизации ОТФ–нагреватель был выключен.

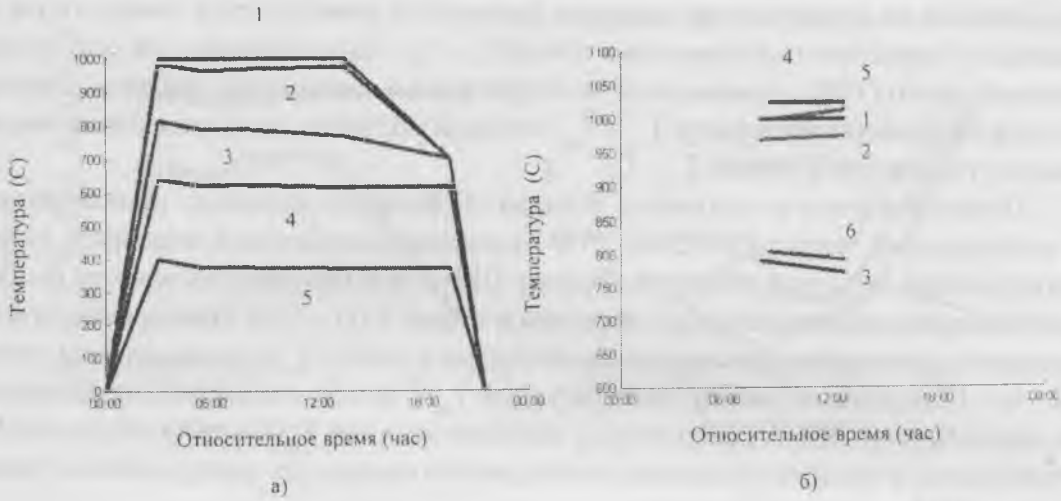


Рис. 6. Циклограммы изменения температур на нагревателях печи «Кратер–ВМ» для реализации ОТФ–цикла: а) при работе с включенным ОТФ–нагревателем *(1 – НЭ2, 2 – НЭ3, 3 – НЭ4, 4 – НЭ5, 5 – НЭ6)*; б) участки кристаллизации при работе с включенным ОТФ–нагревателем (*1 – НЭ2, 2 – НЭ3, 3 – НЭ*4) и при работе с выключенным ОТФ–нагревателем (*4 – НЭ2, 5 – НЭ3, 6 – НЭ4*).

3.1. Температурный режим ОТФ–кристаллизации и циклограмма печи «Кратер–ВМ»

На рис. 5 представлены данные изменения во времени температур $T_п(t)$ на кристаллизаторе в зависимости от распределения температуры на нагревателях $T_{па}(t)$: при использовании первого приближения значений $T_{па}(t)$ (рис. 5а) и после первой коррекции $T_{па}(t)$ по уравнениям (1) (рис. 5б). Видно, что уже после первой коррекции значений $T_{па}(t)$ (рис. 5б) практически реализуется режим кристаллизации $T_п(t)$ близкий к расчетному. Следует заметить, что из–за некоторого отличия бортовой и наземной печи может потребоваться корректировка режимов работы нагревателей космонавтом непосредственно на борту станции.

Циклограммы изменения температуры $T_{па}(t)$ на нагревателях печи «Кратер–ВМ», соответствующие представленным на рис. 5 температурным режимам ОТФ–кристаллизатора $T_п(t)$ приведены на рис. 6. Интересным представляется то, что для получения требуемого режима $T_п(t)$ необходимо в процессе кристаллизации увеличивать температуру на нагревателе НЭ3. Причем при кристаллизации с выключенным ОТФ нагревателем степень увеличения температуры $T_{3а}$ больше, чем при кристаллизации с включенным ОТФ нагревателем.

Следует также отметить, что работа при включенном ОТФ–нагревателе приводит к уменьшению уровня температуры на нагревателях печи «Кратер–ВМ» приблизительно на 3% по сравнению с кристаллизацией при выключенном ОТФ–нагревателе.

3.2. Особенности тепловых условий кристаллизации

Исследования показали, что печь «Кратер–ВМ» в комплекте с ОТФ–кристаллизатором обеспечивает в расплаве Ge максимальный осевой градиент температуры 5,5–6,5 К/см (нагреватель НЭ7 выключен, а нагреватели НЭ5, НЭ6 практически вык-

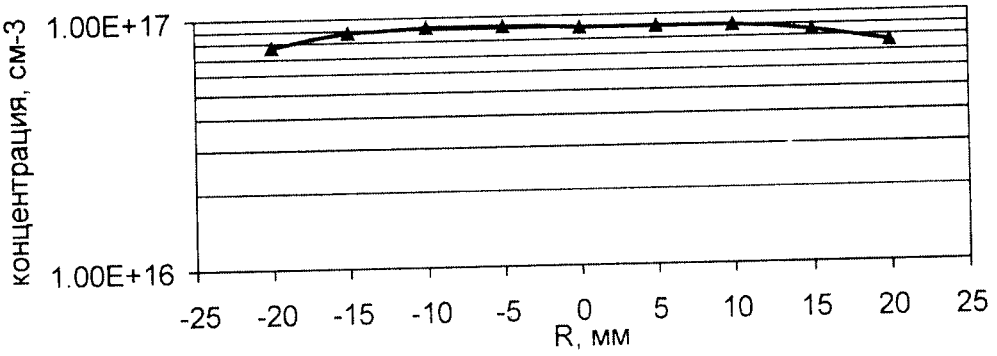


Рис. 7. Экспериментально измеренное поперечное распределение Sb для одного из поперечных сечений кристалла, полученного в наземном эксперименте.

лючены). Величина максимального градиента температуры слабо зависит от того включен или выключен ОТФ–нагреватель. Расчет кривизны фронта кристаллизации показал, что при температурном режиме, показанном на рис. 5 б, кривизна, определенная как $\Delta Z/D$ (ΔZ – разница между крайними точками фронта по высоте, D – диаметр тигля), изменяется в процессе кристаллизации в диапазоне: 0.06–0.09. Кривизна фронта кристаллизации также мало зависит от того включен или выключен ОТФ–нагреватель.

Эксперименты показали также, что на уровне разрешающей способности (0.1–0.2 градуса) использованной нами компьютерной системы внутри ОТФ–кристаллизатора отсутствуют колебания температуры, которые можно было бы связать с работой системы автоматики (система «ОНИКС») печи «Кратер–ВМ». Это позволяет утверждать, что печь «Кратер–ВМ» обеспечивает стабильность температуры не хуже, чем 0.1–0.2 К.

3.3. Возможность исключения подготовительной стадии

Подготовительная стадия является вспомогательной стадией, поэтому, с целью сокращения объема экспериментальных работ, проводимых на борту КС, целесообразно не проводить ее в условиях микрогравитации. Для этого необходимо подготовительную стадию (раздел 2.3) выполнить в наземных условиях, а затем охладить систему до комнатной температуры в состоянии показанном на рис. 3. В этом случае на борту КС после нагрева ОТФ–кристаллизатора до начальных значений $T_n(t)$ необходимо только выполнить стадию кристаллизации.

Проведенные эксперименты показали, что «вмораживание» ОТФ–нагревателя в слиток на расстоянии 30 мм от дна тигля путем охлаждения в градиенте до комнатной температуры и последующий его нагрев и плавление не приводят к поломке тигля или ОТФ–нагревателя и после разогрева системы позволяют вести процесс с прерванной точки.

3.4. Особенности массопереноса при наземной ОТФ – кристаллизации

Характер поперечного распределения легирующей примеси при росте кристаллов методом ОТФ зависит от характера течения расплава [9]. В наземных условиях

при больших толщинах слоя расплава h под ОТФ–нагревателем (рис. 1) характер течения определяется полем температур в расплаве [10]. При малых h интенсивность вынужденного течения превышает интенсивность естественной конвекции [11]. В этом случае характер распределения на земле в существенно меньшей степени зависит от поля температур, однако зависимость остается.

Для рассматриваемой геометрии ОТФ–кристаллизатора и распределения температуры, близкого к показанному на рис.5 , численные оценки показали, что при h = 1 cm на земле будет преобладать естественная конвекция, а в космосе вынужденная [11]. Причем в космосе для этих же тепловых условий микроускорения не будут влиять на массоперенос [12] при частотах больших 10^{-2} гц и величине меньше 10^{-3} g. Таким образом, эти условия обеспечат возможность исследования в космосе закономерностей стационарного и нестационарного массопереноса при росте кристаллов в условиях слабого вынужденного течения, возмущаемого микроускорениями.

На рис. 7 приведено экспериментально измеренное поперечное распределение Sb при проведении наземных экспериментов для режима кристаллизации близкого к приведенным на рис. 5. Среднеквадратичное отклонение составляет для представленного случая 0.7%.

Представленный на рис. 7 характер поперечного распределения типичен для естественной конвекции [9]. Исследования показали, что при изменении формы фронта концентрация примеси на оси кристалла возрастает. Однако это возрастание существенно меньше, чем то, которое наблюдается для вынужденного течения. Поэтому можно сделать вывод, что изменение формы фронта, имеющее место при реализации эксперимента с помощью комплекса «ОТФ–кристаллизатор – «Кратер–ВМ», не скажется на точности космического эксперимента.

4. Заключение

Разработана конструкция ОТФ–кристаллизатора для печи «Кратер–ВМ» и проверена его работоспособность. Согласно экспериментальным данным внутри ОТФ–кристаллизатора отсутствуют колебания температуры, которые можно было бы связать с работой системы автоматики печи «Кратер–ВМ». Это позволяет утверждать, что печь «Кратер–ВМ» обеспечивает стабильность температуры не хуже, чем 0.1 К. Установлено, что система автоматики печи «Кратер–ВМ» позволяет подобрать и реализовать циклограмму температурных режимов, необходимых для проведения ростового эксперимента по методу ОТФ. Подобраны необходимые циклограммы и экспериментально показана возможность реализации цикла кристаллизации методом ОТФ в печи «Кратер–ВМ» на борту КС. Проверена возможность “”вмораживания” ОТФ–нагревателя в расплав, что позволяет провести стадию проплавления загрузки в наземных условиях и таким образом упростить эксперимент и сократить время его проведения на борту КС. Показано, что предлагаемая схема эксперимента обеспечит в космосе определение связи между характером течения и характером поперечного распределения примеси.

Благодарности.

Работа выполнена в соответствии договором № 007 от 03.01.1997 с Международным центром полезных космических нагрузок (International Space Program Centre

of Russia Space Agency). Авторы выражают признательность сотрудникам ГИРЕДМЕТ к.т.н. О.М. Алимову и к.т.н. Л.В. Рябыкиной за выращивание затравок из германия, а также доктору Kyoichi Kinoshita (Space Utilization Research Center, Japan) за любезно предоставленные в их распоряжение высокотемпературные графитовые пружины, которые были использованы в конструкции ОТФ–кристаллизатора.

Список литературы

1. *Земсков В. С., Белокурова И.Н., Хавжу Д.М.* // Физика и химия обработки материалов. №6. 1985. с. 75–80.
2. *Белокурова И.Н., Земсков В. С., Хавжу Д.М.* // Физика и химия обработки материалов, №6. 1990. с. 71–75.
3. *Lehoczky S.L., Szofran F. R., Gillies D.G., Watring D.A.* Growth of solid solution single crystals // NASA Microgravity Material Science Conference, Huntsville, Alabama. June 10 –11. 1996. p.345 – 350.
4. *Ostrogorsky A G., Muller G.* // J. Crystal Growth 121 (1992) 587–598.
5. *Ostrogorsky A.G., Muller G.* // J. Crystal Growth, 128(1993) 207–212.
6. *Golyshev V.D., Gonik M.A.* // Hydromech. and heat/mass transfer in microgravity. Proc. of Int. Symp. Perm–Moscow, 1991. p. 489–494.
7. *Golyshev V.D., Gonik M.A.* // Proc. of the microgravity science and applications session. Inter. Aerospace congress. Moscow, August 16–17,1994. 1995. p. 167–171.
8. *Golyshev V.D., Gonik M.A. and Tsvetovsky V.B.* Experimental research of longitudinal segregation in growth by the AHP method of crystals doped with impurities with small value of the distribution coefficient // Proc. Joint Xth European and Vith Russian Symposium on Physical Sciences in Microgravity, 1997. II. 158–161.
9. *Burago N.G., Golyshev V.D., Gonik M.A., Polezhaev V.I., Tsvetovsky V.B.* // Proceedings of 3rd Inter. Confer. "Crystal: growth, properties, real structure, application", 20 – 24 October. 1997. Alexandrov. VNIISIMS. v. 1. p. 239 – 259.
10. *Fryazinov I.V., Golyshev V.D., Gonik M.A., Marchenko M.P., Tsvetovsky V.B.* Influence of temperature gradient on Ga distribution in Ge for AHP method // Proceedings of VNIISIMS. 1998. v. XV. p. 56–63.

Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья

НИИ "Научный центр"
г. Зеленоград

УДК 53.02; 531.111;539:12,14,16

РАЗВИТИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О ВРЕМЕНИ. ФУНКЦИИ φ(R), КОНСТАНТАХ СИЛОВЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ И МИКРООБЪЕКТАХ В АКСИОМАТИЧЕСКОЙ ФИЗИКЕ

К.П. Семенов

Рассмотрен новый «волновой» механизм движения во времени в системе неподвижных поляризованных центров масс, заряда, образующих четырехмерные мировые линии физической реальности прошлого, настоящего и будущего; установлен аналитический вид силовой функции φ(R) в микро– и мегамире; определены величины констант в четырех фундаментальных законах силовых взаимодействий этих центров и уточнены структуры вакуума, элементарных частиц и ядер.

В работе [1] была тезисно намечена новая физическая картина мира на базе единой аксиоматики естествознания. В дальнейшем она уточнялась, дополнялась, конкретизировалась [2, 3]. В предлагаемой работе процесс развития аксиоматической концепции физики в основы теорий конкретных физических объектов продолжен.

1. Время как «волновой» процесс распространения трехмерного среза настоящего в четырехмерной реальности прошлого и будущего

Результаты астрофизических опытов Козырева [4 – 6] впервые показали, что физические объекты движутся сразу в двух полярно–симметричных направлениях – от прошлого в будущее во времени и от будущего в прошлое в антивремени [1,2]. Эти ошеломляющие результаты, не нашедшие разумного объяснения, являются следствием аксиом полярной делимости внутренних неколичественных сущностей (символ 0) точек–центров – универсальных первичных строительных элементов любой, не только физической материи [2]: $0=(+0)\oplus(-0)$ и $0=(+\vec{a})\oplus(-\vec{a})$. Векторы $+\vec{a}=+\vec{V}_{+t}$ и $-\vec{a}=-\vec{V}_{-t}$ задают одинаковые для всех физических центров масс, заряда по величине и направлению (вдоль оси t, ортогональной пространству xyz или E^3 настоящего) постоянные скорости движения этого пространства во времени +t и в антивремени –t. В законах силовых взаимодействий центров масс и заряд 0=... ((4) – (7) в [2]) равномерно растущие независимые переменные +t и –t, отражающие абсолютные движения поляризованных центров со скоростями $+\vec{V}_{+t}$ и $-\vec{V}_{-t}$, синхронизируют все относительные движения этих центров в пространстве E^3 с трехмерными скоростями $+\vec{V}_3$ и $-\vec{V}_3$. Последние не постоянны по величине и направлению и не одинаковы в общем случае для разных центров, В пространстве xyzt или E^4 каждый поляризованный центр масс, заряда имеет полярно–симметричные четырехмерные скорости $+\vec{V}_4=(+\vec{V}_{+t})\oplus(+\vec{V}_3)$ и $-\vec{V}_4=(-\vec{V}_{-t})\oplus(-\vec{V}_3)$ являющиеся касательными в каждом поляризованном центре четырехмерных кривых – мировых линий центров. Эти неподвижные мировые линии представляют четырехмерную запись всей прошлой и будущей истории изменения трехмерной физической реальности, воспринимаемой нами и нашими приборами. Лишь поэтому возможны точные конкретные предсказа-

ния будущих событий ясновидящими – людьми с разблокированным четырехмерным восприятием реальности.

Ранее [1,2] мы полагали, что поляризованные центры движутся вдоль каждой мировой линии в каждом ее центре в противоположных направлениях. Однако при этом возникает парадокс движения их друг сквозь друга, а все парадоксы, непредставимые понятия недопустимы в аксиоматической физике. Решение этой проблемы подсказал факт существования в макромире двух принципиально разных видов движения: 1) движение с переносом массы, заряда вдоль траектории движения и 2) движение с переносом лишь энергии – возбуждение колебаний частиц среды относительно неподвижных центров, распространявшееся по эстафете в этой упругой среде с постоянной скоростью по прямой, если среда однородна и изотропна – волна. Волновой импульс переносит энергию, информацию в среде, не нарушая ее структуры. Если среда представляет дискретный набор атомов, молекул и центров их тепловых колебаний, то поляризованные центры мировых линий образуют непрерывный континуум и относительно этих центров никакие частицы не колеблются. Однако аналогия с распространением вдоль неподвижных мировых линий центров функционально–информационных «волн» времени и антивремени с постоянными скоростями $+\vec{V}_{+t}$ и $-\vec{V}_{-t}$ вполне уместна. В отличии от привычных нам волн эти «волны» переносят в срезе E^3 вечного настоящего пространства E^4 (где вся физическая реальность прошлого и будущего уже реализована в виде бесконечного множества не касающихся друг друга неподвижных четырехмерных мировых линий поляризованных центров) нефизические тела субъектов, имеющих физические тела и воспринимающих четырехмерную физическую реальность лишь в срезе E^3, т.е. как набор точек–центров пересечения им этих линий. Возможно, что субъектов, воспринимающих физическую реальность на «волне» антивремени, т.е. в обратном порядке – от смерти физического тела к его рождению в природе не существует («волна» антивремени бежит вхолостую).

Возникает законный вопрос – зачем создавать иллюзию изменения во времени в E^3 неизменной в E^4 физической реальности, жестко привязывая органы чувств и сознание субъектов к E^3? Дело в том, что только жестко заданная, не пластичная физическая реальность создает нужные каждому субъекту индивидуально препятствия, трудности, необходимые для развития его творческих, созидательных способностей.

2. Аналитический вид функции φ(R) в микро– и мегамире и значения констант в законах взаимодействий масс и зарядов

Четыре фундаментальных закона силовых взаимодействий центров масс и зарядов [2] объединяет одна безразмерная функция φ(R) зависимости силы от расстояния R. Будучи знакопеременной, ловушечной в микро– и мегамире, она формирует иерархии микро– и мегаобъектов, Ряд ее точек R_n^{φ}, где $\varphi(R_n^{\varphi}) = 0$ и силы парных взаимодействий центров $\vec{F}(R_n^{\varphi}) = 0$ и $R_{\max}^{\pm\varphi_n} = 0$ (вершины максимумов $\pm\varphi_n$) оцениваются из имеющихся экспериментальных данных с хорошей точностью: $R_2^{\varphi} \cong 0.8 \cdot 10^{-15}$ м (радиус протона p^+ [7]), $R_{\max}^{-\varphi_3} \cong 6 \cdot 10^{-15}$м (радиус протонного ядра Fe^{56} [8]), $R_5^{\varphi} \cong 0.35$Å (из длины молекулы H_2^+ или $p^+ - e^- - p^+$ [9]), $R_6^{\varphi} \cong 5$Å (расстояния между крайними ионами в цепочках $Si^+ - O^- - Si^+ - O^- - Si^+$ и $O^- - Si^+ - O^- - Si^+ - O^-$ в кристаллических и стеклообразной структурах SiO_2 [10]). Базируясь на них, мы постепенно приближаемся к истинной функции φ(R) микромира. Эта универсальная

функция несомненно пронизана закономерностями. Одну из них мы установили – ширина максимумов $\pm\varphi_n$ с ростом их номера n закономерно уменьшается относительно безразмерной линейной оси X (рис. 1). Все максимумы, кроме $+\varphi_8$, симметричны относительно этой оси, жестко связанной с логарифмической lgR и асимметричны для линейной оси расстояний R.

В системе СИ закон электростатики Кулона в вакууме имеет вид:

$$F_K^{\varphi} = (4\pi \cdot \varepsilon_0)^{-1} \cdot q_1 \cdot q_2 \cdot R_{12}^{-2}. \qquad (1)$$

Представив в нем функцию R_{12}^{-2} в безразмерном виде $\varphi_K(R_{12}) = (R_{12}/R_0)^{-2}$, где $R_0^2=(4\pi\cdot\varepsilon_0)^{-1}\cdot 1$ ф·м = $0.8989\cdot10^{10}$ м^2, имеем $F_K^q = G_q \cdot q_1 \cdot q_2 \cdot \varphi_K(R_{12})$, где константа G_q=1 Н·Кл$^{-2}$. На расстоянии R_{12}=1 м величина φ_K=8,987·10^9. Обобщенный на микро– и мегамир закон (1), справедливый лишь в макромире, имеет очень простой вид (рис. 1). Используя его, оценим высоту максимума $+\varphi_6$. В атоме H^1 p^+ и e^- колеблются в парных ловушках R_5^{φ}. В основном состоянии атома e^- имеет амплитуду максимального удаления от протона ~ $R_{max}^{+\varphi_6}$. Правый склон максимума $+\varphi_6$ уменьшается с ростом R как R^{-2}. Поэтому для возбужденных состояний атома H^1 – уровни энергии (работ отрыва) электрона имеют зависимость R^{-2} [11]. Отрыв электрона, начиная с момента максимального удаления его от протона, требует совершения работы против сил их притяжения максимумом $+\varphi_6$

$$A = \int_{R_{max}^{+\varphi_6}}^{R_6^{\varphi}} q_{e^-}^2 \cdot +\varphi_6(R)dR = 13{,}6эв \cdot 1{,}6\cdot10^{-19}\,Дж/эВ.$$

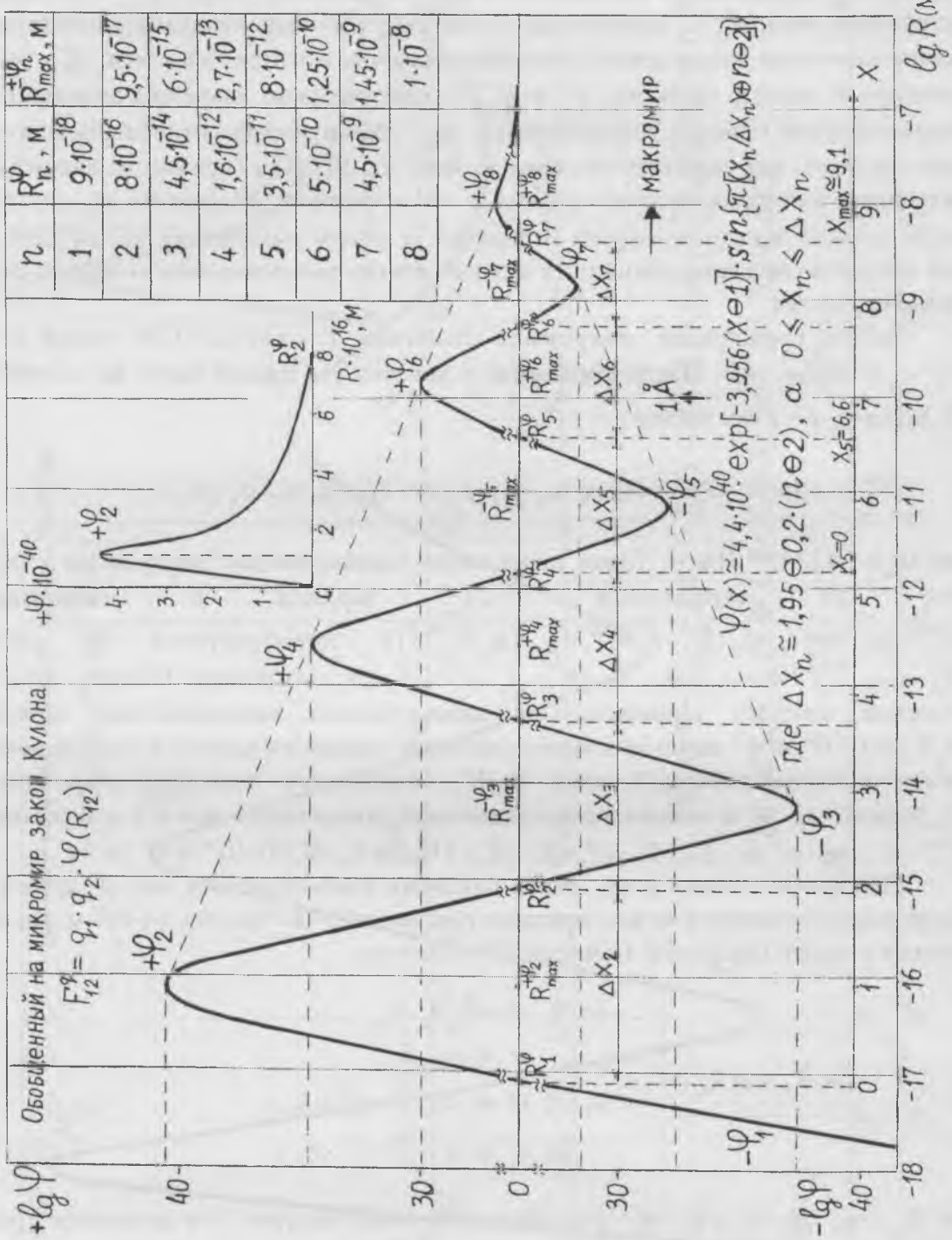
Зная вид этого максимума в линейном масштабе расстояний, несложно оценить величину $+\varphi_{6\,max} = 9{,}11\cdot10^{29} = 10^{20}\cdot\varphi_K$(I м).

Электрон и позитрон в составе частицы вакуума колеблются в парных ловушках R_1^{φ}. Предположив, что в момент максимального удаления их друг от друга длина диполя $e^- - e^+$ составляет ~ $R_{max}^{+\varphi_2}$, можно аналогичным образом через известную работу отрыва их из этих ловушек [15]

$$A = \int_{R_{max}^{+\varphi_2}}^{R_2^{\varphi}} q_{e^-}^2 \cdot +\varphi_2(R)dR = 1{,}022\cdot10^6 эв \cdot 1{,}6\cdot10^{-19}\,Дж/эВ$$

оценить величину $+\varphi_{2\,max}\cong4{,}4\cdot10^{40}$. Предположив, что величины максимумов убывают с ростом $R_{max}^{\pm\varphi_n}$ по экспоненциальному закону $+\varphi_{n\,max}=+\varphi_{2\,max}\cdot\exp[-k\cdot(X\ominus1)]$, можно оценить коэффициент $k\cong3{,}956$. Учитывая симметрию максимумов $\pm\varphi$ в логарифмическом масштабе расстояний lgR и линейном X, представим функцию $\varphi(x)$ как синусоидальную с закономерно изменяющимся полупериодом, амплитудные значения которой модулированы экспонентой. В первом приближении аналитическое выражение для функции $\varphi(x)$ в микромире имеет вид (рис. 1). Функция $\varphi(x)$ состоит из двух самых распространенных в описаниях природных процессов функций – экспоненциальной и синусоидальной.

Экспериментальные данные астрофизики [12,13] о размерах мегаобъектов и расстояниях между ними позволяют существенно уточнить вид функции $\varphi(R)$ мега-



n	R_n^{φ}, м	$R_{max}^{\pm\varphi_n}$, м
1	$9 \cdot 10^{-18}$	
2	$8 \cdot 10^{-16}$	$9{,}5 \cdot 10^{-17}$
3	$4{,}5 \cdot 10^{-14}$	$6 \cdot 10^{-15}$
4	$1{,}6 \cdot 10^{-12}$	$2{,}7 \cdot 10^{-13}$
5	$3{,}5 \cdot 10^{-11}$	$8 \cdot 10^{-12}$
6	$5 \cdot 10^{-10}$	$1{,}25 \cdot 10^{-10}$
7	$4{,}5 \cdot 10^{-9}$	$1{,}45 \cdot 10^{-9}$
8		$1 \cdot 10^{-8}$

Рис. 1. Безразмерная знакопеременная функция φ(R) единой зависимости всех сил от расстояния в микромире. Приближенное аналитическое выражение ее φ(X) дано для линейной безразмерной шкалы X, жестко связанной с логарифмической шкалой *lg*R.

мира и дать ее приближенное аналитическое выражение (рис. 2). Расстояние R_8^{φ} ограничивает радиусы планетных систем звезд; R_9^{φ} формирует двойные, тройные и т.д. звезды; R_{10}^{φ} ограничивает максимальное расстояние между ними; R_{11}^{φ} – сближение одиночных звезд; $R_{\max}^{+\varphi_{12}}$ – диаметр ядра Галактики; R_{12}^{φ} – максимальный диаметр шарового скопления звезд и диаметр звездного сфероида в центре Галактики; R_{13}^{φ} – максимальный диаметр галактик; R_{14}^{φ} и $R_{\max}^{-\varphi_{15}}$ – максимальные диаметры скоплений и сверхскоплений галактик соответственно; R_{15}^{φ} – диаметр сферы, относительно которой пульсирует шар сверхтекучей сверхплотной (~$2{,}5\cdot10^{15}$ кГ/м$^{-3}$ при расстоянии между соседними частицами вакуума – парами $e^- - e^+$ в ловушках R_1^{φ}, равном $R_2^{\varphi} \cong 89 \cdot R_1^{\varphi}$) водоподобной жидкости вакуума Вселенной, и начало выполнения закона Хаббла для красного смещения линий оптического спектра разбегающихся от центра Вселенной галактик.

Закон гравитации макромира Ньютона в системе СИ имеет вид $F_H^m = -G \cdot m_1 \cdot m_2 \cdot R_{12}^{-2}$. После умножения и деления его правой части на величину $R_0^2 = (4\pi \cdot \varepsilon_0)^{-1} \cdot I$ Ф·м имеем:

$$F_H^m = -(4\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot G / I\ \Phi\cdot м) \cdot m_1 \cdot m_2 \cdot \varphi_K(R_{12}) = -G_m \cdot m_1 \cdot m_2 \cdot \varphi_K(R_{12}),$$

где $G_m \cong 7{,}422\cdot10^{21}$ Н·кг$^{-2}$. Точно также закон взаимодействия движущихся в вакууме со скоростями $\vec{V}_1$ и $\vec{V}_2$ зарядов в макромире $\vec{F}_{12}^{q} = (\mu_0 / 4\pi) \cdot q_1 \cdot q_2 \cdot R_{12}^{-2} \cdot \vec{V}_2 \times (\vec{V}_1 \times \vec{R}_{12} / R_{12})$ [1] преобразуется в закон $\vec{F}_{12}^{q} = (\mu_0 \cdot \varepsilon_0 / I\ \Phi\cdot м) \cdot q_1 \cdot q_2 \cdot \varphi_K(R_{12}) \cdot \vec{V}_2 \times (\vec{V}_1 \times \vec{R}_{12} / R_{12})$ макромира. Полагая, что отношение констант статического и динамического взаимодействий зарядов $G_q/K_q \cong 9{,}0\cdot10^{16}$ м^2·с$^{-2}$ равно отношению констант гравистатического и гравидинамического взаимодействий масс G_m/K_m, определим величину константы $K_m = 4\pi \cdot G \cdot \varepsilon_0^2 \cdot \mu_0$ в законе гравидинамики движущихся масс в макромире $\vec{F}_{12}^{m} = K_m \cdot m_1 \cdot m_2 \cdot \varphi_K(R_{12}) \cdot \vec{V}_2 \times (\vec{V}_1 \times \vec{R}_{12} / R_{12})$ [1], где $K_m \cong 8{,}247\cdot10^{38}$ Н·кГ$^{-2}$·м$^{-2}$·с^2.

Два закона статики и два закона динамики взаимодействия масс и зарядов в макромире обобщаются на весь диапазон расстояний $3\cdot10^{-19}$ м $\le R_{12} \le 3\cdot10^{26}$ м, реализуемых в нашей Вселенной в системе СИ в вакууме

$$\vec{F}_{12} = \varphi(R_{12}) \cdot \begin{cases} -4\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot G \cdot m_1 \cdot m_2 \cdot \vec{n}_{12}, & (2) \\ q_1 \cdot q_2 \cdot \vec{n}_{12}, & (3) \\ 4\pi \cdot \mu_0 \cdot \varepsilon_0^2 \cdot G \cdot m_1 \cdot m_2 \cdot \vec{V}_2 \times (\vec{V}_1 \times \vec{n}_{12}), & (4) \\ \mu_0 \cdot \varepsilon_0^2 \cdot q_1 \cdot q_2 \cdot \vec{V}_2 \times (\vec{V}_1 \times \vec{n}_{12}), & (5) \end{cases}$$

где $\vec{F}_{12} = m_2 \cdot \ddot{\vec{R}}_2$, $\vec{n}_{12} = \vec{R}_{12} / R_{12}$, а функция φ(R) имеет вид (рис. 1) в микромире, (рис. 2) в мегамире и $\varphi(R) = \varphi_K(R)$ макромире.

3. Структуры элементарных частиц и ядер

Импульс возбуждения в среде вакуума поперечных колебаний растяжения–сжатия диполей $e^- - e^+$, распространяющийся со скоростью С – γ–квант, формируемый максимумом φ_3, т.е. имеющий длину ~ R_3^{φ}, сталкиваясь с полой сферой в этой сверхплотной сверхтекучей среде с радиусом $R_{\max}^{+\varphi_4} \cong 337 \cdot R_2^{\varphi}$, где R_2^{φ} – расстояние между

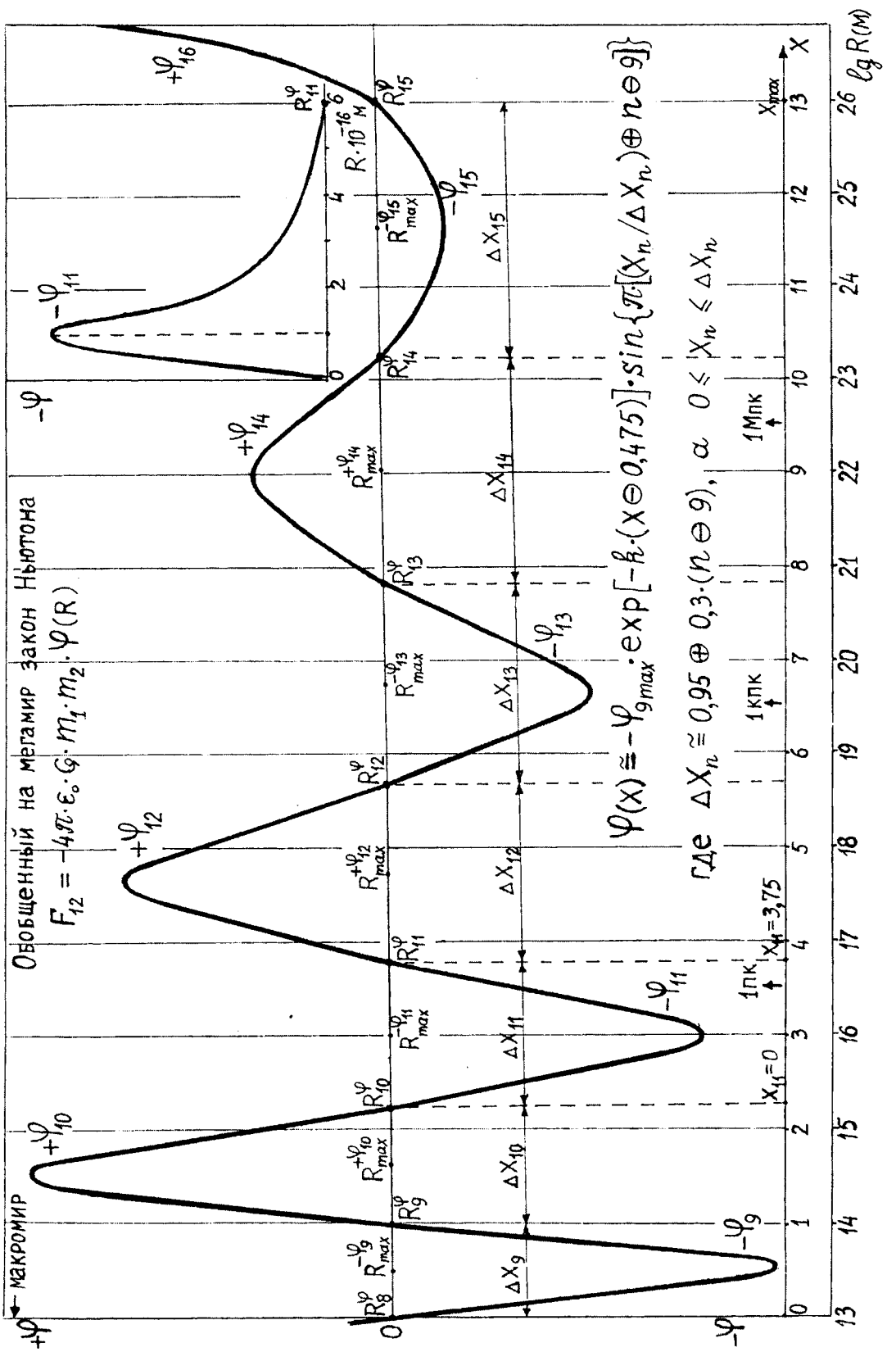


Рис. 2. Безразмерная знакопеременная функция $\varphi(R)$ единой зависимости всех сил от расстояния в мегамире. В приближенном аналитическом выражении ее $\varphi(X)$ для линейной безразмерной шкалы X, связанной со шкалой lgR, численные значения $\varphi_{9\,max}$ и k пока не оценены.

частицами вакуума, вокруг тяжелого ядра атома, за время $\tau_\gamma \cong R_3^\varphi / C \cong 1{,}5 \cdot 10^{-22}$ с перекачивает энергию Eγ в работу растяжения диполей до длины R_2^φ, т.е. освобождения e^- и e^+ из ловушек R_1^φ. При $E\gamma_{min}$=1,022МэВ = $2m_{e^-} \cdot c^2$ освобождается одна пара e^- и e^+ и принятая ныне формула определения масс частицы и античастицы

$$m = (E\gamma_{min}/1{,}022\ \text{МэВ}) \cdot m_{e^-} \qquad (6)$$

точна. Однако при $E_{\gamma\ min} >> 1{,}022$ МэВ за время τ_γ до длин R_2^φ практически одновременно растягивается рядом много диполей e^+–e^- и их взаимодействие делает среднюю энергию освобождения e^- и e^+ не равной 1,022 МэВ, а формулу (6) весьма приближенной. Первые освобожденные e_0^+ и e_0^- притягивают в вершинах тетраэдра $4e_1^-$ и $4e_1^+$ соответственно. К ним притягиваются по 4 e_1^+ и e_1^-, образуя диполи e^-–e^+ в вершинах тетраэдров на 1–х сферах с радиусами $\sim R_{max}^{+\varphi_2}$. На 2–й сфере вокруг e_0^+ захватывается тетраэдр $4(e_2^- - e_2^+)$, на 3–й – икосаэдр $12(e_3^- - e_3^+)$, на 4–й –додекаэдр $20(e_4^- - e_4^+)$, на 5–й и 6–й – гексадодекаэдры $32(e^- - e^+)$, завершая образование структуры мюона μ_0 с массой $209 \cdot m_{e^-}$, на $2{,}2 \cdot m_{e^-}$ больше оцениваемой по формуле (6) при $E_{\gamma min}^{\mu+}$ = 211,32 МэВ [13]. Заполнение 7–й сферы гексадодекаэдром $32(e_7^- - e_7^+)$ дает структуру пиона π^+ с массой $273 \cdot m_{e^-}$, практически равной оценке (6) при $E_{\gamma min}^{\pi+}$ =279,14 МэВ. На 8–й и 9–й сферах располагаются по 92 диполя в вершинах гранецентрованных C_{60}, а на 10–й сфере – 162 диполя в вершинах дважды реброцентрованного икосаэдра, образуя структуру каона K^+ с массой $965 \cdot m_{e^-}$, на $1 \cdot m_e$ меньше оценки (6) при $E_{\gamma min}^{K+}$ = 987,34 МэВ. Сферы 11 и 12 заполняют 436 диполей, образовав структуру $e_0^+ \oplus 918(e^- - e^+)$ протона с радиусом $R_2^\varphi = r_{p^+} \cong 8 \cdot 10^{-16}$ м и точной массой $1837 \cdot m_{e^-}$, на $0{,}85 \cdot m_{e^-}$ большей оценки (6) при $E_{\gamma min}^{p^+}$=1876,56 МэВ. При $E_{\gamma min}^{n^0}$=1879,15 МэВ к внешнему диполю протона притягивается электрон e_B^- в растянутой до длины $R \geq R_{max}^{+\varphi_2}$ цепочке $e_{12}^- - e_{12}^+ - e_B^-$ и образуется нейтрон с точной массой $1838 \cdot m_{e^-}$. Отталкивание e_B^- центральным e_0^+ в сфере действия максимума $-\varphi_3$ вызывает постепенный рост амплитуды колебания e_B^-, достигающей через 898 с [7] величины R_2^φ, и e_B^- ускоряется от протона, возбуждая перед собой продольный волновой импульс антинейтрино в среде вакуума [2].

Дальнейший рост $E_{\gamma\ min}$ ведет к заполнению диполями $e^- - e^+$ сфер с радиусами $R > R_2^\varphi$, электроны которых отталкиваются позитроном e_0^+, тогда как соседние диполи внутренней сферы притягивают их. Противодействие этих сил дестабилизирует данные сферы, объясняя малые времена жизни частиц тяжелее протона [13]. Конечными продуктами распада нестабильных частиц (через промежуточные переходы в более долгоживущие частицы меньших радиусов и масс) являются: для заряженных частиц e_0^+ и e_0^- (частицы легче p^+) или p^+ и p^- (частицы тяжелее p^+), а также e_B^- и e_B^+ для нейтральных частиц. Диполи $e^- - e^+$ распавшихся сфер растворяются в жидкой сверхтекучей среде вакуума, возбуждая в ней своей избыточной энергией волновые импульсы нейтрино и антинейтрино.

На формирование структур ядер атомов в основном влияют: 1) стремление протонов захватиться в парные p^+ –p^+ ловушки $2{,}5 \cdot R_2^\varphi \cong 2 \cdot 10^{-15}$ м; 2) быстрый рост силы притяжения протонов до расстояния $R_{max}^{-\varphi_3} \cong 6 \cdot 10^{-15}$ м – радиуса протонного ядра Fe^{56} и медленного убывания ее с дальнейшим увеличением расстояния; 3) стремление ядерных электронов захватиться в ловушки R_3^φ относительно протонного ядра и взаимное

отталкивание их, вызывающее рост радиуса электронной сферы $R_{эл} > R_3^{\varphi}$; 4) отталкивание большим зарядом ядра $Z = N_{p^+} \ominus N_{e^-}$ сильно растянутых диполей $e^- - e^+$ частиц вакуума до сферы с радиусом $R_{max}^{+\varphi_4}$. Массивные ядра имеют три компоненты: несколько сфер протонов центрального протонного ядра, сфера ядерных электронов и граница полой сферы в жидкой сверхплотной среде вакуума.

Простейшее составное ядро дейтрон H_1^2 представляет динамичный равнобедренный треугольник $2p^+ - e^-$ с одинаковыми сторонами R_3^{φ}. Когда протоны максимально удаляются друг от друга, e^- максимально сближается с ними, отталкивая их до расстояния $\sim 5 \cdot 10^{-15}$ м друг от друга. При сближении двух дейтронов их протоны захватываются в ловушки $2{,}5 \cdot R_2^{\varphi}$ в вершинах тетраэдра $4p^+$, заполняя 1–ю протонную сферу, а два e^- колеблются вдоль оси, проходящей через центры противоположных ребер тетраэдра на расстоянии $R_{e^- - e^-} \geq 2 \cdot R_3^{\varphi}$. Так образуется ядро He_2^4. Полагая, что максимумы распространенности ядер He_2^4, O_8^{16}, Si_{14}^{28}, Ca_{20}^{40} и Fe_{30}^{56} [14] соответствуют полностью заполненным сферам протонов с 1–й по 5–ю, мы смоделировали распределение протонов на них с учетом требований: 1) длины p^+–p^+ связей $2{,}5 \cdot R_2$, 2) минимально возможного радиуса сферы и 3) четного числа вершин симметричного протонного многогранника. На 2–й сфере захватываются 12 протонов в вершинах усеченного тетраэдра (O_8^{16}). Над центрами его 4–х шестиугольных граней находятся 4 треугольника $3\,p_3^+$ на 3–й сфере (O_8^{16}). Над 6–ю ребрами тетраэдра $4(3\,p_3^+)$ лежат по 2 протона на 4–й сфере (Ca_{20}^{40}). Над центрами 4–х треугольников $3\,p_3^+$ и 12–ти треугольников $2\,p_2^+ - p_3^+$ расположены 16 протонов 5–й сферы (Fe_{30}^{56}). Центры колебаний ядерных электронов находятся в вершинах: куба (O_8^{16}), гранецентрованного октаэдра (Si_{14}^{28}), додекаэдра (Ca_{20}^{40}) и икосододекаэдра (Fe_{30}^{56}).

Понимание механизмов распада ядер существенно облегчается, если данные таблицы групп изотопов [13] трансформировать в таблицу групп изопротонов с одинаковыми числами N_{p^+} (протонными ядрами), но разными N_{e^-} в группах. Львиная доля всех процессов (β^-, β^+– распада и захвата электронов) в новой классификации оставляют ядра в группах, затрагивая лишь электронную и вакуумную сферы их. Избыток у ядра электронов по сравнению с числом $N_{e^- cm}$ ближайшего стабильного ядра группы заметно увеличивает радиус сферы электронов и амплитуды R_{max}^{yo} удаления их от центра ядра. Электрон, для которого $R_{max}^{yo} > R_4^{\varphi} \ominus K_{эл}$, ускоряется в сфере действия максимума $-\varphi_5$ от заряда протонного ядра (β^-–распад). Ядро продолжает излучать электроны, пока амплитуда R_{max}^{yo} не станет заметно меньше величины $R_4^{\varphi} \ominus R_{эл}$.

При недостатке у ядра электронов по сравнению с числом $N_{e^- cm}$ оно захватывает либо атомный e^-, преодолевший барьер максимума $-\varphi_5$ и ускоренный к ядру максимумом $+\varphi_4$, либо e^- сильно растянутого диполя $e^- - e^+$ вакуумной сферы. Кинетическая энергия этих электронов перекачивается в энергию возбуждения γ–кванта, а освободившийся e^+ диполя ускоряется от ядра (β^+–распад), возбуждая в вакууме волновой импульс нейтрино. Ядра с нечетными N_{p^+} и N_{e^-} и экстремально большими отношениями (N_{p^+}/N_{e^-}) в диапазонах групп N_{p^+} $9-49$, $109-119$ излучают протоны (в паре с позитроном вакуумной сферы, начиная с группы 21). В этих ядрах один p^+, нарушающий симметрию распределения на внешней сфере остальных протонов, колеблется на сфере максимального радиуса с максимальной амплитудой. В момент максимального сближения ядерных электронов с протонным ядром этот p^+ удаляется за радиус сжавшейся сферы электронов,

отталкивается ими до расстояния R_3^{φ} от центра ядра и ускоряется от него максимумом $+\varphi_4$.

Ядра с максимальными или соседними от них числами N_{e^-} групп N_{β^-} 8 – 17, 79 – 98, 123 –146 излучают для ряда групп пары e^-, n^0. При максимальном сжатии пульсирующей электронной сферы один из протонов таких ядер захватывается одним из электронов, образуя n^0, и его длинный диполь $e_0^+ - e_B^-$ захватывает в ловушку R_3^{φ} относительно e_0^+ еще один e^- сферы. В момент максимального расширения электронной сферы цепочка $e^- - e_0^+ - e_B^-(e^- - n^0)$ удаляется от ядра на расстояние R_3^{φ} и ускоряется от него максимумом $-\varphi_3$ (рис. 1).

Ядра групп 8, 11, 108 – 112 с минимальными N_{e^-} в группах, 144 – 205 (от 1–го до 3–х ядер в группе с наименьшими N_{e^-}) и большинство ядер групп 206 – 263 излучают ядра He_2^4 или α–частицы. Радиусы протонных ядер групп $N_{\beta^-} \geq 108$ заметно больше $R_{max}^{-\varphi_3}$ и на их поверхностях образуются тетраэдры $4p^+$, один из которых проникает за максимально сжавшуюся электронную сферу и отталкивается ей до расстояния R_3^{φ} от центра ядра. После чего тетраэдр $4p^+$, захватив два электрона сферы, ускоряется от ядра в сфере действия максимума $+\varphi_4$, став α–частицей. Процессы распада ядер сопровождаются перекачкой энергии ускоряемых от них: e^-, e^+, p^+, n^0 и He_2^4 в работу растяжения перед ними вдоль осей их движения диполей $e^- - e^+$ частиц вакуума в волновых импульсах нейтрино и антинейтрино [2]. В процессах синтеза ядер, например $p^+ \oplus n^0 \rightarrow H_1^2 \oplus \gamma$, протоны ускоряются максимумом $-\varphi_3$ друг к другу, перекачивая энергию в работу возбуждения в вакууме поперечных волновых импульсов γ–квантов. Суммарная масса частиц, ядер до и после распада и синтеза одинакова. За дефект массы протонного ядра ошибочно принимается работа отрыва протонов из ловушек максимума $-\varphi_3$, равная энергии возбужденных при его синтезе γ–квантов. Наличие дискретных уровней энергий (работ отрыва) ядер обусловлено распределением протонов и электронов по сферам. В отличии от атомных электронов ядерные электроны колеблются внутри полой сферы в вакууме, т.е. незатухающие колебания частиц вакуума не навязывают частицам ядер квантованные, кратные частоте ν_n частоты колебаний [2].

Автор благодарит В.А. Муханова, чьи ценные пожелания реализованы в части 2 данной работы»

Список литературы

1. *Семенов К.П.* Новая аксиоматическая концепция математики и физики // Труды ВНИИСИМС. 1997. т.I4. С.416 – 480.
2. *Семенов К.П.* Основы аксиоматической физики // Труды ВНИИСИМС. 1998. т.15. с.I60 – 182.
3. *Семенов К.П.* Диэлектрики, полупроводники, металлы: новые представления об электронных структурах и электропроводности. Труды IV междунар. конференции «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение». т.2. Александров: ВНИИСИМС. 1999. с.I07 – 119.
4. *Козырев Н.А., Насонов В.В.* О некоторых свойствах времени, обнаруженных астрономическими наблюдениями. В кн. «Проявление космических факторов на Земле и звездах». М.–Л., 1980. Сер. «Проблемы исследования Вселенной». Вып. 9. с.76–84.

5. *Лаврентьев М.М., Еганова И.А., Медведев В.Г., Олейник В.К., Фоминых С.Ф.* О сканировании звездного неба датчиком Козырева. // ДАН РАН. 1992. т.323. №4. с. 649 – 652.
6. *Акимов А.Е., Ковальчук Г.У., Медведев В.Г., Олейник В.К., Пугач А.Ф.* Предварительные результаты астрономических наблюдений неба по методике Н.А. Козырева. ГАО АН Украины, Киев. 1992, препринт № ГАО–92–5Р. 16с.
7. *Мостовой Ю.А., Мухин К.Н., Патаракин О.О.* Нейтрон вчера, сегодня, завтра // УФН. 1996. Т. 166. №9. с.987 – 1022.
8. Мухин К.Н. Экспериментальная ядерная физика. В 2–х кн. М.: Энергоатомиздат. 1993.
9. *Хьюбер К.П., Герцберг Г.* Константы двухатомных молекул. В 2–х частях. М.: Мир. 1984.
10. *Прянишников В.П.* Система кремнезема. Л.: Изд–во лит–ры по строительству. 1974. 239 с.
11. *Мэрион Дж. Б.* Физика и физический мир. М.: Мир. 1975. 623 с.
12. Физика космоса. Маленькая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия. 1986. 783 с.
13. Физические величины: Справочник, М.: Энергоатомиздат. 1991. 1232 с.
14. *Эмсли Дж.* Элементы. М.: Мир. 1993. 256 с.

Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья

УДК 549.091.3

ТИПЫ МИНЕРАЛЬНЫХ АГРЕГАТОВ ЧАРОИТА, УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И ЭПИГЕНЕТИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ

А. А. Смирнов, Т. В. Соболева

Волокнистые тончайшие индивиды чароита охарактеризованы как новая, ранее неизвестная природная разновидность нитевидных кристаллов с гипераномальным удлинением. Они образуют агрегаты различной морфологии и размеров: игольчатые, волокнистые, пластинчатые, параллельно–шестоватые и сферолитовые. Рассмотрены условия их образования и эпигенетические изменения.

Месторождения ювелирно–поделочного чароита «Сиреневый камень» расположено в бассейне р. Чара, приурочено к южному экзоконтакту Маломурунского ультракалиевого щелочного массива и залегает среди метасоматически измененных пород.

Чароитовые породы (чароититы) являются гидротермально–метасоматическими образованиями. Чароит отличает крайняя изменчивость структурно–текстурных характеристик. Почти каждое чароитовое тело обладает своеобразным сочетанием структурных разновидностей.

На месторождении известно более 20 участков с промышленными телами чароита.

По формам выделения агрегатов чароита и петрогенетическим особенностям его образования авторами выделено 7 природных типов и несколько десятков разновидностей этого самоцвета.

Важной особенностью минерала чароита является отсутствие для него макроскопически различимых монокристальных образований. Многообразные макроформы его выделений являются псевдокристаллами и по данным электронной микроскопии высокого разрешения (ВРЭМ) представляют собой тонкодисперсный агрегат, состоящий из тончайших волокнистых индивидов или нитевидных кристаллов, поперечные размеры которых составляют первые десятки нанометров [2]. Поэтому возможности изучения чароита методами рентгеноструктурного анализа весьма ограничены и вопрос о его кристаллохимической структуре остается до настоящего времени нерешенным. Анализ изображений ВРЭМ позволяет предположительно отнести чароит к группе четырехрядных ленточно–цепочечных щелочно–кальциевых силикатов. Однако имеется информация Ю. А. Алексеева (г. Иркутск, 1985 г.), что им обнаружены игольчатые кристаллы чароита толщиной 2–3 мкм в сливном природном типе. Эта находка оказалась пока единичной, и другими исследователями подобные кристаллы не были обнаружены. Но это может быть связано и с тем,

что специальных широкомасштабных работ по поискам монокристальных выделений чароита в общем никем не проводилось.

Волокнистые индивиды чароита можно отнести к нитевидным («усам») кристаллам, т. е. кристаллам с аномальным удлинением, которые относительно широко распространены в природных образованиях, а также получены для более чем 100 синтетических веществ.

Определенной границы между нитевидными и нормальными кристаллами не существует и многие авторы трактуют ее по–разному. С одном стороны описываются тончайшие волокнистые кристаллы толщиной от 0,02 до 25 мкм и удлинением до 103 мкм, с другой – отмечаются более крупные нити, стержни и иголочки [1, 5, 6].

Нитевидные кристаллы обладают высокой прочностью, обусловленной либо отсутствием в них дислокаций, либо определенным их расположением в индивидах. Форма «усов» разнообразная: прямолинейная, волокнистая, спутанно–волокнистая, спиралевидная, плоская лентообразная и т. п. Они могут образовывать параллельно–волокнистые, спутанно–волокнистые, сферолитовые агрегаты и др. В большинстве случаев удлинение нитевидных кристаллов совпадает с главными кристаллографическими направлениями.

В природе нитевидные кристаллы чаще имеют цепочечный или ленточный тип структуры, причем индивиды вытянуты вдоль цепочек.

Агрегаты чароита сложены сростками параллельно–волокнистых индивидов, удлинение которых расположено по одной из осей оптической индикатрисы (ng). В зависимости от гидротермально–метасоматических условий формирования чароита образуются агрегаты различной формы: игольчатые, волокнистые, пластинчатые, шестоватые и сферолитовые. При эпигенетическом изменении агрегатов (пластическая деформация, перекристаллизация) происходит искажение их первоначальных форм и появление некоторых новых типов (таблица). Размеры агрегатов изменяются в широких интервалах: длина – от десятых долей и до 100–120 мм, ширина – от сотых и до 50–80 мм.

Определить длину волокнистых индивидов чароита электронно–микроскопическими методами невозможно. При изучении чароита с помощью обычного поляризационного микроскопа все же удается сделать косвенные выводы, что длина нитевидных кристаллов достаточно велика и видимо может достигать нескольких сантиметров. При этих условиях удлинение нитевидных индивидов чароита будет измеряться в астрономических величинах и лишь в игольчатых кристаллах, обнаруженных Ю. А. Алексеевым, оно будет сопоставимо с выше приведенными данными.

Таким образом, волокнистые тончайшие индивиды чароита можно охарактеризовать как новую, ранее неизвестную, природную разновидность нитевидных кристаллов, отличающуюся гипераномальным удлинением. В то же время, другие особенности, присущие нитевидным кристаллам, отмечаются и для чароита:

– высокая прочность;

– прямолинейная волокнистая форма индивидов;

– параллельно–волокнистые и сферолитовые агрегаты;

– ориентировка индивидов совпадает с главными кристаллографическими направлениями;

– чароит предположительно имеет ленточно–цепочечный тип структуры.

Игольчатый тип агрегатов чароита (I) встречается редко, он представлен прожилками мощностью 1–15 см. Для него характерен свободный рост в гидротермальных системах (рис. 1). Они приурочены к чароититам более ранних генераций, апощелочным метасоматитам и реже к фенитам.

Таблица

Типы минеральных агрегатов чароита

Тип агрегата	Разновидность агрегата	Размеры: длина/ширина, диаметр звездчатых агрегатов (мм)	Зарождение и способ развития агрегата
I. Игольчатый	–	0,1-3/0,01-0,2	Гетерогенное зарождение и свободный рост в гидротермальных растворах
II. Волокнистый	Тонковолокнистая	0,05-1/0,01-0,2	Метасоматическое замещение тонкозернистых микроклинитов
	Мелко-, средне-крупно-волокнистая	2-20/0,5-2	Метасоматическое замещение мелко, средне-, крупнозернистых фенитов
	Гиганто-волокнистая	30-80/3-5	Метасоматическое замещение катаклазированных фенитов
	Волокнисто-чешуйчатая	2-5/1-2	Эпигенетическая пластическая деформация волокнистых агрегатов
	Плойчато-волокнистая	10-60/1-4	а) метасоматическое замещение к/з фенитов по интерстициям зерен. б)эпигенетическая пластическая деформация волокнистых агрегатов
	Гофрированно-волокнистая	10-50/1-3	Эпигенетическая пластическая деформация волокнистых агрегатов
III. Пластинчатый	Мелко-,крупно-пластинчатая	10-25/5-15	а) метасоматическое замещение к/з кварца за счет диффузии вещества через его структуру
		10-40/4-15	б)метасоматическое замещение к/з микроклина по трещинам спайности и двойниковым швам
	Крупно,-гиганто-пластинчатая	30-120/20-80	Гетерогенное зарождение и свободный рост в гидротермальных растворах
	Волокнисто-пластинчатая	10-30/4-15	Перекристаллизация крупноволокнистых агрегатов чароита
	Мелко-пластинчатая	2-5/1-2	Перекристаллизация мелковолокнистых рассланцованных агрегатов чароита

Таблица. Окончание

IV. Шестоватый	Параллельно–шестоватая, сноповидная	20-50/2-3	а) разрастание случайно ориентированных кристаллических зародышей в условиях стесненного роста в гидротермальных системах
		20-70/2-3	б) метасоматическое замещение фенитов, карбонатитов, на первых стадиях произвольная, после геометрического отбора закономерная
V. Сферолитовый	Плоско-звездчатая	5-30	Перекристаллизация рассланцованных тонковолокнистых агрегатов чароита
	Сегменты сферолитов	10-70	Расщепление нитевидных кристаллов чароита в пересыщенных гидротермальных растворах

Волокнистыми агрегатами (II) на месторождении сложено до 90 объемных % всех чароититовьк тел. Они образуются при замещении фенитов и апощелочных метасоматитов существенно калишпатового состава. В зависимости от особенности структуры замещаемых пород (крупность зерен, пористость, трещиноватость) и характера эпигенетических изменений формируется волокнистый чароит различных размеров и форм. По тонкозернистым микроклинитам развиваются волокнистые агрегаты с размерами менее 1 мм (сливные чароититы). С увеличением крупности зерен исходных пород размеры образующихся агрегатов чароита также становятся больше. В катаклазированных породах (зонах брекчирования) чароит облекает отдельные катакласты в виде гигантоволокнистых агрегатов.

Наиболее распространенными структурами волокнистых чароититов являются спутанно–волокнистые (рис. 2). На первых стадиях замещения относительно однородных фенитов волокна чароита сначала развиваются по интерстициям зерен, огибая последние. На следующих этапах чароит начинает замещать калишпат по трещинкам спайности и двойниковым швам, что в итоге обуславливает спутанно–волокнистые структуры. В слабо рассланцованных фенитах образующиеся изогнутые волокна

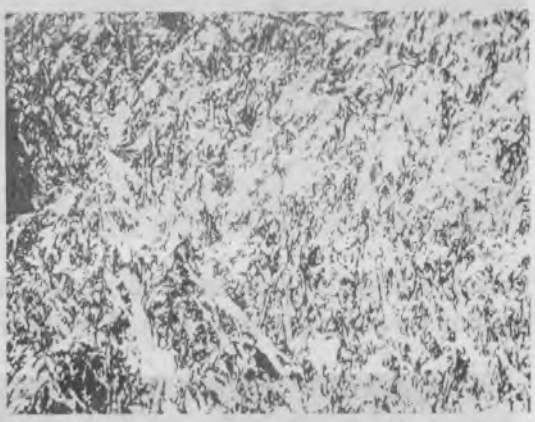


Рис. 1. Игольчатый чароит. Шл. К–36, ув. 40.

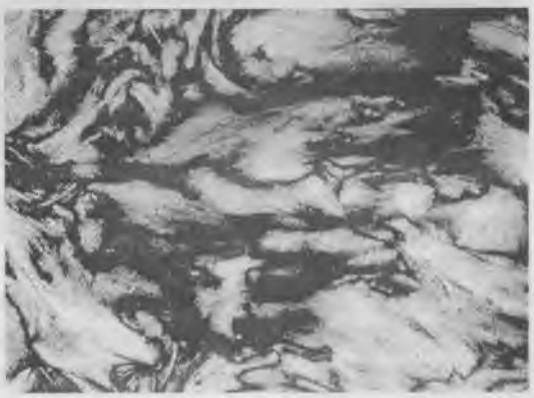


Рис. 2. Спутанно–мелковолокнистый чароит. Шл. 507, ув. 40.

Рис. 3. Плойчато–волокнистый чароит. Шл. 131, ув. 100.

Рис. 4. Гофрированно–волокнистый чароит. Шл. К–28, ув. 100.

Рис. 5. Диифузное замещение чароитом зерна кварца по его структуре. Шл. 955, ув. 200.

Рис. 6. Крупнопластинчатый чароит. Шл. 1241, ув. 40.

чароита приобретают субпараллельную ориентировку и формируют плойчатые текстуры с полого–волнистым строением (рис. 3).

В тектонически активных зонах за счет пластической деформации волокнистый чароит сминается в симметричные микроскладки, наклон крыльев которых изменяется в широких пределах в зависимости от степени сжатия: от слабо пологих до очень крутых – 50–60° (гофрированная микроскладчатость, рис. 4). Расстояние между замками складок колеблется от нескольких миллиметров и до первых сантиметров. Часто в прожилках чароититов в хрупких вмещающих породах (кварцевидные песчаники) при деформации за счет сплющивания волокон образуются волокнисто – чешуйчатые агрегаты.

Наиболее распространенным механизмом образования пластинчатых агрегатов чароита (III) является метасоматическое замещение линз и пропластов кварца или микроклина. Замещение кварца начинается по относительно проницаемым интерстициям зерен, в которых пластинки чароита имеют несовершенные изогнутые формы с неровными краями. В дальнейшем происходит диффузия минералообразующих элементов через структуру кварца (рис. 5) и формируются идеально образованные разноориентированные пластинчатые агрегаты (рис. 6) в виде пакетовидных образований. Замещение микроклина чароитом осуществляется по трещинкам спайности и двойниковым швам (рис. 7) с образованием также совершенных по форме пластинок. Размеры пластинок чароита определяются величиной замещаемых минералов.

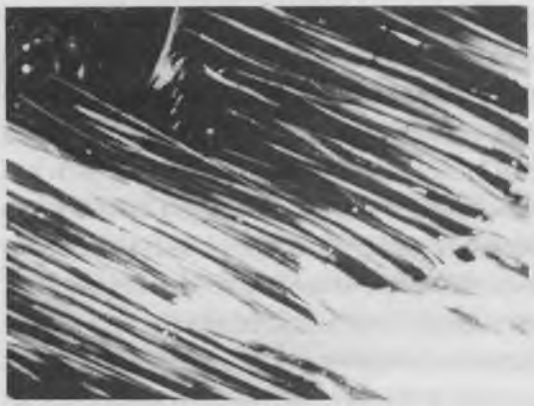


Рис. 7. Замещение кристалла микроклина чароитом по спайности. Шл. 1392, ув. 100.

Рис. 8. Волокнисто – пластинчатый чароит. Шл. 89, ув. 40.

Пластинчатые агрегаты чароита образуются также из гидротермальных растворов в условиях свободного роста в трещиноватых зонах в породах различного состава (апощелочные метасоматиты, фениты и реже чароититы). Они представлены короткопротяженными телами, ветвящимися прожилками и линзами. Рост пластинчатого чароита, по–видимому, происходит в закрытых системах, но в случаях резкого изменения PT–условий кристаллизации в их составе могут образовываться тонкоигольчатые разновидности агрегатов.

Рис. 9. Параллельно – шестоватый чароит. Шл. 172, ув. 250.

При перекристаллизации крупных тел средневолокнистых катаклазированных чароититов формируется волокнисто–пластинчатый подтип агрегатов. В составе новообразованных пород одновременно присутствуют волокнистые реликтовые индивиды и новообразованные пластинчатые агрегаты чароита преимущественно с изогнутыми формами и неровными краями (рис.8).

Мелкие пластинчатые равновеликие агрегаты с прямолинейными краями отмечены при перекристаллизации тонковолокнистых рассланцованных чароититов. Они развиваются по сланцеватости чароититов в виде серии субпараллельных просечек и тонких прожилков толщиной до нескольких миллиметров. Подобный механизм образования пластинчатых кристаллов (а также волокнистых, игольчатых и таблитчатых) широко распространен в природе. Он происходит при процессах динамометаморфизма и известен под названием «принципа Рикке» [5].

Шестоватые агрегаты чароита (IV) представлены прожилками мощностью 5–20 см в чароититах более ранних генераций, а также калишпатовых фенитах и карбонатитовых метасоматитах (рис. 9). По условиям образования шестоватые агрегаты разделяются на два подтипа. Первый – формируется из гидротермальных растворов в условиях стесненного роста в медленно приоткрывающихся трещинках, механизм которого достаточно хорошо освещен в литературе [3]. Вмещающими породами являются чароититы. Приоткрывание трещины, и соответственно нарастание шестоватых индивидов происходит лишь со стороны одного из контактов. Мощность прожилков обычно невелика и достигает лишь первых сантиметров. Второй подтип

Рис. 10. Чароитовый сегмент сферолита. Шл. 906, ув. 200.

возникает при метасоматическом замещении карбонатитовых метасоматитов и фенитов. Мощность таких прожилков по сравнению с первым подтипом увеличивается и может достигать 15–20 см. Эти агрегаты имеют так называемую срединную просечку с отчетливо проявленными явлениями геометрического отбора индивидов. Зоны геометрического отбора располагаются симметрично относительно плоскости просечки и свидетельствуют о зарождении агрегатов именно в этой части прожилка [4]. В составе таких прожилков отмечаются теневые реликты вмещающих пород и отсутствует какая–либо пластическая деформация в экзоконтактах жил.

Сферолитовый тип агрегатов (V), как и шестоватый, также подразделяется на два подтипа. Для первого – характерны плоские звездчатые агрегаты («солнца» или «розетки»), образующиеся при перекристаллизации рассланцованных волокнистых чароититов. Масштабы их проявления незначительны и они встречаются в виде единичных разобщенных агрегатов вдоль залеченных трещин сланцеватости. В литературе сведений об образовании звездчатых агрегатов за счет перекристаллизации не имеется. Очевидно, рост плоских розеток чароита аналогичен выше описанному для мелкопластинчатых агрегатов и связан с односторонним давлением, возникающим при рассланцевании чароититов (принцип Рикке).

Второй подтип агрегатов представлен сегментами сферолитов (открытые сферолиты) в виде гидротермальных линз и небольших жил мощностью от 10 – 20 до 50 – 70 см (рис. 10).

Явление сферолитообразования достаточно хорошо изучено по геологическим и экспериментальным данным и связывается с расщеплением минеральных индивидов [4,6,7,8]. Однако, несмотря на широкую распространенность расщепленных кристаллов в природе, причины обуславливающие появление этих процессов изучены недостаточно. Экспериментальные исследования показали, расщепление есть следствие деформации приповерхностных участков кристаллов за счет неравномерного вхождения примесей (автодеформация), либо деформация за счет внешних воздействий. Деформации вызывают поверхностную рекристаллизацию и несколько разворачивают микроблок относительно нормальной ориентации основного кристалла. Этот микроблок со своей системой дислокаций и центрами роста способен к самостоятельному развитию, что и приводит к появлению субиндивида – отщеплению. Напряжения, существующие между субиндивидом и основным кристаллом, обуславливают новую рекристаллизацию и появление новых блоков, что может приводить к формированию сферолитов. При малых интенсивностях расщепления формируется небольшое количество субиндивидов, которые в итоге формируют удлиненные кристаллы, входящие в радиально–лучистые агрегаты.

Фактически все кристаллы независимо от состава и структуры могут подвергаться расщеплению. Одной из основных причин развития этого процесса является сложный состав минералообразующих сред кристаллизации и высокие пересыщения, способствующих развитию автодеформации. Чароитообразующие растворы характеризуются также очень сложным составом, что отражается в химизме чароита и сопутствующих парагенетических минералов, и очевидно, пересыщениями за счет

высокой щелочности гидротерм. В литературе имеется мало данных, позволяющих выявить примеси, вызывающие расщепление природных кристаллов. Поэтому в дальнейшем будет интересно провести сравнительные определения содержаний микропримесей в чароите различных агрегатных форм.

Вторым важным условием для образования сферолитов чароита являются деформации в кристаллообразующей системе, связанные с внешними тектоническими напряжениями. На участках месторождения (Новый–1, Водораздельный), сформированные в условиях относительно слабо проявленной разрывной тектоники, процессы сферолитообразования проявлены относительно слабо. В то же время на участках Ажимовский и Северный, приуроченных к стыкам полого–, и крутопадающих разрывных нарушений с интенсивным брекчированием вмещающих пород, широко развиты сферолитовые тела чароита мощностью в несколько десятков сантиметров.

Вообще причиной появления отщеплений на кристаллах являются локальные напряжения, появляющиеся любым способом в процессах роста или зарождения (захват включений, пластические деформации, смыкания слоев роста, по границам двойников роста).

Однако, эти причины влияют на развитие процесса расщепления в отдельных индивидах, в то время как химизм среды, пересыщения и внешние тектонические напряжения воздействуют одновременно на большие совокупности минералов.

Список литературы

1. *Бережкова Г. В.* Нитевидные кристаллы. М.: Наука. 1969. 158 с.
2. *Бухтиярова Е. В., Хаджи И. П.* Электронно–микроскопическое изучение структуры чароита. // Тез. докл. Ш Межд. конф. «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение». Александров. ВНИИСИМС.1997. с. 296–297.
3. *Григорьев Д. П.* Онтогения минералов. Львов. Изд–во Львов. ун–та. 1961. 284 с.
4. *Жабин А. Г.* Онтогения минералов. Агрегаты. М.: Наука. 1979. 275 с.
5. *Краснова Н. И., Петров Т. Г.* Генезис минеральных индивидов и агрегатов. Санкт–Петербург. Невский курьер. 1997. 228 с.
6. *Малеев М. Н.* Свойства и генезис природных нитевидных кристаллов и их агрегатов. М.: Наука. 1971. 199 с.
7. *Пунин Ю. О.* Расщепление кристаллов. ЗВМО. 1981. ч.110. вып. 6. с. 666–686.
8. *Ульянова Т. П. , Пунин Ю. О., Петров Т. Г.* Основные закономерности расщепления кристаллов при росте. В кн.: Рост кристаллов. 1977. т.12. с. 133–138.

Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья

УДК 550.85.51

ПЛАСТИЧЕСКИЕ ДЕФОРМАЦИИ КВАРЦА КАК ВОЗМОЖНЫЙ ТИПОМОРФНЫЙ ПРИЗНАК ПРИ ОЦЕНКЕ КВАРЦЕВОГО СЫРЬЯ

Т.Г. Быдтаева

Изучены метагенетические субструктуры метаморфогенного кварца Сакмарского района. Установлена зависимость степени прозрачности кварца от развития в нем определенного типа пластических деформаций. Последние могут служить типоморфными признаками при оценке кварцевого сырья.

Кварц среди породообразующих минералов является самым низкоинформативным. Такие признаки как оптическая одноосность, отсутствие плеохроизма, спайности и др. существенно сокращают набор параметров, которые можно было бы реально измерить. Простота и постоянство состава кварца также не содействуют эффективному использованию его для целей геологического анализа. Лишь при целенаправленном изучении кварца можно утверждать, что этот минерал может служить источником существенной парагенетической информации.

В осадочном процессе кварц как самый устойчивый минерал образует огромные скопления. Он же является одним из главных минералов гранитоидов как магматического, так и метаморфического происхождения. Ведущая роль принадлежит ему и в самых распространенных метаморфических породах – гнейсах, кварцитах, кристаллических сланцах. Т.о. кварц своим присутствием определяет тип земной коры, отражая геологические условия ее образования. [3].

Кварц выступает не только как породообразующий минерал, он слагает многочисленные и многообразные жильные тела, характеризуя своими свойствами и в этом случае определенную совокупность геологических процессов.

Генетическая информативность кварца заключается в особенностях формы зерен, характера их поверхности, ориентировке в пространстве. внутренней структуре и т.д.

Еще при осадконакоплении кварц приобретает ряд специфических морфологических черт, служащих индикаторами генезиса горных пород, в состав которых он входит. В процессе метаморфизма кварц также испытывает определенные изменения внутренней структуры.

Характерной особенностью кварца является его весьма разное поведение в условиях меняющегося всестороннего (гидростатического) и одностороннего сжатия выражающиеся в разной пластичности. Пластичность определяют как способность материала испытывать значительную деформацию без разрыва сплошности [1].

При низком всестороннем сжатии кварц является чрезвычайно хрупким материалом. При высоком одностороннем, но низком всестороннем сжатии (области малых глубин в зонах тектонических нарушений типа взбросов), пластичность кварца увеличивается, предел прочности заметно повышается. Возникает хорошо известное волнистое погасание. В условиях высоких (эпидот–амфиболитовая – амфиболитовая фация, P=3–12 кбар, T=500–750 °C) всесторонних давлений и температуры пластичность кварца резко возрастает. В подобных условиях возникает гранулированный кварц при рекристаллизации интенсивно пластически деформированного.

При температуре 700–800 °С в кварце наблюдаются пластины и пояса деформации. Причем, при повышении температуры количество первых уменьшается, а вторых увеличивается. С Т= 800–900 °С фиксируется появление меж– и внутризерновой рекристаллизации, которая усиливается с увеличением Т до 1100–1500 °С [4].

По интенсивности пластической деформации можно выделить три группы кварца:

– кварц с практически полным отсутствием пластических деформаций и прекрасным проявлением ростовых структур;

– кварц с проявлением пластических деформаций слабой и средней степени (механическое двойникование, пластины деформаций, бемовская штриховка, волнистое погасание, лоскутно–блоковая структура, разлистование). Такой кварц наблюдается в жилах, имеющих отчетливую связь с разрывными нарушениями.

– кварц с проявлениями пластических деформаций высокой интенсивности (полосы деформации, рекристаллизация, неясно–блоковая субструктура). Такой кварц развит только в породах, метаморфизованных не ниже эпидот–амфиболитовой фации, имеет площадное распространение и не проявляет заметной связи с тектоническими нарушениями.

Кварц с пластическими деформациями 1 и 2 типа возникает в условиях зеленосланцевой фации регионального метаморфизма (условия высокого ориентированного сжатия при относительно незначительном всестороннем).

Кварц 3 типа мог возникнуть только при высоком всестороннем и ориентированном сжатии, соответствующем условиям эпидот–амфиболитовой и амфиболитовой фации (Р=3–6 Кбар, Т=500–600 °С) [4].

Из совокупности структурно–текстурных признаков кварца, субструктуры являются наиболее мобильными. Характеристика субструктур кварца с привязкой различных типов к геологическим структурам позволяет не только провести систематизацию субструктур, но и выделить некоторые признаки как типоморфные, указывающие на те или иные особенности образования и деформации жильного кварца. Такими признаками являются ростовые структуры, трещины и пластические деформации.

В процессе полевых работ на жильных полях Сакмарского района кварц был разделен на 5 групп:

1. Гранулированный прозрачный, кварц повышенной прозрачности.
2. Рекристаллизованный полупрозрачный.
3. Полупрозрачный полосчатый.
4. Просвечивающий.
5. Непрозрачный, с участками просвечивающего, полупрозрачного.

Микроскопическое исследование шлифов было ориентировано на выявление субструктур, являющиеся показателем преобразований его на стадии метагенеза. В процессе обработки аналитических данных, из многочисленных химико–спектральных анализов были выбраны лишь те, которые отобраны из соответствующих жил, относятся к определенной группе по структурно–текстурным признакам и по показателю светопропускания. В результате выборки аналитических данных получились не вполне представительными.

Кварц 1–й группы имеет высокие показатели Т = 70–93% и обладает неясно–блоковой, параллельно–блоковой субструктурами, полосами деформации. Рекристаллизационная структура проявлена довольно интенсивно (10–30%) и доходит до 50–80%. Однако, следует заметить, что при высоком показателе светопропускания (Т=85–90 °С) рекристаллизация редко достигает 30%, а при значительной рекристаллизации (50–80%) светопропускание не поднимается выше 75%.

Метаморфизм вмещающих пород данной группы жил проявлен субфациями

глаукофан–сланцевого метаморфизма. Реликтами представлена эклогитовая субфация, проявленная парагенезисом граната, пироксена, основного плагиоклаза, рутила. Глаукофановая субфация, указывающая на условия повышенных Р, характеризуется следующими парагенезисами: гранат + глаукофан + кварц + роговая обманка + графит + рутил (фация дистеновых сланцев – $С_3$ по А.А. Маракушеву); фации средних давлений (амфиболитовая по А.А.Маракушеву) представлена парагенезисом:

биотит + ставролит + плагиоклаз + гранат.

Фация эпидот – амфиболитовая проявлена при дислокационном метаморфизме (дислокации типа сдвигов) и представлена парагенензисом: мусковит + кварц. Минералы зеленосланцевой фации: эпидот (клиноцоизит) + хлорит + тремолит (актинолит) + альбит + тальк + кальцит диафторически развиваются по минералам описанных выше фаций.

Геологическое положение жил с гранулированным кварцем фиксируется по имеющимся элювиальным развалам и, иногда, по коренным выходам. Жилы имеют преимущественно субмеридиональное или субширотное простирание с небольшим углом падения < 10–45°; длина жил колеблется от 7–10 м до 100 м и больше при мощности 1.5–2.5 м.

Из имеющихся 19 проб кварца, отобранных из 17 жил, использованы анализы 9 проб. Установлено, что практически все пробы кварца соответствуют ТУ–41–07–033–85 по пяти основным элементам: алюминию, железу, кальцию, натрию и калию. Повышенное содержание алюминия наблюдалось в 1 пробе кварца (жила – 9 Федосеевского участка), залегающей среди слюдисто–углистых сланцев. В нескольких пробах кварца отмечено повышенное содержание кальция (до $6.4 \cdot 10^{-4}$%), натрия (до $15 \cdot 10^{-4}$%) и калия (до $7.07 \cdot 10^{-4}$%) при норме по ТУ 3,–5,–5 $\cdot 10^{-4}$% соответственно.

II группа представлена рекристаллизованным полупрозрачным кварцем. Макроструктура среднезернистая, иногда разнозернистая, текстура массивная, полосчатая. Преобладающая субструктура неясно–блоковая, полосы деформации; решетка пластин деформации и штриховка Бема развиты незначительно и проявлены слабо. Рекристаллизация носит чаще межзерновой характер и занимает в подавляющей части шлифов 1–3%, редко до 30%; Здесь, наряду с новообразованными «чистыми» зернами мелких размеров, остаются субзерна с реликтами пластических деформаций (блоки, сильное волнистое погасание). Светопропускание колеблется от 55 до 73%, в среднем 58%.

Метаморфизм вмещающих данную группу кварцевых жил пород не поднимается выше амфиболитовой фации. Это кварц–биотит–плагиоклазовые сланцы, претерпевшие диафторические преобразования в эпидот–амфиболитовой и зеленосланцевой фации вследствие дислокационного метаморфизма. В отдельных жилах Губерлинского и Ново–Троицкого полей проявлена наложенная метасоматическая альбитизация и мусковитизация. Выделены следующие минеральные парагенезисы:

1) Кварц + плагиоклаз (Аб – Ол) + биотит
2) Эпидот + альбит + хлорит + кварц + рутил
3) Кварц + альбит
4) Мусковит + кварц.

Описываемый кварц залегает в коренных телах (простирание СВ–ЮЗ) и элювиальных глыбовых развалах. Протяженность жил от 20 до 50 м при мощности от 0.4–0.7 до 3.5 м. Иногда жилы (или развалы) образуют зоны до 100 м длиной.

Имеющиеся 2 анализа проб кварца показывают соответствие его ТУ – 41–07–033–85 по основным 5 элементам.

III группа просвечивающего кварца слагает жилы различного простирания с

падением преимущественно на запад от 20° до 70°. Протяженность жил от 10 до 60 м, жильных зон – до 160 м при мощности жил от 0.6 до 2 – 3 м, иногда до 4 – 5 м. Кварц описываемой группы имеет средне–крупнозернистую структуру массивной текстуры.

Преобладающие субструктуры: неясно–блоковая, лоскутно–блоковая, полосы деформации (параллельно–шестоватая субструктура). Реже проявлена штриховка Бема и пластинки деформации.

Рекристаллизация проявлена слабо, в единичных шлифах развитие этого процесса достигает 70% (Т= 63%). Показатель светопропускания колеблется в пределах 43–65%, при среднем значении 56%.

Вмещающие породы метаморфизованы в условиях эпидот–амфиболитовой фации.

Метадиабазы (плагиоклаз основной + моноклинный пироксен) преобразованы в эпидот (клиноцоизит) + хлорит + амфибол + серицитовые диафториты. Мусковит + гранат + плагиоклаз + ставролитовые сланцы преобразованы в соссюрит – кальцитовые диафториты с обилием углистого вещества. Калиевый метасоматоз сопряжен со сдвиговыми дислокациями и проявлен образованием кварц–мусковитовых метасоматитов.

По основным 5 элементам – примесям из 5 проб кварца соответствуют ТУ–41–07–033–85 лишь 2. Наибольшее содержание примесей наблюдается в кварце, жилы которого залегают среди метабазитов Губерлинского поля. Жилы Ново–Троицкого поля имеют повышенное содержание кальция и натрия (3.67–10.2•10^{-4}% и 6.53–11.46•10^{-4} %) соответственно.

IV группа представлена полупрозрачным, полосчатым кварцем. Структура кварца мелко–среднезернистая, массивная, участками полосчатая. Преобладающие субструктуры: неясно–блоковая, лоскутно–блоковая, решетчатые пластины деформации, реже пояса высвечивания, Показатель светопропускания колеблется от 40 до 65%, средний показатель – 53%.

Рекристаллизация проявлена незначительно – 1–3%, в одном случае до 35% преимущественно межзерновая, в виде агрегатов мелких зерен, тонкозернистых цепочек. Иногда развита внутризерновая рекристаллизация с реликтами (фрагментами) неясно–блоковой субструктуры.

Вмещающие породы преобразованы в условиях эпидот–амфиболитовой фации и представлены парагенезисами:

Ставролит + биотит + плагиоклаз + кварц;

Плагиоклаз + биотит + кварц;

Мусковит + гранат + биотит + кварц;

На Аубакировском участке породы метаморфизованы в условиях фации дистеновых сланцев:

Гранат + глаукофан + плагиоклаз + роговая обманка.

Диафторические преобразования проявлены в условиях зеленосланцевой фации:

Хлорит + актинолит + рутил + кварц;

Хлорит + альбит + мусковит + сфен + циркон + ильменит;

Хлорит + эпидот + $плагиоклаз_{10-30}$ + сфен + апатит.

Незначительно проявлена мусковитизация, сопряженная со сдвиговыми дислокациями.

Залегание жил чаще субмеридианальное, с падением на С – СЗ, крутое. Длина жил 15–35 м при мощности от 0.6–0.7 до 1.5–2.0 м.

Из 14 опробованных жил имеются анализы лишь 3. По содержанию 5 элементов – примесей 1 проба Ново–Троицкого поля соответствует ТУ–41–07–033–85, 1 проба Губерлинского поля имеет повышенное содержание натрия и 1 проба того же поля соответствует ТУ лишь по железу (вмещающие породы – мусковитизированные плагиоклаз–биотит – кварцевые сланцы).

V группа непрозрачного кварца включает кварц с участками просвечивающего и полупрозрачного кварца.

Кварц обладает средне – крупнозернистой структурой, массивный, светло–серый, молочно–белый. Характерные субструктуры : решетчатые пластинки деформации, штриховка Бема, цепочки газово–жидких включений;

В просвечивающих участках развиты неясно–блоковая, лоскутно–блоковая субструктуры и полосы деформации.

Рекристаллизация очень слабая. Светопропускание колеблется в пределах 15–65%, среднее 43%.

Вмещающие породы метаморфизованы в условиях эпидот–амфиболитовой фации и представлены биотит – плагиоклаз – гранат – кварцевыми сланцами. Последние диафторированы в условиях зеленосланцевой фации с образованием эпидот – хлорит – рутил – кварцевого парагенезиса, с развитием углистого вещества, лейкоксена. Поздние преобразования сопряжены со сдвиговыми деформациями и выражены в мусковитизации и вторичной рекристаллизации кварца.

Из имеющихся 3–х анализированных проб кварца, одна соответствует ТУ (Ново–Троицкое поле жила №570), остальные превышают по значениям натрия и кальция.

Таким образом, проведенное изучение субструктур кварца различной степени прозрачности позволяет сделать следующие выводы.

1. Объяснить связь степени прозрачности кварца и определенного типа субструктур. Так гранулированный, прозрачный кварц ($T_{ср}$ = 82%) и рекристаллизованный полупрозрачный кварц ($T_{ср}$ = 58%) характеризуются наличием неясно–блоковой, параллельно–шестоватой субструктурой, полосами деформации, а штриховка Бема и «решетка» пластин деформации отмечены незначительно. С уменьшением степени прозрачности значительную роль приобретают следующие признаки: пластины деформации, штриховка Бема, пояса высвечивания, цепочки факелов деформации (цепочки ГЖВ).

2. Наличие определенного типа субструктур позволяет использовать их как типоморфные, указывающие на особенности формирования (син– и диагенетические субструктуры) и деформации (метагенетические, изучаемые нами) жильного кварца. Используя выявленные тенденции, можно предполагать, что кварц с высокими показателями Т образуются в среде пород, метаморфизованных в условиях не ниже эпидот – амфиболитовой и амфиболитовой, а также фации дистеновых сланцев при относительно незначительном влиянии одностороннего сжатия. Интенсивно проявленные здесь пластические деформации указывают на условия регионального метаморфизма с давлением не ниже3–6 кбар при температуре 500–600^0 С. Кварц с низкими значениями Т (55–45%) образован в условиях низкого всестороннего сжатия (фация зеленых сланцев) и высокого одностороннего сжатия, о чем свидетельствует наличие пластинок деформации и полос Бема. По мере уменьшения показателя светопропускания степень метаморфизма уменьшается. Кварц, относящийся к группе непрозрачного, с участками полупрозрачного, залегает в породах, метаморфизованных в условиях эпидот–амфиболитовой и зеленосланцевой фации.

Кварц с высокой степенью рекристаллизации, редко доходящей до грануляции, утрачивает признаки пластических деформаций, что свидетельствует об условиях

температуры 700–800 °С при давлении 15 Кбар (экспериментальные данные [4]).

Таким образом, пластические дислокации в кварце указывают на условия деформации при метагенетических преобразованиях кварца и могут служить типоморфными признаками при поисковых и оценочных работах на высокопрозрачный и особо чистый кварц.

Список литературы

1. *Вернон Р.Х.* Метаморфические процессы. М.: Недра. 1980. 227с
2. *Вертушков Г.Н., Емлин Э.Ф., Синкевич Г.А. и др.* Жильный кварц Восточного склона Урала // Мин. Высш. и ср.спец. обр–ия РСФСР. Тр. Свердловского горн. Ин–та., Вып.58, ч.1. 1969.
3. *Емлин Э.Ф., Синкевич Г.А., Якшин В.И.* Жильный кварц Урала в науке и технике. Свердловск.: Ср.–Ур. Кн. Изд–во. 1988. 272с.
4. *Кейльман Г.А., Золоев К.К.* Изучение метаморфических комплексов. М: Недра. 1980. 207 с.
5. *Кораго А.А., Козлов А.В.* Текстуры и структуры жильного кварца хрусталеносных областей. Л.: Недра. 1988. 159 с.:ил.
6. *Симанович И.М.* Кварц песчаных пород. Тр. ГИН АН СССР. М.: Наука. вып. 314.

Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья

УДК 553.551.1

ЛИТОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИЗВЕСТНЯКОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В СИНТЕЗЕ АЛМАЗОВ

Н.Г. Быдтаева, Р.А. Киселева

Изучены карбонатные породы в пределах Адербиевско–Шебской зоны месторождений литографских известняков. Выделены разновидности, среди которых отмечается промышленный тип известняков, пригодных для изготовления реакционных контейнеров при синтезе технических алмазов.

Возникновение новой отрасли промышленности, выпускающей искусственные технические алмазы, потребовало природного материала для изготовления реакционных контейнеров.

Особенности технологического оборудования и параметры синтеза определили требования к этим материалам – они должны иметь высокую температуру плавления, малую сжимаемость, низкую теплопроводность и электропроводность.

В 60–е годы, в связи с развитием синтеза алмазов, известняки требуемого качества были обнаружены в Грузии, на Алгетском месторождении, которое было открыто в 1872г. и разрабатывалось для удовлетворения нужд литографии, а затем одна из разновидностей известняков нашла применение в технике сверхвысоких давлений. Известняки этого типа также стали называть литографским камнем, что по сути неверно, так как этот термин применяется к микрозернистым однородным тонкоплитчатым известнякам, эталоном которых являются породы Золенгофенского месторождения (Германия) [4]. Литографский камень Алгетского месторождения опробовался для целей синтеза, но не подошел из–за своей весьма плотной структуры и низкой пористости. Пригодными оказались известняки других пластов, менее плотные и более пористые, которые также стали называться литографским камнем, хотя, по существу, это вмещающие литографский камень известняки.

После распада СССР Алгетское месторождение оказалось за пределами России, а развивающееся производство синтетических технических алмазов потребовало обеспечения этой отрасли необходимыми природными материалами и, в том числе, известняками для изготовления цельнопиленных реакционных контейнеров.

Геологическая и литологическая характеристика известняков

Анализ данных региональной геологии показал, что верхнемеловые отложения, содержащие известняки Алгетского типа, прослеживаются на значительном протяжении от бассейна р. Псоу до Анапского района Краснодарского края [2]. На всем протяжении меловые отложения разбиты на блоки «вдвиганием мелких линейных структур, называемых шолями» [3]. Шоли ограничены крутопадающими сдвиго–сбросами, которые деформируют породу. Ширина шолей 30–70 км. Адербиевско–Шебская зона месторождений литографских известняков приурочена к так называемой Геленджикской шоли.

Верхнемеловые породы представлены толщей карбонатного флиша мощностью до 3000–4000 м. К этой флишевой толще в районе Новороссийска приурочены

месторождения известково–мергелистых пород, по составу отвечающих цементной шихте [5]. По генетическому типу известняки Новороссийского флиша относятся к морским осадочным образованиям складчатых областей.

Поисковые работы, проведенные нами в зоне Новороссийского флиша, позволили обнаружить известняки искомого качества к востоку от Новороссийска, в районе Адербиевско–Шебского междуречья [1].

Геологический разрез представлен флишоидными отложениями нижнегениокской и верхненатухаевской подсвит верхнемелового возраста, коньяк–сантонского ярусов [5]. Разрез сложен ритмично переслаивающимися высокоизвестковистыми мергелями, мергелями – «натуралами», глинистыми и известковистыми песчаниками, глинами. Продуктивная толща прослеживается по простиранию на десятки километров, полосой, шириной до 400 м, местами эти отложения выклиниваясь, отсутствуют. Истинная мощность разведанной пачки пород составляет 195 м. Мощность относительно монолитных прослоев известняков достигает 30–35 см.

Геологическое изучение и литологическое исследование известняков Адербиевско–Шебского междуречья позволило выявить 3 разновидности известняков.

I. Известняки желтовато–кремовые, пелитоморфные, «звонкие», с гладким раковистым изломом. Характерно наличие стилолитовых швов, выполненных бурой органикой и глинистым веществом. Возникновение стилолитовых швов происходит по плоскостям литологических неоднородностей в результате одностороннего давления, проявленного в зоне сдвиго–надвигового шва, в котором слои изогнуты, с плойчатостью и плоскостями скольжения.

Под микроскопом известняки состоят из однородной пелитоморфной (<0.01мм) полупросвечивающей кальцитовой массы, на фоне которой неравномерно распределен органогенный неопределимый шлам (10–15%) и обломочный кварц (1–5%) размером 0.03–0.01 мм. Отмечаются мелкозубчатые стилолиты, пропитанные бурой органикой, и микротрещины, залеченные непросвечивающим веществом.

II. Известняки темно–серые, микрозернистые, с раковистым, струйчатым изломом, плотные, массивные. Эта разновидность известняков образует наиболее крупные плиты размером 2х3х0.5 м, без трещин стилолитовых швов.

Микроскопически этот тип пород сложен, как правило, микросгустками пелитоморфного непросвечивающего кальцита, с микрозернистой промежуточной массой. Детритус размером 0.03–0.3 мм распределен неравномерно и количество его превышает 25%. Терригенная примесь (>5%) представлена остроугольными обломками кварца размером 0.02–0.25 мм. Породы пропитаны гидроокислами железа, которые нередко инкрустируют поры.

III. Известняки серые, светло–серые, афанитовые с раковистым изломом, плотные. Микроскопически представляют собой однородную пелитоморфно–микрозернистую кальцитовую массу, на фоне которой довольно равномерно распределен детритусовый шлам (<0.1 мм), имеющий в поперечных срезах округлые и овальные очертания в и состоящий, возможно, из спикул губок и фораминифер, выполненных, как правило, перекристаллизованным кальцитом, реже халцедоном [7,9]. Содержание органогенного шлама не превышает 20%. Поры округлые, овальные, открытые, возникшие в результате выщелачивания органических остатков, либо закрытые, выполненные халцедоном. Пористость пород ~ 5%.

Известняки изученных объектов содержат 87–91% $CaCO_3$, содержание других компонентов составляет: SiO_2 3.7–6.7%, MgO 0.44–2.76%, Al_2O_3 0.46–2.04%. Количество нерастворимого остатка, определенного путем растворения дробленной навески породы в 10% растворе соляной кислоты, составляет 5–9.1% (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав известняков Адербиевско–Шебского междуречья (Северо–Западный Кавказ)*

№ п/п	№ пробы	Окислы (мас.%)									Нераство-римый остаток (%)
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	MnO	CO_2	п.п.п.	
1.	АС–3	6.00	2.04	0.26	0.37	49.70	0.70	0.055	39.50	40.25	6.76
2.	АС–5	4.20	1.53	0.35	0.33	50.45	2.76	0.056	38.94	40.65	5.35
3.	АС–6	3.70	1.91	0.29	0.22	50.78	2.04	0.06	40.20	41.15	5.00
4.	АС–7	5.85	1.40	0.30	0.26	50.66	0.45	0.045	39.40	40.6	6.15
5.	АС–8	6.10	1.91	0.26	0.44	50.35	0.45	0.056	38.60	39.75	6.35
6.	АС–11	5.80	1.28	0.22	0.33	50.26	1.0	0.054	39.40	40.55	5.84
7.	АС–12	5.90	1.28	0.30	0.33	50.71	0.69	0.055	39.90	40.4	6.2
8.	АС–13	6.70	1.53	0.20	0.48	50.06	0.49	0.053	39.30	39.95	6.92
9.	ДТ–0	5.70	1.45	0.57	–	52.20	0.44	–	38.80	–	9.10
10.	ДТ–1	5.20	2.06	0.63	–	52.20	0.44	–	38.8	–	8.25
11.	ДТ–3	5.60	0.68	0.42	–	50.80	0.50	0.04	39.00	–	6.81
12.	АГ–2	4.60	0.46	0.46	–	50.80	0.5	0.04	39.00	–	6.49

* – анализы выполнены в химической лаборатории ВНИИСИМС В.Н.Овинниковой

Согласно классификации карбонатных пород, изученные известняки относятся к глинистым и глинисто–доломитовым разновидностям [10].

Плотность пород колеблется от 2.55 до 2.62 г/см^3, эффективная пористость изменяется от 2.79 до 7.04%, временное сопротивление одноосному сжатию составляет 1330–2820 кг/см^2 (табл. 3).

Результаты технологического и эксплуатационного опробования

Для технологических испытаний были отобраны блоки пород выделенных природных типов известняков. Экспериментальная проверка проводилась в стандартных условиях и состояла из выбуривания керна и его токарной обработки с изготовлением контейнеров. В процессе проводимых испытаний известняки I типа не выдержали технологических испытаний, керн либо вообще не был получен, либо отмечался его низкий выход, поэтому этот тип известняков был отбракован на I этапе технологических испытаний.

Известняки II типа при токарной обработке обнаружили повышенную жесткость, низкую текучесть, что существенно усложнило вытачивание контейнеров из этого типа известняков.

Известняки III типа при технологическом опробовании оказались наиболее пригодными. Показатель полезного передела, характеризующий долю керна (в %), использованного на изготовление контейнеров, изменяется для этого типа известняков от 61 до 94%.

Эксплуатационное опробование проводилось на стандартном оборудовании в отделе высоких давлений ВНИИСИМС в различных РТ режимах. Результаты испытаний приведены в таблице 3. Как видно из таблицы, наиболее стабильно работали в заданном режиме контейнеры, изготовленные из известняка III типа. Известняки II типа, выдержавшие технологические испытания, в процессе синтеза вели себя нестабильно.

Таблица 2

Минеральный состав нерастворимого остатка известняков*

№ п/п	№ образца	Минеральный состав (%)				
		кварц	гидроблатит	Полевой шпат	гематит	Гидро-окислы
1.	АЗ–1	70–75	2–3	4–5	1–2	10–15
2.	ДС–0	65–70	6–7	3–4	2–3	15–20
3.	ДС–2	80–88	1–2	1–2	1	10–15
4.	7/1	75–80	3–4	1–2	1	10–15
5.	АС–2	85–90	5	3–5		5–7
6.	АС–12	85–90	3–5	1–3		5–7

*–Определения выполнены в отделе физических исследований ВНИИСИМС В.С.Коваленко

Известняки, не выдержавшие технологических испытаний, имеют следующие литологические особенности.

1. Известняки органогенно–обломочные с микро– и тонкозернистой, частично перекристаллизованной, кальцитовой массой. Обломки организмов представлены иглокожими, мшанками, некоторыми разновидностями фораминифер. Эффективная пористость пород достигает 10%, а угловато–неправильная форма детрита уменьшает прочность породы.

2. Шламовые известняки содержат обломки организмов в количестве, превышающем 25%.

3. Известняки, содержащие обломочный кварц в количестве 5 и более процентов.

4. Наличие микротрещин и стилолитовых швов с битумной органикой или глиной не позволяет выбуривать качественный керн.

Контейнеры, выдержавшие эксплуатационные испытания, были изготовлены из известняков со следующими петрографическими характеристиками.

Известняки состоят из тонкозернистого органогенного шлама размером не более 0.1 мм и содержанием последнего от 5 до 20%. Органогенный шлам распределен равномерно и представлен некоторыми разновидностями фораминифер, реже известковыми и кремнистыми губками [7,9]. Такая биота, благодаря своим морфологическим особенностям, цементирует породу и создает однородную текстуру. Органогенный шлам выполнен перекристаллизованным кальцитом, который, легко выщелачиваясь, образует изометричные изолированные поры, не разрушающие породу. Обломки организмов и поры частично выполнены кремнеземом в форме халцедона или опала; обломочный кварц присутствует только в единичных зернах.

Из особенностей химизма известняков обращает на себя внимание постоянное присутствие в их составе определенного количества кремнезема, установленного как валовым химическим анализом (табл. 1), так и ренгенофазовым анализом нерастворимого остатка (табл. 2). Количество последнего во всех проанализированных пробах известняков колеблется от 5 до 9.1%. Содержание кремнезема в известняках, выдержавших эксплуатационные испытания, изменяется в довольно узких пределах и составляет 5–7% (рис.1). При более низком содержании кремнезема известняки оказались непригодными. По–видимому, присутствие определенного количества кремнезема в аморфной форме, при параметрах синтеза способствует повышению пластичности. Терригенный (обломочный) кварц напротив, играет отрицательную роль при технологических испытаниях – повышает абразивность породы и придает ей хрупкость.

Таблица 3

Результаты технологических и эксплуатационных испытаний известняков Адербиевско-Шебского междуречья

№ п/п	№ проб	Длина керна	Вес керна	Кол-во органич. остатков (%)	Природный тип	Плотность ($г/см^3$)	Эффективная пористость (%)	Временное сопрот. одн.сж. ($кг/см^2$)	Данные технологических и эксплуатационных испытаний
1.	АС-1	4.2	15.0	10	III	2.56	5.25	1460	П.П*.-84%. Э. годен
2.	АС-2	3.0	10.8	20	III	2.57	7.04	1850	П.П. – 74%. Э. годен
3.	АС-3	1.0	3.6	80	III	2.56	4.85	1330	П.П.-59%. Т. не годен
4.	АС-4	3.6	12.9	н.о	III	2.57	4.99	н.о	П.П.-80%. Э. годен
5.	АС-5	1.4	5.0	н.о	III	2.55	5.15	н.о	П.П.-65%. Т. не годен
6.	АС-6	0.3	1.1	10	III	2.60	3.31	1820	Т. не годен
7.	АС-7	4.5	16.1	15	III	2.62	2.79	2200	П.П.-71%. Э. годен
8.	АС-8	0.15	0.5	25	III	2.59	3.61	2640	Т. не годен
9.	АС-10	6.1	21.9	>5	III	2.59	4.44	2180	П.П.-71%. Э. годен
10.	АС-11	4.4	15.8	>5	III	2.58	5.38	2310	П.П. – 61%. Э. годен
11.	АС-12	3.15	11.3	7	III	2.56	4.85	1790	П.П. – 99%. Э. годен
12.	АС-13	2.85	10.2	>5	III	2.56	6.32	2320	П.П.-80%. Э. годен
13.	АС-14	5.7	20.4	>5	III	2.56	5.21	2310	П.П.-52%. Э. не годен
14.	ДС-2	3.6	12.9	>5	III	2.55	5.15	2380	П.П.-94% Э. годен
15.	ДТ-0	3.5	12.5	н.о	II	2.57	4.35	н.о	П.П.-68%. Э. не годен
16.	ДТ-1	1.5	5.4	25	II	2.53	н.о	н.о	П.П.-55%. Э. не годен

* Примечание: П.П. – полезный передел;
Э. годен – выдержавший эксплуатационные испытания;
Э.Т. не годен – не выдержавший испытаний.

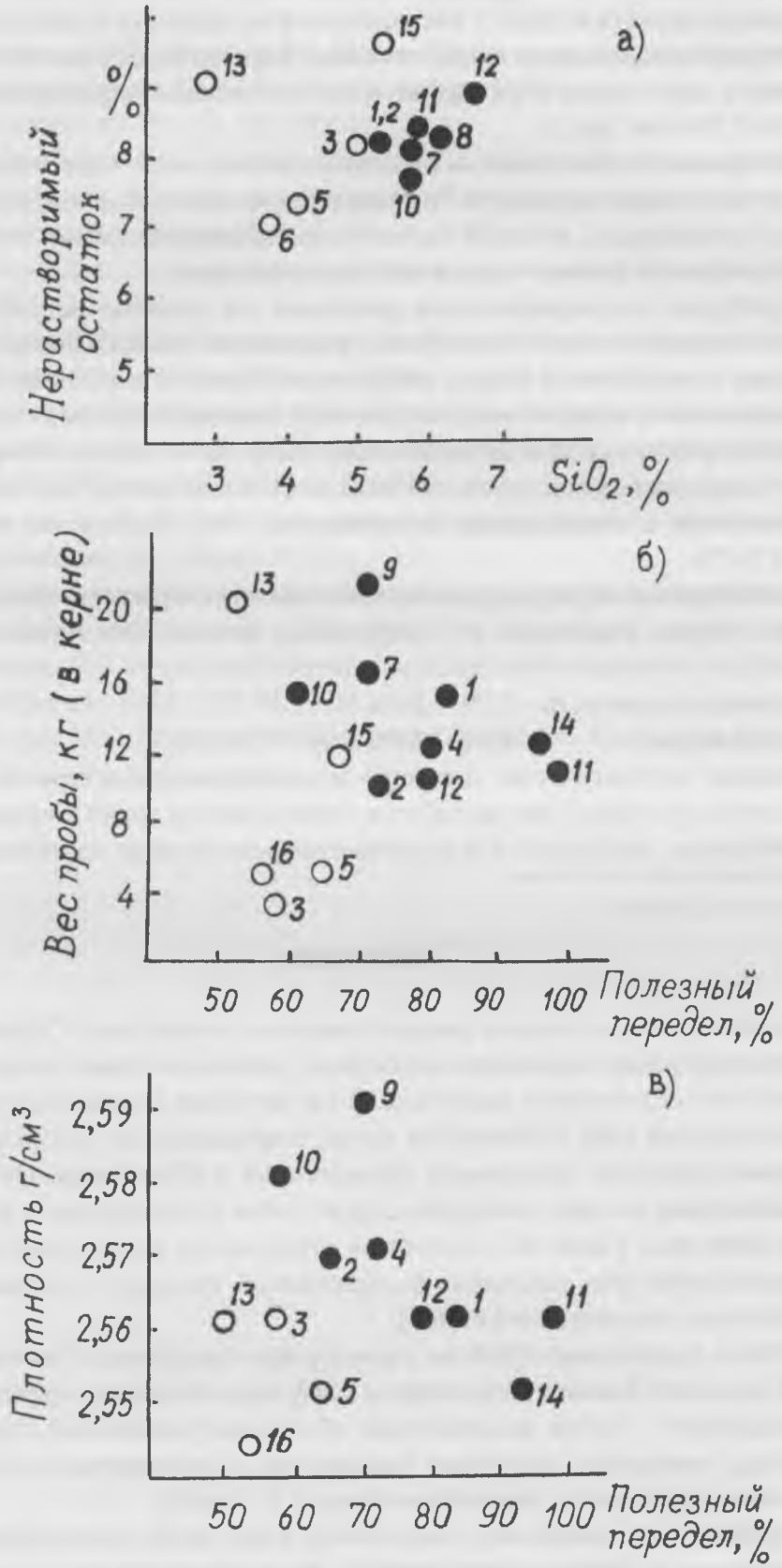


Рис. Зависимость полезного передела от некоторых физико-механических характеристик. ●10-пригодные для синтеза; ○5 - непригодные (номера проб соответствуют порядковым номерам табл. 3).

Такой технологический параметр, как полезный передел зависит от количества выбуренного керна (в кг) (рис.). Минимальный вес пробы (в керне) должен быть не менее 8 кг, при меньшем весе пробы полезный передел будет ниже 60% (рис.).

Плотность известняков с хорошими технологическими характеристиками составляет 2.56–2.59 г/см^3 (рис.).

Таким образом, проведенные исследования известняков Адербиевско–Шебского междуречья позволили выявить тип известняков, пригодный для изготовления реакционных контейнеров, который характеризуется определенными литологическими особенностями и физико–механическими свойствами.

По структурно–петрографическим признакам это шламово–детритусовые известняки, состоящие из тонко перетертого, равномерно распределенного органогенного шлама изометричной формы размером не более 0.1 мм и пелитоморфного или микрозернистого, нередко микросгусткового цемента базального типа. Содержание органогенной примеси колеблется в пределах 5–20%. Скелеты микроорганизмов нередко выполнены халцедоном или опалом. По химическому составу это кальциевые известняки с повышенным содержанием SiO_2. Количество последнего составляет 5.5–7%.

При благоприятных структурно–литологических характеристиках, пригодными можно считать известняки со следующими физико – механическими показателями:

эффективная пористость – 2.79–7.00%

плотность пород – 2.56–2.59% г/см^3

Полученные литологические и физико–механические характеристики известняка могут составить основу для разработки технических условий к промышленному типу известняков, пригодных для изготовления реакционных контейнеров.

Заключение

Карбонатные породы широко распространены в земной коре. Образование их происходило в результате химического осаждения, жизнедеятельности организмов и за счет известково–обломочного материала. В соответствии с этим, выделяются три главных генетических типа карбонатных пород, отвечающих их основным литологическим разновидностям: хемогенные, органогенные и обломочные. Они различаются по химическому составу, текстурно–структурным особенностям и физико–механическим свойствам. Свойство известняков определяется положением последних в геологических структурах, условиями их образования, трещинной тектоникой, процессами вторичных изменений и т.п. [6,8].

Известняки Адербиевско–Шебского междуречья приурочены к геосинклинальной области Большого Кавказа и характерны для фации шельфовых окраин. В таких областях существует особая экологическая обстановка: небольшая глубина, подвижность воды, освещение, умеренная температура, и распространены они очень локально, в виде узких полос, шириной не более 1.5–3 км [4].

Такие фации известняков могут быть обнаружены также на восточной границе Русской платформы и Приуральского прогиба. Но в результате проявления многоэтапных палеозойских и мезокайнозойских тектонических деструкций, вопрос о сохранности фации может быть проблематичным. Таким образом, известняки Адербиевско–Шебского месторождения из–за редкой их встречаемости можно считать уникальным сырьем.

Список литературы

1. *Быдтаева Н.Г., Гаврилей В.А.* Новая область применения известняка. Тезисы докладов сессии ВМО РАН С. Петербург. 1996 г.
2. Геология СССР т. XI, XII, 1973г.
3. *Гиоргобиани Т.В.* Шолевая тектоника Большого Кавказа и прилегающего Закавказья. Материалы совещания «Тектоника, геодинамика и процессы магматизма и метаморфизма». М. т.1. 1999 г.
4. *Уилсон Дж. Л.* Карбонатные фации в геологической истории. М.: Недра. 1980.
5. *Дыбков В.Ф.* Карбонатные породы. В кн. «Курс месторождений полезных ископаемых». Госгеолтехиздат. 1964.
6. *Залесский Б.В., Тимченко И.П.* Структурно–литологические особенности и физико–механические свойства карбонатных пород Сокского месторождения АН СССР. Труды ИГЕМ. вст. 3. 1958.
7. *Маслов В.П.* Атлас породообразующих организмов известковых и кремниевых. М.: Наука, 1973 г.
8. Физико–механические свойства горных пород верхней части земной коры. М.: Наука. 1968 г.
9. *Хворова И.В.* Атлас карбонатных пород среднего и верхнего карбона Русской платформы. АН СССР, М., 1958г.
10. *Швецов М.С.* Петрография осадочных пород. М.: Госгеолтехиздат. 1958 г.

Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья

УДК 681.3:553.62:553.8:553.634

БАЗА ДАННЫХ ПЬЕЗООПТИЧЕСКОГО, КВАРЦЕВОГО И КАМНЕСАМОЦВЕТНОГО СЫРЬЯ РОССИИ

Н.Н. Пестриков, И.С. Тигетова

Сформирована фактографическая база данных пьезооптического, кварцевого и камнесамоцветного сырья России. Программное обеспечение, поддерживающее базу данных и модуль геолого-экономических расчетов, разработано в среде CA-Visual Objects 1.0c Windows'98. Планируется использование базы данных в качестве атрибутивной составляющей в рамках геоинформационной системы.

Геологическими подразделениями ВНИИСИМСа в течение 1994-99 г. выполнялись НИР по составлению серий ресурсных карт масштаба 1:5 000 000 на пьезооптическое, кварцевое, камнесамоцветное сырье и укрупненной геолого-экономической оценке соответствующих объектов Российской Федерации. В целях систематизации накопленного разнопланового фактического материала и возможности его использования для решения текущих и стратегических задач прогнозирования была сформирована База Данных, представленная следующими видами сырья:

- пьезооптическое и оптическое сырье – пьезокварц, горный хрусталь, исландский шпат (оптический кальцит), флюорит для плавки;
- кварцевое сырье – основные промышленные типы жильного кварца, – в т.ч. кварц для плавки оптического кварцевого стекла, для оптического стекловарения и шихты для синтеза кристаллов кварца;
- ювелирные, ювелирно–поделочные и поделочные камни – агат, адуляр, амазонит, аметист, беломорит, берилл, бирюза, гагат, гранат, жадеит, змеевик, кахолонг, корунд, лабрадорит, лазурит, лунный камень, малахит, мраморный оникс, нефрит, опал, офикальцит, родингит, родонит, сердолик, солнечный камень, сподумен, топаз, турмалин, халцедон, хризолит, хризопраз, хромдиопсид, чароит, янтарь, яшма.

Единая схема выделения объектов описания Базы определялась близкими методологическими подходами к составлению ресурсных карт выше названных видов сырья, включая таксономию минерагенических объектов [1,2,4]. В то же время, различная степень изученности, характер информации, специфика качественно–технологических свойств, разная представительность данных накладывали существенные ограничения на разработку единой схемы формализации данных. В итоге были выделены четыре блока данных, характеризующих целевое назначение информационной модели и отвечающих определенной степени детализации:

- геологические свойства природных объектов в соответствии с таксономией объектов ресурсных карт;
- ресурсы объектов (запасы, прогнозные ресурсы сырья, их категории);
- горно–технические и геолого–экономические показатели промышленных объектов сырья;
- минеральный и элементный примесные составы жильного кварца, горного хрусталя и искусственных кристаллов кварца.

Первый информационный блок представлен географическими, геологическими, технологическими свойствами объектов, отвечающих полному объему исходной

информации. Степень формализации данных определялась требованиями составителей ресурсных карт при анализе данных с целью информационно–справочного сопровождения работ. Второй информационный блок соответствует хорошо формализованным данным по запасам и ресурсам сырья с оптимальной степенью детализации, отвечающей уровню запросов при составлении серий балансовых таблиц. Третий информационный блок представляет собой высоко формализованные данные специализированного назначения (группа исходных горно–технических и геолого–экономических показателей промышленных объектов сырья) для последующей целевой обработки. Четвертый блок представляет систему файлов исходных и результирующих данных, подготовленных в рамках автоматизированных систем обработки («Прогноз» Д.Н. Беляшов, «GeoDat» В.И. Мишин). Каждый файл характеризуется регламентированным набором сведений по минеральному и элементному примесному составу и совокупности атрибутов.

Количество объектов по кварцевому сырью и горному хрусталю составляет: провинций – 17, районов – 62, полей – 35, месторождений – 61, проявлений и групп проявлений – 172, анализов примесного состава – более 25 тыс. Исландский шпат и флюорит ограничены промышленными типами пьезооптического сырья в количестве 22–х месторождений исландского шпата и 17–ти месторождений плавочного флюорита. Количество объектов камнесамоцветного сырья составляет: провинций – 8, районов – более 75, месторождений – 138, проявлений – 801, точек минерализации – 25.

Программное обеспечение, поддерживающее Базу данных и модуль геолого–экономических расчетов, выполнено в среде CA–Visual Objects 1.0c Windows'98 в полном соответствии со стандартом операционной системы Windows. С точки зрения стиля программирования используется «классовый» подход. При этом программа представляет собой совокупность объектов, т.е. таких компонентов, которые способны принимать сообщения от других объектов и генерировать собственные сигналы. Каждый объект является экземпляром соответствующего класса, при этом выполняются основные свойства объектно–ориентированного программирования: инкапсуляция и наследование данных.

Приложение работает исключительно с базами данных, поэтому при его разработке использовались, в основном, два встроенных класса: класс DBServer, моделирующий свойства и методы, присущие таблице с данными (DBF–структуры), и класс DataWindow /3/. Последний позволяет создавать в приложении окна данных, приспособленные для ввода и корректировки записей файлов Базы.

Структура данных

Физически базы данных представляют собой файлы формата DBF. Структура описания сырья и соответствующие им базы (файлы) отражают основные идеи классической таксономии с учетом разработок составителей ресурсных карт.

Общая схема уровней данных для всего рассматриваемого сырья соответствует:

провинция→район/узел→поле→объект→проба

Непосредственно под «объектом» подразумевается объект минерализации типа *месторождения* или *проявления*, а в некоторых случаях, в зависимости от информационной ценности – *точка минерализации*. Кроме того, для кварцевого сырья, в по-

нятие *объект* входит *группа проявлений* (как совокупность недостаточно изученных объектов). Уровню минерагенического района соответствует понятие *зона* и *пояс*, уровню узла – *площадь*.

Таблица 1

Базы данных, соответствующие уровням описания

Уровни	Кварц	Цветные камни	Исландский шпат	Флюорит
Провинция	Геология Ресурсы	Геология Ресурсы	Геология Ресурсы	Геология Ресурсы
Район/узел	Геология Ресурсы	Геология Ресурсы	Геология Ресурсы	Геология Ресурсы
Поле[1]	Геология Ресурсы	– –	– –	– –
Объект	Геология Ресурсы ТЭП[2] Примеси	Геология Ресурсы – –	Геология Ресурсы – –	Геология Ресурсы – –
Камень	– –	Геология Ресурсы	– –	– –
Баланс	Ресурсы	Ресурсы	Ресурсы	Ресурсы

Примечания:
1 – кварцево–жильные поля представлены только в пределах Уральской провинции.
2 – технико–экономические показатели оценки запасов месторождений.

Под *балансом* понимаются выходные данные в виде серии разнообразных таблиц запасов и ресурсов типов сырья, в т.ч. и не учтенные Госбалансом (снятые с баланса, авторские и прочие).

Основной объем информации соответствует описанию месторождений и проявлений и формируется в memo–полях. Элементы описания включают: адресные данные, географию, транспорт, водоснабжение, энергообеспечение, гидрогеологию, геологию, формационную принадлежность, количество и объем продуктивных тел, их морфологию, вид сырья, выход сырья, качество сырья, запасы/ресурсы, кондиции, технологию обогащения, заводы потребители, стадии освоения, источники информации. В самостоятельные отдельные поля вынесена информация, идентифицирующая объекты (имя, индекс, провинция, район, узел, административная область) и основные его характеристики, включая формационный тип, перспективность, состояние, выход сырья и т.д. Базы данных кварцевожильных и камнесамоцветных провинций представлены кратким геологическим описанием и общими сведениями по типам и характеру минерализации.

Базы, характеризующие запасы и ресурсы сырья, имеют в основном единую структуру, как для провинций, так и для районов, полей, месторождений и проявлений. В них представлены следующие поля: тип сырья, единица сырья, количественная оценка запасов и ресурсов, их состояние и справочная информация. Уровень апробированности запасов и ресурсов определяются тремя значениями: числящиеся на балансе (*балансовые*), не учтенные балансом (*авторские*), утвержденные. Кроме основных данных по запасам и ресурсам сырья объекта в базу включены записи, дополняющие картину размещения запасов на объекте и имеющие только справоч-

но–информационное назначение. Как правило, это касается участков, горизонтов, отдельных россыпей и фрагментов объекта, а также экспертные оценки и пр. Этот тип записей относится к *описательным*, тем самым они исключаются из последующих расчетных операций.

Структура меню Базы данных

Меню главного окна приложения включает четыре всплывающих подменю «Файл», «Формирование выходных б/д», «Отчеты», «Справочники/Сервис» (рис.1). Здесь рассматривается сводная структура меню по совокупности видов сырья, хотя по некоторым видам сырья выделены отдельные самостоятельные приложения, ориентированные на конкретных пользователей.

Файл	**Формирование выходных б/д**	**Отчеты**	**Справочники Сервис**
↓	↓	↓	↓
Кварц:	**Кварц:**	**Кварц:**	**Справочники:**
Провинция Район Поле Объект Баланс	Запасы/ресурсы по таксонам и виду сырья	Провинция Район Поле Объект Баланс	Провинция Район Область Камень Вид сырья Единицы измерения
	Цветные: то же **Исл.шпат:** то же **Флюорит**: то же		
Цветные камни:		**Цветные камни:**	**Ресурсные б/д :**
Провинция Район Объект Камень Баланс		Провинция-описание Провинция-ресурсы Объект описание + ресурсы Баланс по провинции Баланс по районам	Провинция Район Камень Баланс
Исландский шпат:		**Исландский шпат:**	**Сжатие:** БД Провинция БД Район БД Объект
Провинция Район Объект Баланс		Провинция Район Объект Запасы балансовые Балансовые+ авторские	**О программе**
Флюорит:		**Флюорит:**	
Провинция Район Объект Баланс		Провинция Район Объект Баланс	

Рис. 1. Главное меню Базы данных

«Файл». Основной блок Базы данных, в котором осуществляется просмотр, добавление, редактирование, удаление, поиск записей, здесь же выполняется добавление, ввод и редактирование записей ресурсных баз данных (рис.2).

Предусмотрена бланковая и табличная форма окон представления записей данных. Обе формы полностью поддерживают просмотр, ввод и корректировку данных. Навигация по базе осуществляется посредством меню панели или кнопок панели инструментов. Ввод в Базу данных объемных блоков информации осуществлялся из ранее подготовленных текстовых файлов.

Меню окна *второго уровня* включает «Файл», «Правка», «Просмотр», «Расчеты», «Отчеты», «Сервис». Для ускорения ввода близких по характеру описания объектов предусмотрено копирование и правка записей содержимым буфера. При заполнении полей, включая memo–поле, в бланковой форме представления записей возможно использование операций контекстного меню: «отменить», «вырезать», «копировать», «вставить», «удалить», «выделить все».

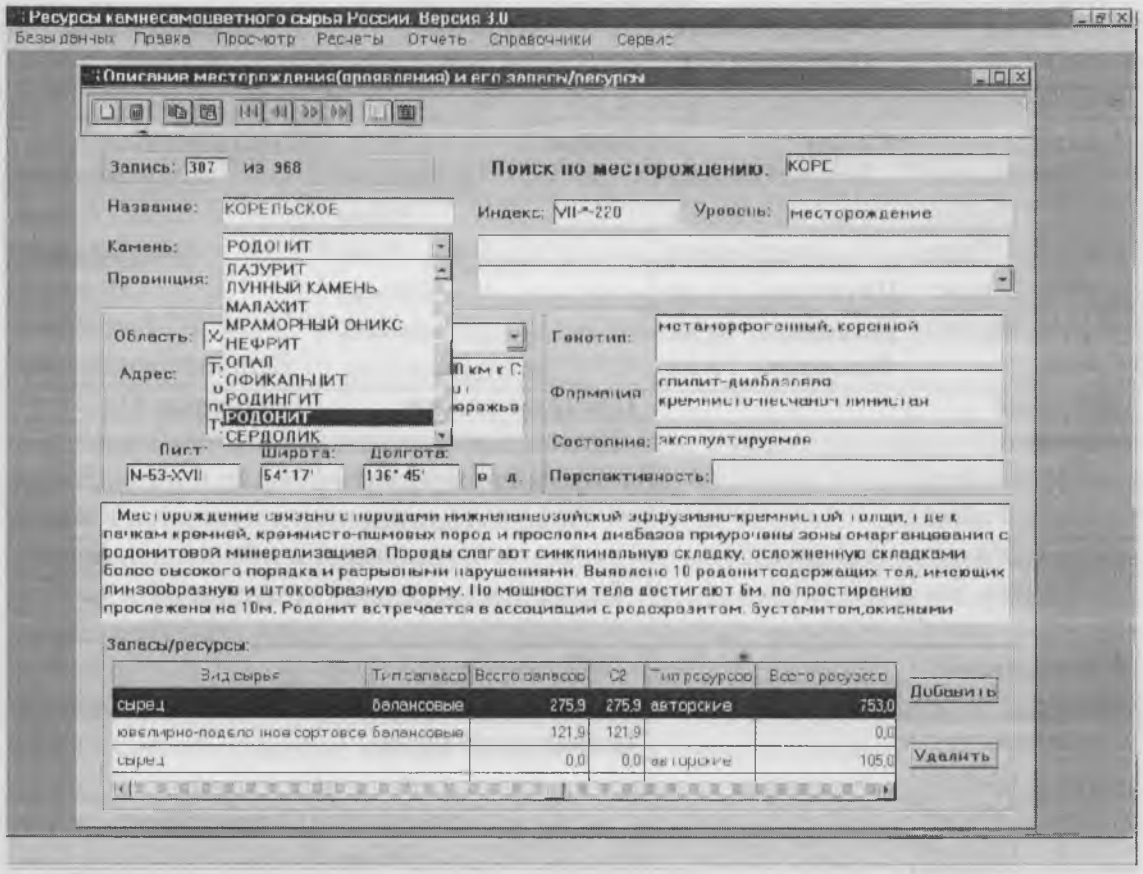


Рис.2. Бланковая форма представления записей базы данных «Объект».

Работа с базами «Объект–ресурсы», на основе которых формируются выходные базы, предусматривает обязательный ввод данных в определенные поля, а именно: вид сырья, единица сырья, провинция, район, узел, область, тип запасов, тип ресурсов, тип данных.

«Формирование выходных баз». Выходные ресурсные базы данных («Провинция–ресурсы», «Район–ресурсы», «Узел–ресурсы», «Камень–ресурсы» и «Баланс») формируются на основе базы «Объект–ресурсы» (рис. 3). Расчет осуществляется по одному или серии выбранных ключей (видов сырья или камней) с последующей записью в выходные базы. В меню выводится общий список ключей в виде уникаль-

ных записей, при этом выделяются те виды сырья (или камни), по которым расчет не проводился – «первоначальный выбор». Предусмотрен повторный расчет с последующей перезаписью данных в выходных базах. Операция расчета является многоцикличной в связи с несколькими таксономическими уровнями, многообразием видов сырья, а также типов запасов и ресурсов.

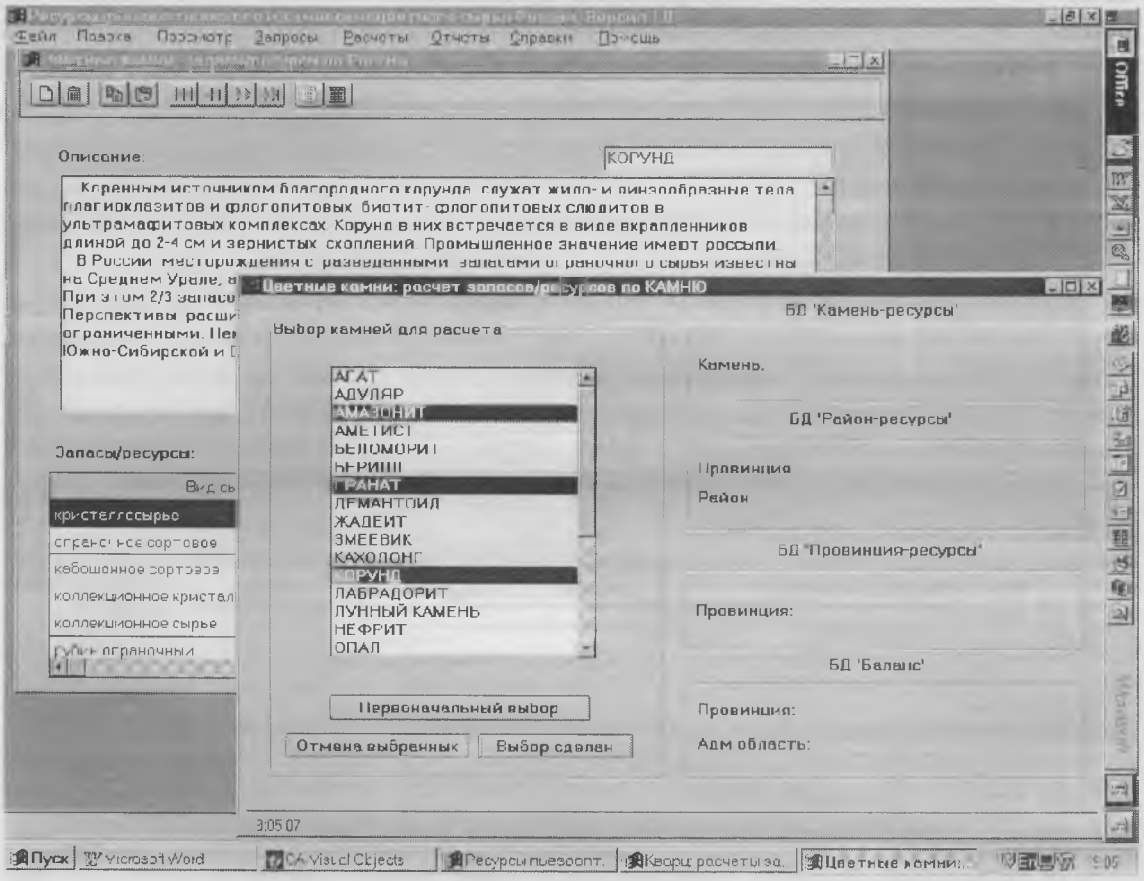


Рис. 3. Расчет выходных ресурсных баз данных.

Поиск и расчет идет по ключу: вид сырья – единица измерения, а также соответствующим адресным данным (для цветнокаменной минерализации в ключ добавляется «камень»).

В процессе расчета на экран выводится справочная информация с указанием текущей базы данных, имени провинции, района, типа сырья. Формированию выходных баз должна предшествовать проверка целостности данных по полям, входящим в ключевые выражения.

«Отчеты». В связи с многообразием структур данных в приложении реализована целая серия форм отчетов, сформированных с помощью генератора CA–RET. Отчеты представлены по каждому виду сырья и соответствующим им уровням.

При формировании отчетов использованы, главным образом, текстовая и табличная форма представления данных. Многие отчеты используют два сервера: с данными описательного типа и данными запасов/ресурсов, либо запасов/ресурсов нескольких уровней, при этом устанавливаются связи между всеми базами данных, входящими в отчет. Для соответствующего вида и содержания отчета заданы многоуровневые сортировки по полям баз данных и условия просмотра для фильтрации данных. Окончательное оформление отчета завершается формированием SQL–запроса. Кроме того, использованы возможности генератора отчетов CA–RET: выбор

шрифта и цвета, выделения, подчеркивания, обрамления и другие эффекты.

Главный элемент отчета – тело – представляет собой таблицу, в которую выводятся числовые значения запасов и ресурсов. Результаты отчета выводятся либо на печатающее устройство, либо в RTF–файл для хранения или редактирования текстовым редактором. Созданные прототипы отчетов, подключенные к приложению, являются законченными (модификация их возможна только в среде CA–Visual Objects).

Функциями Базы данных предусмотрен вывод нескольких выходных форм:

- в виде описания объектов и таблицы запасов/ресурсов к ним;
- в виде таблиц запасов/ресурсов сырья по регионам России (провинциям и районам);
- в виде развернутых таблиц запасов/ресурсов с отражением объектов нижнего уровня.

На рис. 4 приведена форма отчета по объектам (месторождениям, проявлениям), включая их описание и запасы/ресурсы, а также отчет по ресурсам провинций. Навигация по записям баз данных осуществляется посредством меню или навигационных кнопок. Предусмотрен предварительный просмотр отчета и его распечатка.

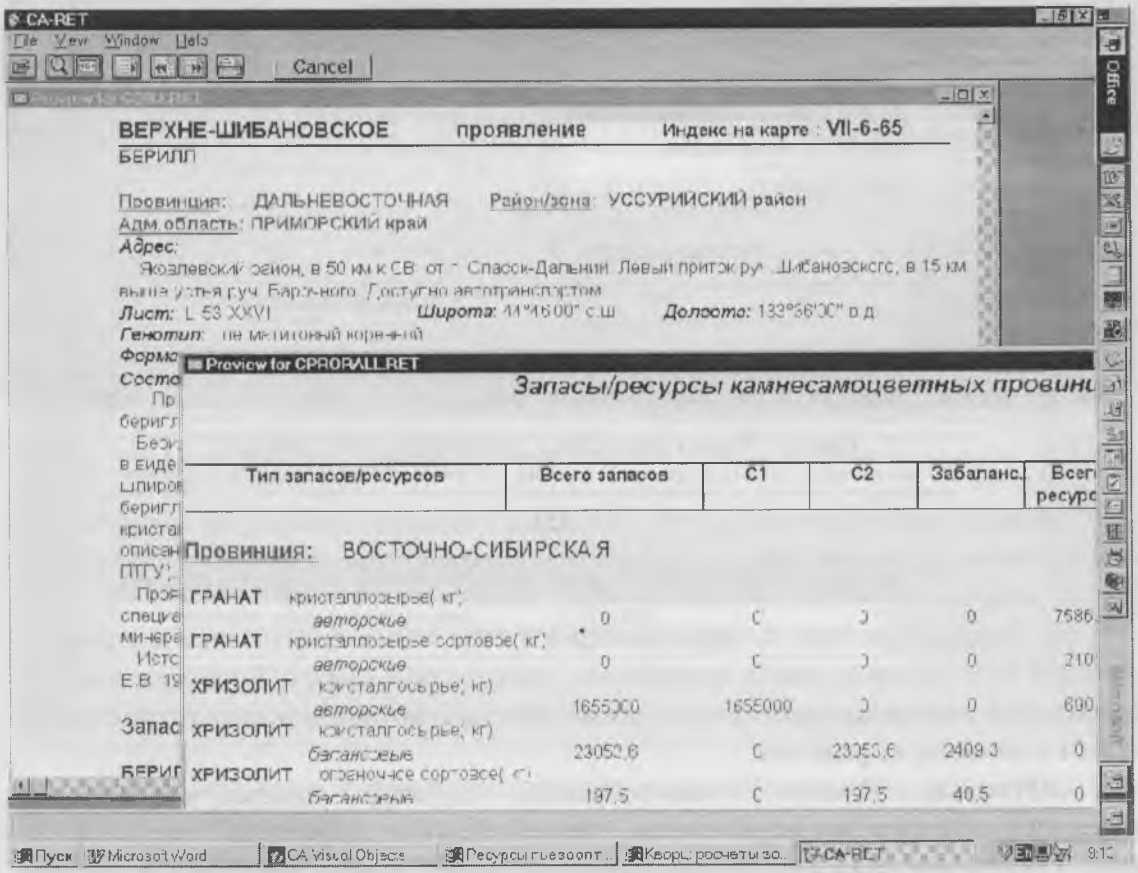


Рис. 4. Предварительный просмотр сформированных отчетов.

«Справочники». Справочники представляют собой серию небольших баз, заполнение которых предшествует вводу данных в б/д «Объект–описание» и «Объект–ресурсы». При вводе данных по объектам содержание справочников используется в виде выпадающих списков для безошибочного и быстрого ввода по ключевым полям.

«Сервис». «Сжатие баз данных». В процессе работы в приложении в результа-

те ошибочной информации на вводе данных и последующих расчетах запасов/ресурсов возникает необходимость удаления части записей из базы данных. Функция осуществляет физическое удаление помеченных записей, при этом выполняется проверка наличия помеченных к удалению записей, упаковка баз, с переиндексацией их в соответствии со списками индексов. Кроме того, в процессе редактирования memo–полей возникает существенное увеличение объема файлов типа .dbt, что требует периодического их сжатия, осуществляемого в рамках этой функции.

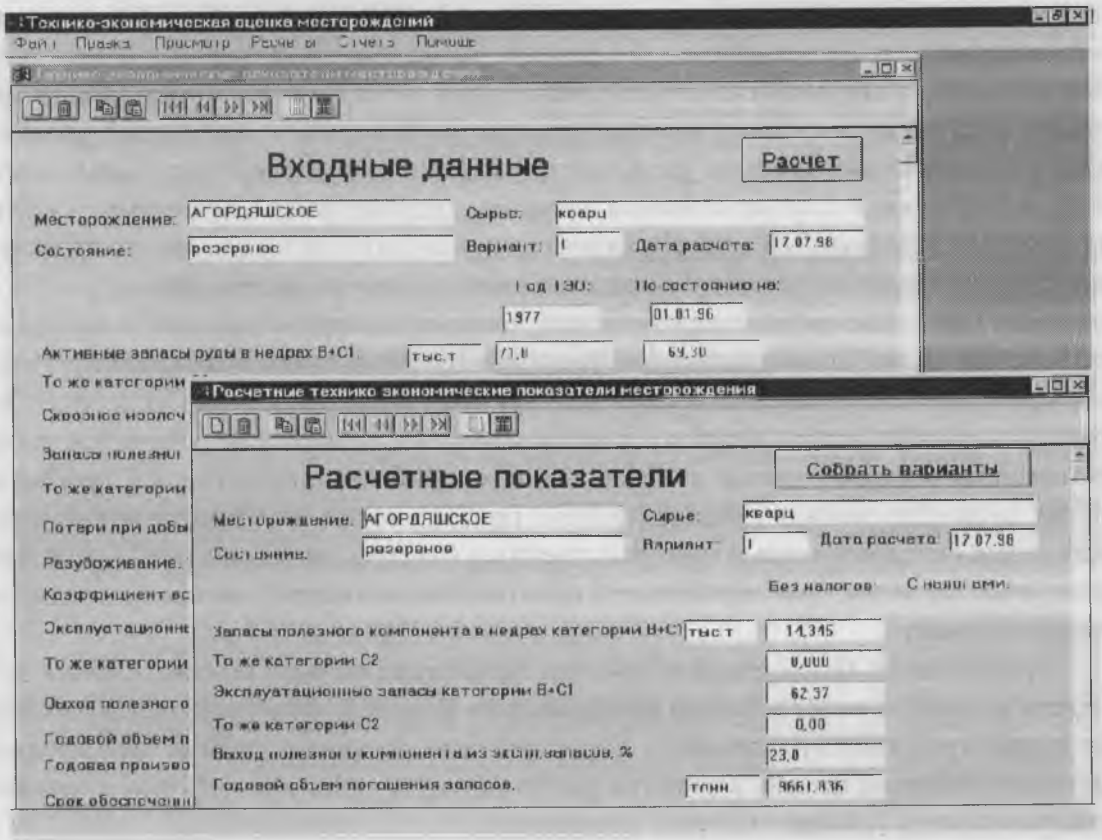


Рис. 5. Меню «Файл». Входные и расчетные показатели.

Модуль геолого–экономической оценки месторождений

Одной из функций целевого назначения Базы данных является ее использование и развитие при формировании специализированных баз данных. Ниже рассматривается один из модулей проблемной обработки данных, реализованный на базе горно–технических и геолого–экономических показателей месторождений. Программный модуль выполнен на основе методики расчета технико–экономических показателей укрупненной геолого–экономической оценки месторождений, разработанной ВИЭМС и адаптированной применительно к месторождениям кварцевого и камнесамоцветного сырья в процессе НИР геолого–экономической лаборатории ВНИИСИМСа.

Алгоритм расчета показателей реализован для резервных и эксплуатируемых месторождений. Главное меню приложения включает следующие пункты: «Файл», «Расчеты», «Отчеты», «Сервис».

«Файл» (рис. 5). Пункт главного меню включает три подпункта, отвечающих

следующим базам данных:

- Коэффициенты налоговых ставок;
- Входные данные;
- Расчетные показатели.

Запись коэффициентов налоговых ставок идентифицируется следующими значениями: имя месторождения, его состояние, вид сырья, вариант расчета. По одному месторождению может быть несколько записей, соответствующих вариантам расчета.

База входных данных включает серию следующих горно–технических и экономических показателей: активные запасы, сквозное извлечение полезного компонента из недр, потери при добыче, разубоживание, коэффициент вскрыши, годовая производительность предприятия по компоненту, срок обеспеченности предприятия запасами, извлечение полезного компонента при обогащении, необходимый уровень цены 1 кг товарной продукции, удельные затраты на 1 кг товарной продукции, амортизация, общие капитальные вложения, производственные фонды. Кроме того, к входным относятся данные ТЭО, не участвующие в расчетах и необходимые лишь в связи с требованиями инструкции по представлению отчетных материалов.

База расчетных показателей включает: запасы полезного компонента в недрах, эксплуатационные запасы, выход полезного компонента из эксплуатационных запасов, годовой объем погашения запасов, годовая выручка от реализации, годовая себестоимость производства продукции, платежи, налоги и отчисления в структуре эксплуатационных затрат, годовая прибыль, налог на прибыль, чистая годовая прибыль, чистая дисконтированная прибыль, индекс прибыльности, внутренняя норма прибыльности, рентабельность к производственным фондам, рентабельность к эксплуатационным затратам, срок окупаемости капитальных вложений, чистая дисконтированная стоимость.

Навигация по базам, редактирование, добавление записей осуществляется посредством меню и кнопок панели инструментов. Использована бланковая и табличная форма представления данных. Структура базы расчетных показателей предусматривает хранение многих вариантов расчета с последующим их отбором в сравнительную таблицу (кнопка «Собрать варианты»).

«Расчеты». Пункт меню используется для расчета оптимальных значений входных показателей и включает серию «обратных» расчетов типа:

- расчет капитальных вложений по заданной чистой дисконтированной прибыли;
- расчет цены продукции по заданной чистой дисконтированной прибыли;
- расчет капитальных вложений по заданной внутренней норме прибыльности;
- расчет цены продукции по заданной внутренней норме прибыльности.

«Отчеты». Предусмотрено три типа выходных форм:

- стандартная выходная форма ТЭП одного из вариантов по месторождению, отвечающая требованиям инструкции;
- таблица сравнительных показателей освоения месторождения (три варианта расчета);
- то же (10 вариантов расчета).

Представленная База Данных пьезооптического, кварцевого и камнесамоцветного сырья позволяет оперативно поддерживать обновление основных сведений о состоянии минерально–сырьевой базы, получать справки и аналитические материалы в виде текстовых и табличных форм по таксономическим уровням ресурсных карт. Формат хранения фактографических данных дает возможность использования их в

качестве атрибутивной составляющей проектов, интегрирующих пространственную и описательную информацию в геоинформационных системах.

Список литературы

1. *Зюзин А.Я., Мельников Е.П.* Таксономия кварценосных объектов // Отечеств. геология. 1995. №7. с. 65–68.
2. *Коваленко И.В., Киселева Р.А., Костелова Т.Г., Шуляева Л.Н.* Минерально–сырьевые ресурсы цветных камней ультрамафитов России. // Синтез минералов и методы их исследования. Геология месторождений пьезооптического и камнесамоцветного сырья. Труды ВНИИСИМС, том XIV, Александров, 1997. с.512–519.
3. *Колонин Ю.С.* Основы программирования в системе CA–Visual Objects. Под ред. А.Ярцева. Кн.1. Введение в язык программирования. 222 с. Кн.2. Приступим к работе. 170 с. М.: СофтСервис, 1996.
4. *Шатнов Ю.А., Ярмак М.Ф.* Состояние и перспективы развития минерально–сырьевой базы горного хрусталя и жильного кварца России. // Синтез минералов и методы их исследования. Геология месторождений пьезооптического и камнесамоцветного сырья. Труды ВНИИСИМС, том XIV, Александров, 1997. с.506–512.

Всероссийский
научно–исследовательский институт
синтеза минерального сырья

УДК 553.21/24 + 536.757 + 548.5

ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ В КРИСТАЛЛООБРАЗУЮЩЕЙ СИСТЕМЕ И ДЕФЕКТНОСТЬ КРИСТАЛЛОВ*

В.А. Петровский, С.А. Трошев, А.С. Мальцев, Ф.П. Мельников

Одним из приоритетных направлений термобарогеохимии является познание динамики взаимодействия минералов с флюидной фазой, что дает возможность получить информацию о физико–химических ретроусловиях глубинного петро – и рудогенеза. Однако исследования флюидных включений, как правило, ограничиваются лишь регистрацией температур, давлений, химического состава и других параметров флюидных систем. Назрела необходимость в переходе от раздельного изучения минералов и находящихся в них флюидных включений к комплексному исследованию природных систем "минерал–флюид" в их пространственно–временном единстве [7, 10, 14, 15, 16, 18, 31]. Правомерность и необходимость такого перехода как отмечается в [27] обусловлены существованием в минералах, породах и рудах широкого спектра генетически взаимосвязанных дискретных консерватов минералообразующих сред (дефектов) – от отдельных молекул, блокированных в дефектах кристаллической решетки до макроскопических фазовых флюидных включений.

Однако ненаблюдаемость подавляющего большинства процессов минералообразования, привели к необходимости выбора в качестве основного такой косвенный метод исследования, как кристаллогенетическое моделирование**, которое базируется на изучении эволюционных процессов в системе "кристалл (минерал)–среда" [12, 13, 18, 21]. Интерпретация результатов моделирования потребовала методологическую базу, основанную на принципах синергетики [3, 10, 28]. Сочетание современной техники, оригинальных методов наблюдения и фиксации условий эксперимента (методы голографирования гидротермальных процессов, фурье–спектроскопии, туннельной и сканирующей микроскопии и др.) и новой методологии в интерпретации полученных результатов, позволили получить новые данные о процессах самоорганизации в системе "кристалл–среда" и, в частности, о генезисе первичных включений.

---

* Материалы доклада, озвученного авторами на IX Международной конференции по термобарогеохимии (Александров, 1999).

** В основе исследований лежат не столько традиционные, предельно упрощенные модели однородных кристаллообразующих сред, сколько моделирование роста кристаллов в неоднородных средах, т.е. в обстановке, значительно более полно соответствующей реальным геологическим условиям [14, 18].

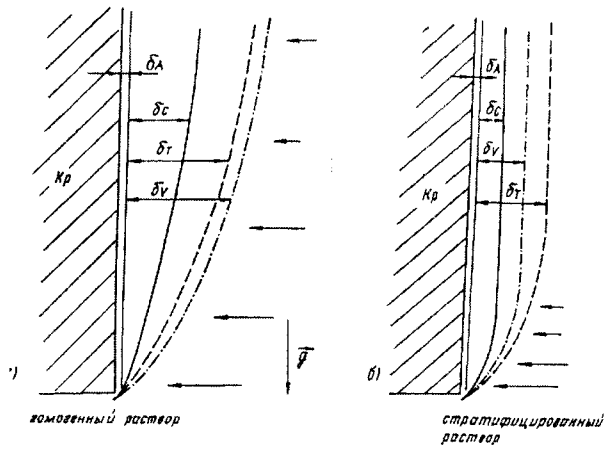


Рис. 1. Структура пограничного слоя в гомогенном и стратифицированном растворах.

Так, изучение эволюционных процессов в системе "кристалл–среда" в относительно замкнутых минерализированных полостях и в автоклавах на макро – и микроуровнях показало, что это нелинейная динамическая система, которая подчиняется общим законам синергетики и эволюционирует под действием внешних и внутренних факторов [14, 15, 17, 18, 20, 25]. Наиболее существенным является сочетание симметрично–физической структуры обстановки кристаллогенеза (эндогенное гравитационное поле) и других внешних факторов с иной симметричной–физической характеристикой. В результате в кристаллообразующей системе возникают пространственно–временные диссипативные структуры на различных уровнях (в объёме раствора, в пограничном слое и в кристаллической матрице).

Экспериментально доказано [14, 18] возникновение в широком интервале термодинамических параметров кристаллогенетического расслоения раствора (КРР) – некоей пространственно–временной структуры, состоящей из чередующихся устойчивых конвективных и концентрационных градиентных зон (ГЗ), генерируемых растущими (растворяющимся) кристаллом (сообществом кристаллов) и внешними воздействиями (гравитацией, тепло – и массообменом с внешней средой, геометрией полости (автоклава) и т.д.). Пространственно–временные изменения в системе оказывают значительное влияние на динамику среды вблизи кристалла (пограничный слой раствора около кристалла – ПС), на кинетику его роста или растворения и дефектность матрицы кристалла.

Пограничный слой является самоорганизующей системой [13, 14, 17], которая состоит из взаимосвязанных динамического δ_V пограничного слоя (ДПС), концентрационного δ_c пограничного слоя (КПС), температурного δ_T пограничного слоя (ТПС), адсорбционного δ_a пограничного слоя (АПС) (рис. 1). Основываясь на вышеизложенных представлениях о структуре ПС рассмотрим механизмы образования подструктур АПС, КПС, ТПС, ДПС и их роль в онтогенезе различных дефектов в матрице кристалла.

Адсорбционный пограничный слой. В соответствии с результатами исследований механизмов роста кристаллов известно, что между кристаллом и средой существует адсорбционный пограничный слой (АПС) с толщиной $\delta \approx (10^{-10} - 10^{-6})$ см, что соответствует нескольким молекулярным слоям. Таким образом, на некотором расстоянии от кристаллической поверхности свойства раствора меняются скачком, соответствующим фазовому переходу второго рода, причем, равновесие между кристаллом, АПС и раствором достигается почти мгновенно. Частицы в АПС совершают максвеловские тепловые колебания в нормальном и параллельном направлениях к поверхности грани кристалла с частотами $\omega \approx 10^{12}$ Гц. Параллельные колебания частиц определяют их диффузию вдоль поверхности грани и встраивание в матрицу кристалла. Перпендикулярные колебания влияют на скорость десорбирования частиц.

В соответствии с нашими представлениями, образование АПС, его свойства, параметры, определяются механизмом взаимодействия между кристаллом, АПС и раствором, существенную роль в котором играют фононы кристалла [21]. В теории твердого тела показывается, что кристалл можно рассматривать как ансамбль квантовых колебаний атомов (фононов), закон дисперсии которых соответствует группе симметрии кристалла. В соответствии с этим, в кристалле с элементарной ячейкой из S атомов возможно существование двух типов фононов (ветвей): оптических в количестве (3S–3) и трех акустических. Каждая ветвь при этом имеет S продольных компонент (LA, LO — фононы), и 2S поперечных (TA, TO — фононы). В соответствии со статистикой Бозе — Эйнштейна при температурах роста кристалла наиболее вероятны фононы с частотами, соответствующими границам кристаллографических направлений зоны Бриллюэна. Для различных типов фононов эти частоты различны и лежат в интервале (10^{12} –10^{13}) Гц. Таким образом, кристалл представляет собой источник 3S высокочастотных колебаний, соответствующих симметрии кристалла, с длинами волн порядка параметра кристаллической решетки (а). Эти волны способны распространяться вглубь раствора и оказывать, по нашему представлению, организующее влияние на строительный комплекс частиц в АПС. Глубина проникновения волн (фононный скин–слой) в раствор определяется поляризацией волны (T, L), ее частотой (ω) и кинематической вязкостью раствора (ν). В соответствии с теорией, толщина скин–слоя для поперечных волн [8]:

$$\delta_T = \left(2\nu / \omega_T\right)^{1\ 2}, \qquad (1)$$

для продольных:

$$\delta_L = 3c^2 / 2\omega_L^2 \nu. \qquad (2)$$

Если в качестве ω_T, ω_L взять выше указанные частоты и кинематическую вязкость воды при нормальных условиях, то получим $\langle \delta_T \rangle \approx 10^{-9} см$, $\langle \delta_L \rangle \approx 10^{-7} см$, что соответствует толщине АПС. Ионы растворенного вещества (ион) и молекулы растворителя (растворитель), образующие взаимодействующий сольватный комплекс (ион × растворитель) и находящиеся на расстояниях δ_L и δ_T от грани кристалла совершают вынужденные колебания, перпендикулярно грани с частотой ω_L и параллельно ей с частотой ω_T. Поскольку для разных кристаллографических направлений значения частот ω_L и ω_T различны, то и толщина АПС на различных гранях кристалла также различна. Так как в общем случае в кристалле для каждого кристаллографического направления существует S продольных и 2S поперечных колебаний с разными частотами, то в соответствии с формулами (1) и (2) происходит «расслоение» АПС с характерной для каждого слоя толщиной δ. С ростом температуры происходит изменение толщины акустического скин–слоя для различных кристаллографических направлений, причем δ_T уменьшается, а изменение δ_L определяется зависимостью $\omega_L^2 \cdot \nu$ от температуры.

В нашем представлении механизм и скорость процесса кристаллогенеза определяется взаимодействиями в молекулярной системе, состоящей из примесей, молекул растворителя и молекул (ионов) растворенного компонента (сольватного комплекса), кристалла и их нормальными колебаниями в области АПС. При этом, потенциальная энергия взаимодействий, определяющая нормальные колебания, представляет собой многомерную гиперповерхность (поверхность потенциальной энергии —

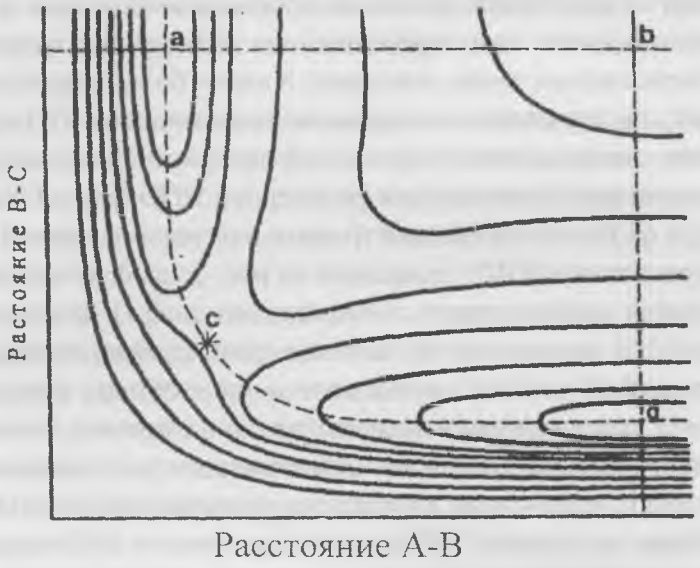


Рис. 2. Топограмма поверхности потенциальной энергии реакции обмена A+BC→AB+C как функция межъядерных расстояний, a и d — точки минимума потенциальной энергии; b — точка максимума потенциальной энергии. Пунктиром показана кривая пути процесса, крестиком — переходное состояние (активированный комплекс).

ППЭ). В связи с этим изучение топологии ППЭ процесса кристаллогенеза является актуальной задачей. Понятие ППЭ и ее теорию применяют во многих областях теоретической физики и химии (молекулярная спектроскопия, безизлучательные квантовые переходы, межмолекулярные взаимодействия и др.) [22, 23, 30]. Используя данную теорию, введем основные понятия ППЭ процесса кристаллогенеза. ППЭ процесса кристаллогенеза двух взаимодействующих устойчивых систем (кристалл, раствор) будем называть потенциальную функцию (потенциал) взаимодействия атомных ядер системы «кристалл–среда» в области межфазной границы, состоящей из взаимодействующих атомов и (или) молекул кристалла, растворителя и растворенного вещества.

Система, содержащая N атомов, в общем случае имеет z = 3N – 6 внутренних колебательных степеней свободы q_i (i=1, 2, ..., z), которые выбирают различными способами, а также 6 вращательных и поступательных степеней свободы движения системы как целого. Потенциал U ядер атомов (т.е. ППЭ) является функцией колебательных степеней свободы: $U=U(q_i)$. Он входит в ядерное уравнение движения (эволюции) системы и наряду с оператором кинетической энергии ядер T составляет ядерный гамильтониан $H_{яд}$. ППЭ представляет собой многомерный геометрический объект. Ее основные элементы — стационарные точки (минимумы и седловые точки), хребты и долины — непосредственно связаны с описанием устойчивых состояний молекулярной системы и переходов между ними. Стационарные точки на ППЭ удовлетворяют уравнению:

$$\partial U / \partial q_i = 0. \qquad (3)$$

Матрица вторых производных, отвечающая уравнению

$$F = \left\| \partial^2 U / \partial q_i \partial q_j \right\| \qquad (4)$$

в минимумах имеет только положительные собственные значения. В седловых (перевальных) точках она имеет одно отрицательное собственное значение и (z–1) положительных. Стационарные точки, в которых F имеет более одного отрицательного собственного значения, называются седловыми точками высшего порядка (второго, третьего и т.д.) или, согласно топографической интерпретации, вершинами. Топографическая интерпретация очевидна для трехмерной ППЭ, когда U зависит всего от двух координат q_1 и q_2. Ее можно распространить и на многомерные ППЭ. Характерная топограмма трехатомной ППЭ приведена на рис. 2 как функция двух координат. Она изображена в виде системы энергетических контуров, т.е. линий, вдоль которых потенциальная энергия молекулярной системы принимает постоянные значения. В трехатомной системе A, B, и C ППЭ описывает процесс обмена. Предполагается, что в ходе процесса все три атома расположены на одной прямой линии и изменение системы полностью описывается двумя межатомными расстояниями. Минимумы энергии соответствуют устойчивым ядерным конфигурациям (BC и AB), а седловые точки — переходным состоянием (обозначены крестиком). ППЭ процесса кристаллогенеза двух взаимодействующих устойчивых систем (кристалл, раствор) имеет области с ассимптотичными направлениями (долины ППЭ, соответствующие состояниям кристалл, раствор). В отличии от истинных минимумов, ассимптотичная область (дно долины) характеризуется одним нулевым собственным значением матрицы F. Соответствующий собственный вектор определяет ассимптотичное направление долины. Более сложно определить долину в неассимптотичных областях ППЭ (седловые точки), где происходит перестройка молекулярных связей молекул (атомов) растворителя, растворенного вещества и кристалла. Их характерным признаком является то, что (z—1) независимых энергетических сечений ППЭ проходят через минимум в точке дна долины. Совокупность таких точек представляет собой кривую в пространстве координат q_i, которую для процессов роста или растворения кристаллов будем называть координатой процесса кристаллогенеза. На рис. 2 координата процесса показана пунктирной линией. В ассимптотичных областях эта кривая становится прямой, т.е. описывает единственное элементарное движение q_i. Аналогично определяются энергетические хребты, разделяющие долины. Гребни хребтов — кривые в пространстве координат qi, вдоль которых (z–1) независимых энергетических сечений проходят через экстремум, причем по крайней мере один из этих экстремумов — максимум. Предположим, что для всех q_i, за исключением одной q (координата процесса), условие (3) выполняется. Тогда потенциальную энергию системы, как функцию координаты кристаллогенетического процесса q можно изобразить так, как это показано на рис. 3.

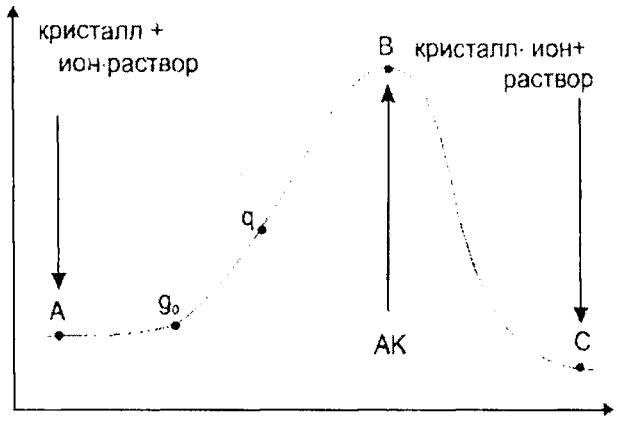


Рис. 3. Изменение потенциальной энергии вдоль координаты кристаллогенетического процесса.

Путь вдоль координаты кристаллогенетического процесса состоит из двух частей. Первая — из точки минимума A, соответствующей дну долины ППЭ, отвечающей состоянию (кристалл + ион r растворитель) (исходное состояние системы) в седловую точку, соот-

ветствующую активированному комплексу (точка В). Вторая — из седловой точки в дно долины (точка С), ведущей в состояние (кристалл × ион + растворитель) (конечное состояние системы).

Топология ППЭ в принципе допускает множество путей кристаллогенетического процесса, однако в соответствии с законами квантовой механики и теории групп, наиболее вероятен такой путь процесса, при котором сохраняется наибольшее число элементов симметрии, обнаруживаемых в конечном состоянии (структура кристаллической решетки).

В соответствии с выше изложенным, теоретическое исследование процессов кристаллогенеза должно включать в себя построение ППЭ, расчет динамики элементарного акта процесса кристаллогенеза с учетом требований симметрии на этой ППЭ и статистическое усреднение результатов расчета. Итоги таких вычислений позволят определить оптимальные условия процесса роста кристалла, его скорость, причины образования дефектности и т.д.

Надежные квантовохимические расчеты ППЭ для многочастичных систем сложны. Поэтому можно воспользоваться методами построения модельных ППЭ, для которых параметры эмпирической функции $U(q_i)$ подбираются по экспериментальным данным (спектроскопическим, термохимическим, кинетическим), либо оцениваются в рамках упрощенного теоретического расчета.

В нашем представлении, процесс роста кристалла определяется взаимодействием сольватного комплекса, примесей с кристаллом в области АПС. Сольватный комплекс в ассимптотических областях имеет свой набор нормальных колебаний, отличных от нормальных колебаний решетки. В седловых точках координаты кристаллогенетического процесса (область АПС) при взаимодействии сольватного комплекса с фононами, излучаемыми кристаллом, возникает перестройка конфигурации атомов сольватной структуры, изменение спектра нормальных колебаний комплекса, что приводит к разрыву связей с молекулами растворителя и к последующему встраиванию строительных частиц в грань кристалла.

Определенные выше изменения спектра нормальных колебаний требуют преодоления некоторого энергетического барьера — энергии активации. Потенциальный барьер энергии активации в данном кристаллографическом направлении зависит от всех нормальных колебаний системы. Таким образом, на штурм энергетического барьера выходят не отдельные ионы растворенного вещества, а единая система взаимодействующих атомов кристалла, иона, растворителя. А потом уже на покоренной вершине энергетического барьера происходит окончательное перераспределение связей (кристалл + ион × растворитель)⇒(кристалл × ион + растворитель).

Для теоретического анализа предложенной модели процесса кристаллогенеза будем исходить из предположения о том, что его скорость и механизм определяется свойствами некоторой выделенной геометрической конфигурации системы «кристалл–раствор». Примем, что эта конфигурация соответствует седловой точке на ППЭ, в которой координаты q_i принимают значения $q_i^{\neq}$ (рис. 3). Как принято в теории ППЭ назовем ее активированным комплексом (АК), или переходным состоянием. Использование теории активированного комплекса позволяет теоретически исследовать процесс кристаллогенеза в два этапа: 1) расчет модельной ППЭ; 2) установление координаты процесса на ППЭ с учетом требований сохранения симметрии нормальных колебаний в системе.

Таким образом, установление механизма кристаллогенеза в первую очередь связано с выяснением того, как ядра могут перейти из одной долины ППЭ к другой. Возможные направления перестройки ядерной конфигурации, по нашим представ-

лениям, определяются правилами отбора допустимой симметрии нормальных колебаний в системе и высотой энергетического барьера. При этом определение минимумов и седловых точек ППЭ приобретает самостоятельное фундаментальное значение, так как нахождение соответствующих геометрических конфигураций и их энергий позволяет предсказать механизм протекания процесса.

Сформулируем правила по аналогии с [22, 23] для оценки величины энергетического барьера для различных путей кристаллогенетического процесса (т.е. для различных координат процесса кристаллогенеза). Наш подход будет состоять не в расчетах энергетических барьеров, а в том, чтобы показать роль симметрии ППЭ в оценке вероятной формы координаты процесса.

По законам квантовой механики отдельные симметричные движения не будут давать вклад в координату процесса, тогда как несимметричные колебания вклада давать не будут никогда, за исключением максимумов и минимумов на ППЭ (например, в седловой точке).

Однако отличие амплитуды вероятности перехода вдоль координаты кристаллогенетического процесса отлично от нуля только в случаях, если выполняется условие:

$$\Gamma_{\Psi_0} \times \Gamma_{\Psi_r} \subset \Gamma_Q, \qquad (5)$$

где Γ_{Ψ_0} – группа симметрии основных состояний, Γ_{Ψ_r} – группа симметрии координаты кристаллогенетического процесса, Γ_Q – группа симметрии возбужденного состояния системы кристалл–среда, т.е. эффективными могут быть лишь те возбужденные состояния системы «кристалл–среда», симметрия которых соответствует симметрии основных состояний и координаты кристаллогенетического процесса.

Изменение симметрии нормальных колебаний возможно благодаря тому, что в седловых точках координаты кристаллогенетического процесса всегда выполняется условие (3), т.е. конфигурация ядер допускает произвольную симметрию, а, следовательно, и ее перестройку в конечное состояние, соответствующее спектру колебаний кристалла (фононов).

Таким образом, в точках максимума или минимума координаты процесса (седловых точках), в которых движения ядер могут стать несимметричными, в восходящих или нисходящих ветвях (рис. 2, 3) станут симметричными. Это может произойти лишь потому, что меняется точечная группа и происходит уменьшение симметрии. Это свойство несимметричного колебания. Оно всегда понижает симметрию и меняет точечную группу.

Концентрационный (динамический) пограничный слой. В этом случае в системе возникают явления самоорганизации в общем объёме раствора и на уровне ПС раствора около кристалла [13, 17, 18]. Рассмотрим процессы свободной конвенции раствора возле вертикальной грани кристалла высотой h в окружении стратифицированного раствора. Выберем начало координат на нижнем краю грани, ось X направляется вертикально в её плоскости, а ось Y перпендикулярно грани. Тогда уравнение концентрационной свободной конвенции имеет вид [8]*:

* Экспериментально установлено [17], что перепад температуры в ПС $\Delta T \sim 10^{-2}$, поэтому влиянием температурного поля на массоперенос в ПС пренебрегалось.

$$V_x \frac{\partial V_x}{\partial x} + V_y \frac{\partial V_y}{\partial y} = \nu \frac{\partial^2 V_x}{\partial y^2} + g\alpha_c C', \tag{6}$$

$$V_x \frac{\partial C}{\partial x} + V_y \frac{\partial C}{\partial y} = D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2}, \tag{7}$$

$$\frac{\partial V_x}{\partial x} + \frac{\partial V_y}{\partial y} = 0. \tag{8}$$

где V_x, V_y – скорости конвективного движения раствора в ПС вдоль осей x, y; D – коэффициент диффузии; $\alpha_c = \frac{\partial \rho / \partial c}{\rho}$; C′=C–C(x); C(x) – поле концентрации стратифицированного раствора ν – кинематический коэффициент вязкости раствора.

Граничное условие для концентрации C (y=0) является выражением, учитывающим баланс масс на межфазной границе [29]:

$$D\left(\frac{\partial C}{\partial y}\right)_0 = \left(\rho_{кр} - C(0)\right) \cdot V_0, \tag{9}$$

где $r_{кр}$ – плотность кристалла, V_0 – скорость роста грани кристалла.

Для поля скоростей граничные условия имеют вид:

$$Y = 0,\ V_x = V_y = 0;\ y \to \infty,\ V_x = 0,\ C = C(x). \tag{10}$$

Уравнения (6 – 8) могут быть преобразованы в обыкновенные дифференциальные уравнения введением независимой переменной [ ]:

$$\xi = \left(\frac{G}{4 \cdot x \cdot h^3}\right)^{\frac{1}{4}} \cdot y,\ G = \frac{g \cdot \alpha_c \cdot \Delta C_0 \cdot h^3}{\nu^2}, \tag{11}$$

где ΔC_0 – перепад концентрации в КПС при x = 0.

Поля концентрации и скоростей конвективного движения раствора в ПС определяются выражениями:

$$V_x = \frac{2\nu}{h^{3/2}} G^{\frac{1}{2}} \cdot \sqrt{x} \cdot \varphi'(\xi), \tag{12}$$

$$V_y = \nu \left(\frac{G}{4 \cdot x \cdot h^3}\right)^{\frac{1}{4}} (\xi \cdot \varphi' - 3\varphi), \tag{13}$$

$$C(y) = C(x) - \Delta C_0 \cdot \theta(\xi). \tag{14}$$

Используя преобразования ξ и функций θ(ξ) и φ(ξ)

$$\varphi(\xi) = Pr_c^{-\frac{3}{4}}\,\varphi^{(0)}\left(Pr_c^{\frac{1}{4}}\,\xi\right),\quad \theta(\xi) = \theta^{(0)}\left(Pr_c^{\frac{1}{4}}\,\xi\right), \tag{15}$$

где $Pr_c = \nu/D$, получаем следующие уравнения

$$\varphi^{(0)\prime\prime\prime} + (1-\gamma)\cdot\theta^{(0)} = 0, \tag{16}$$

$$\theta^{(0)\prime\prime} + 3\varphi^{(0)}\theta^{(0)\prime} - 4\frac{\gamma}{1-\gamma}\varphi^{(0)\prime} = 0. \tag{17}$$

Из уравнений (15 – 17) следует, что при изменении числа Прандтля (Pr_c) толщины динамического и концентрационных полей изменяются по закону

$$\delta_V = \frac{\delta_V^{(0)}}{Pr_c^{1/4}},\quad \delta_c = \frac{\delta_c^{(0)}}{Pr_c^{1/4}}, \tag{18}$$

где $\delta_V^{(0)}$ и $\delta_c^{(0)}$ находятся из уравнений (16, 17).

$$\delta_c^{(0)} \approx \delta_V^{(0)} \approx \left(\frac{4\cdot x\cdot \nu^2}{g\cdot\alpha_c\cdot\Delta c}\right)^{1/4} \tag{19}$$

Численное решение при различных значениях g изображены на рис. 4.

Представив уравнения (6 – 8) через усреднённые значения переменных и их производных получим следующие оценочные выражения для толщины КПС и скоростей движения раствора в ДПС

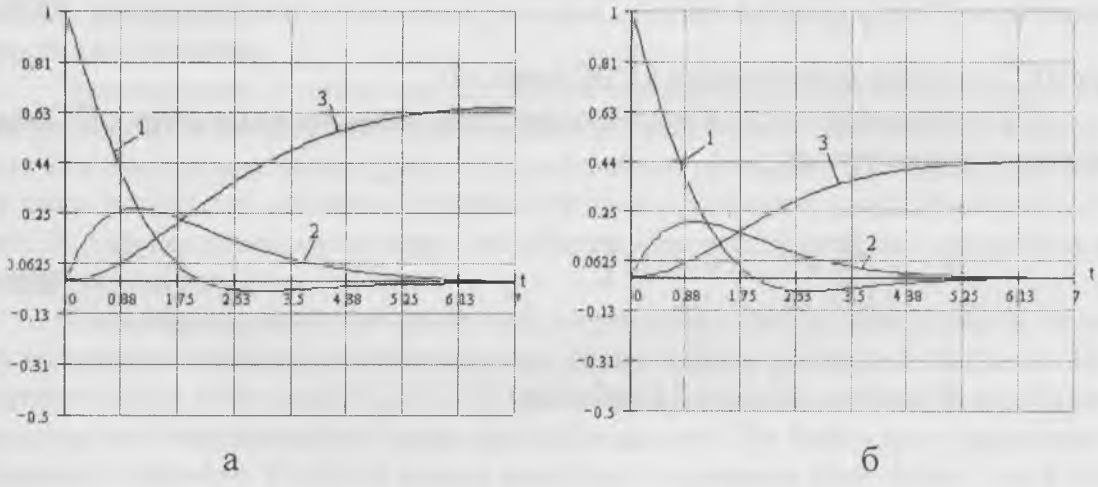


Рис. 4. Структура конвективного и концентрационного пограничного слоя раствора около вертикальной грани растущего кристалла при различных градиентах стратификации раствора *(а – 0.1, б – 0.2). 1 - ≈ ΔC, 2 - ≈ V_x, 3 - ≈V_y*

$$\delta_c = \left(\frac{D \cdot v \cdot x}{g \cdot \alpha_c (\Delta C + k \cdot x)} \right)^{\frac{1}{4}}, \tag{20}$$

$$V_x = \left(\frac{g \cdot \alpha_c \cdot x \cdot D}{v \cdot (\Delta C + k \cdot x)} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \Delta C, \tag{21}$$

$$V_y = -\left(\frac{g \cdot \alpha_c \cdot \Delta C \cdot D^3}{v \cdot x} \right)^{\frac{1}{4}} \frac{\Delta C}{\Delta C + k \cdot x}, \tag{22}$$

где ΔС – перепад концентрации раствора в КПС, k – градиент стратификации раствора.

В соответствии с энергетической теорией устойчивости ДПС устойчив при выполнении условия [5]

$$\frac{x}{\delta_V} \le 2 \frac{\Delta C + k_1 x}{\Delta C}. \tag{23}$$

Из (23) следует, что ДПС более устойчив в случае концентрационной стратификации раствора. При достаточно больших x случайные флуктуационные отклонения параметров ДПС будут нарастать, что приводит к потере устойчивости ламинарного конвективного движения раствора в ДПС.

Нестационарные условия роста кристалла•. В теории нелинейных динамических систем показано, что образование нестационарных пространственно–временных структур возможно в переходные периоды от одного стационарного состояния в другое [28]. Таким образом, дефектность матрицы кристалла может возникать только в тех случаях, когда процессы хотя бы в одной подсистеме системы "кристалл–среда" протекают в нестационарном режиме.

Влияние примесей на массоперенос в пограничном слое и кинетику роста крис-

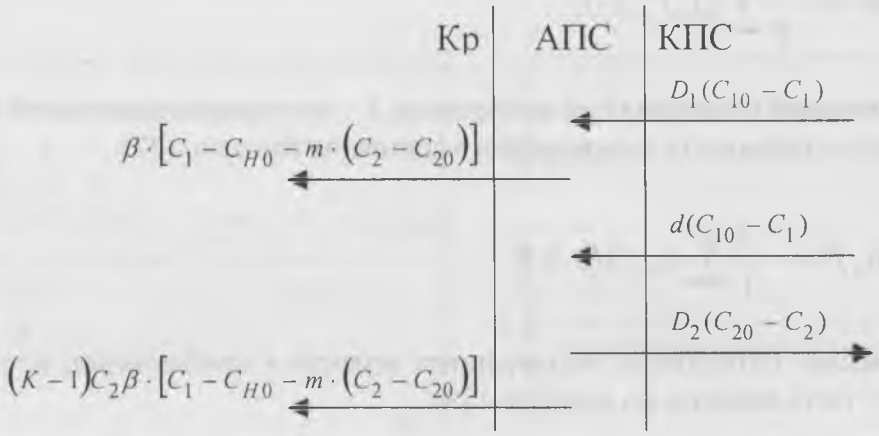


Рис. 5. Схема массопотоков основного компонента в системе «расствор – ПС–кристалл».

• Рассматривается нестационарные механизмы роста кристалла, связанные с нестационарностью подсистем в системе "кристалл–среда" и изменяющими внешними условиями (изменяются ТРХ параметры).

талла. Примеси, присутствующие в растворе, изменяют топологию ППЭ, в частности, смещают точку равновесия между кристаллом и средой. Например, KCl в растворе $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ понижает растворимость основного компонента, а добавка хрома наоборот повышает растворимость квасцов [29]. Схему (рис. 5) массопотоков на границе "АПС – среда" с учётом процессов взаимной диффузии основного компонента C_1 и примеси C, повышающей растворимость основного компонента, в линейном приближении можно представить в виде [18]:
где δ_c – толщина КПС, $\delta_c D$, $\delta_c d$ – коэффициенты диффузии и взаимной диффузии основного компонента и примеси, β – кинетический коэффициент кристаллизации, K – коэффициент захвата примеси кристаллом, $m = dC_H/dC_2$ – наклон линии ликвидуса, C_{H0} – растворимость основного компонента при концентрации примеси в растворе C_{20}, C_{10} – концентрация основного компонента в растворе.

Кинетические уравнения изменения концентрации основного компонента C_1 и примеси C_2 на границе "АПС – среда" имеют вид

$$\dot{C}_1 = D(C_{10} - C_1) - \beta[C_1 - C_{H0} - m(C_2 - C_{20})], \quad (24)$$

$$\dot{C}_2 = d(C_{10} - C_1) + D(C_{20} - C_2) - (K-1)C_2\beta[C_1 - C_{H0} - m(C_2 - C_{20})]. \quad (25)$$

В теории необратимых процессов согласно И. Пригожину [3] для бесконечно малых вариаций переменных производство энтропии P = dS/dt удовлетворяет условиям:

$$dP \le 0, \quad \text{(условие эволюции)} \quad (26)$$

$$P \to min,\ dP = 0. \text{(условие равновесия)} \quad (27)$$

Для открытых систем при заданных термодинамических параметрах T и P условия равновесия имеют вид

$$P = -\frac{1}{T}\sum \mu_r J_r \ge 0, \quad (28)$$

где μ_r – химический потенциал r-го компонента, J_r – его термодинамический поток.

Условие устойчивости стационарного состояния согласно (27)

$$\delta_x P = -\frac{1}{T}\sum \delta\mu_r \delta J_r \ge 0. \quad (29)$$

Химические потенциалы растворённых веществ в приближении идеальных систем могут быть найдены по формулам [9]:

$$\mu_1 = \mu_{10}(P,T) + kT(\ln C_1 + \beta_{11}C_1 + \beta_{12}C_2), \quad (30)$$

$$\mu_2 = \mu_{20}(P,T) + kT(\ln C_2 + \beta_{21}C_1 + \beta_{22}C_2). \quad (31)$$

Термодинамические потоки определяются из уравнений (24, 25). Анализ уравнения (29) показывает, что в системе, изображенной на рис. 5 возможно три состоя-

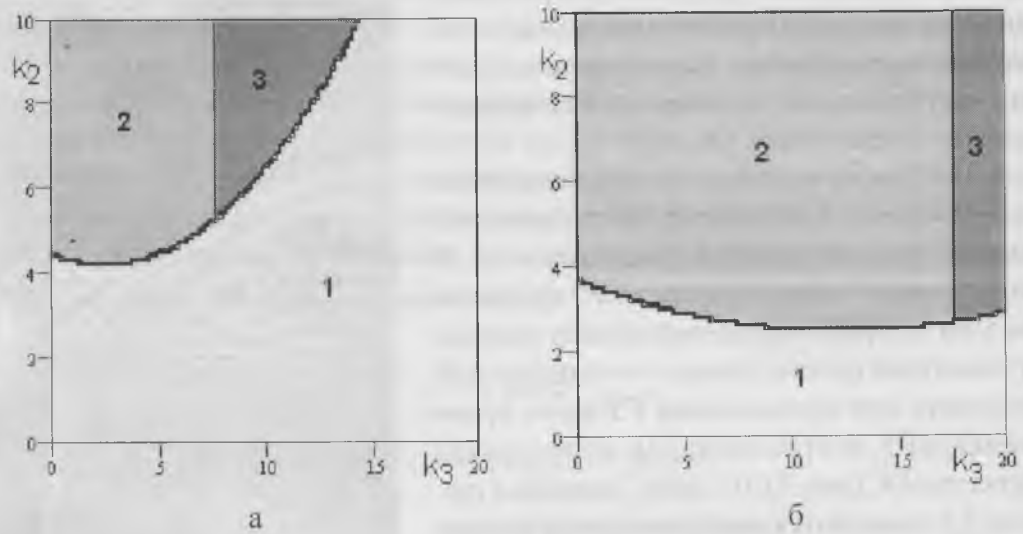


Рис. 6. Области состояний текущего равновесия в зависимости от значений k_2 и k_3 при кинетическом (а) и диффузионном (б) режимах роста кристаллов.

ния текущего равновесия массопереноса основные компоненты и примеси в ПС в зависимости от значений C_{10}, C_{20}, b, m, D, d, K: устойчивый узел, устойчивый фокус и центр [25]. На рис. 6 изображены области соответствующих состояний текущего равновесия в зависимости от значений

$$k_2 = \frac{d \cdot C_{10}}{D \cdot C_{20}}, \quad k_3 = \frac{(K-1) \cdot \beta \cdot C_{10}}{D}, \tag{32}$$

при диффузионном и кинетическом режимах роста.

На рис. 7 представлены решения уравнений (24, 25) при одинаковых k_2 и k_3 в кинетическом и диффузионном режимах роста кристалла.

В случае кинетики массопереноса основного компонента и примеси в КПС в

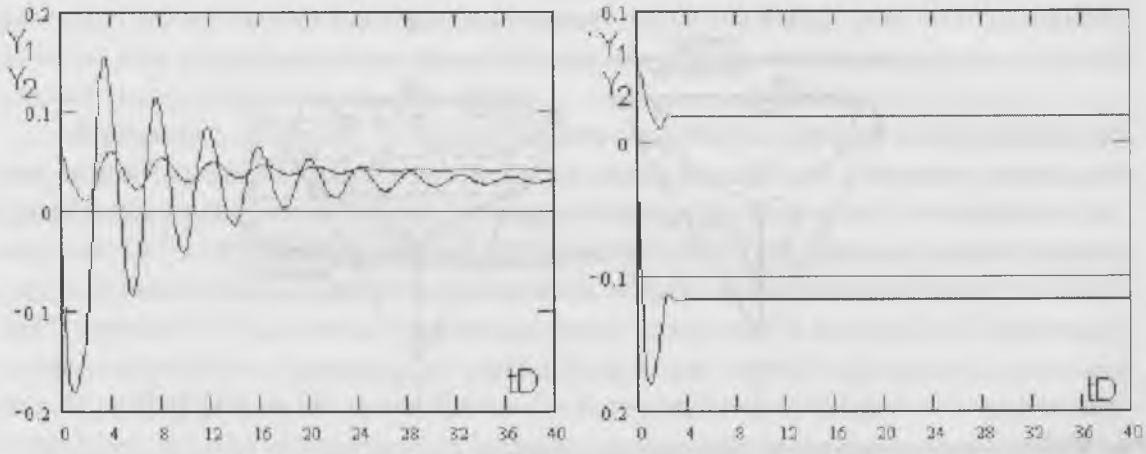


Рис. 7. Изменения во времени концентрации основного компонента Y1 и примеси Y2 при значениях E=0.4, k_2=7, k_3=8 в кинетическом (а) и диффузионном (б) режимах роста кристалла.

режимах устойчивого фокуса и центра захват примесей растущей гранью происходит автоколебательном режиме. Данное явление даёт одно из объяснений возникновения микрозональности кристаллов [20, 26].

При росте кристалла в гомогенном растворе на начальном этапе возле его граней образуется стационарный пограничный слой. В последующие этапы возникает КРР градиентная зона которого перемещается вниз по объёму замкнутой кристаллизационной полости. В результате при прохождении ГЗ вдоль грани происходит нестационарная перестройка структуры ПС (рис. 8). В "следу" движения границы ГЗ появляются многочисленные центры роста на грани кристалла. Природа этих центров роста взаимосвязана с расположением субмикроскопических жидких включений в пирамидах нарастания граней (рис. 9) [14, 16].

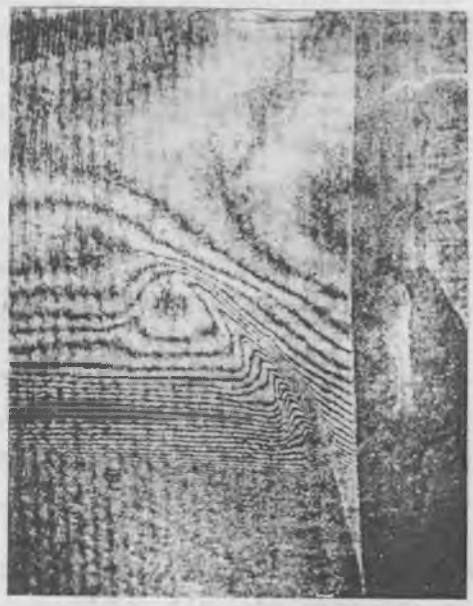


Рис. 8. Интерферограмма, характеризующая перестройку КПС при погружении ДПС в зону стратификации [17].

Рост кристаллов в гетерогенных растворах. Природные наблюдения и результаты модельных экспериментов свидетельствуют о преобладающем росте кристаллов не из гомогенных ионно–молекулярных растворов, а из гетерогенных, жидкая среда которых насыщена взвешенной примесью – мельчайшими твёрдыми частицами различной, преимущественно субмикроскопической и микроскопической степени дисперсности [1, 2, 4, 7, 14, 31]. Кристаллизация в таких условиях осуществляется присоединением к кристаллическому зародышу, а затем и встраиванием в грани растущего кристалла упомянутых частиц, представляющих собой относительно крупные трёхмерные кристаллостроительные элементы–микроблоки, газовые пузырьки, обломки кристаллов, капельки нефти и пр.

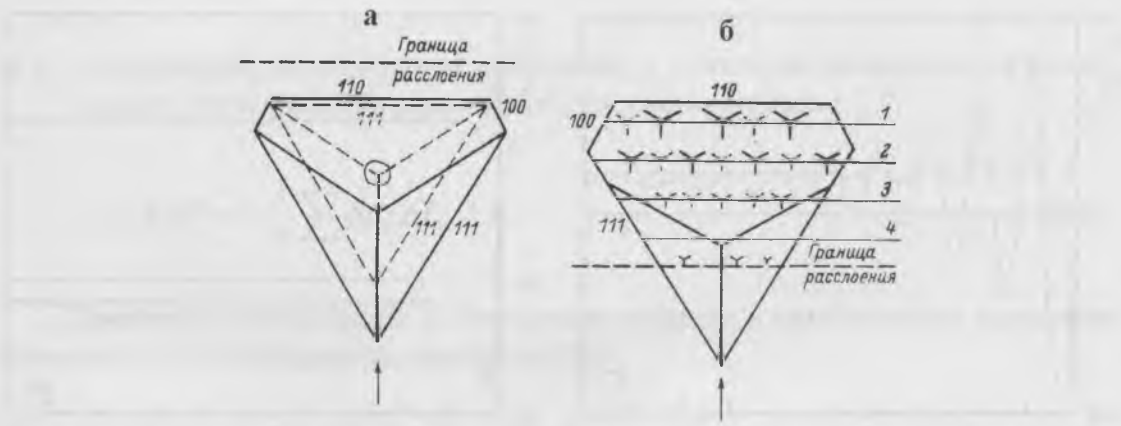


Рис. 9. Идеализированная схема расположения центров роста на грани (111) алюмокалиевых квасцов, ориентированных веритикально. а - пунктиром показана вициональная пирамида, расположенная над регенерационными включениями, основным контуром - положение той же приамиды через некоторое время; б - многочисленные центры роста, формирующиеся в «следу» передвижения границы расслоения; 1-4 - гориозантальные уровни былого положения границы расслоения [14].

Эффективность масс–захвата возрастает с увеличением степени перенасыщения раствора и определяется прежде всего плотностью частиц. Расстояние, на которое распространяется воздействие кристалла на кристаллики, оценивается приблизительно в 1 см и объясняется действием силы вязкого трения [13, 14, 18, 19].

На взвешенные примеси, находящиеся поблизости от грани растущего кристалла, действуют две силы – гидродинамическая (f) и сила тяжести (g). Величину продольного поля скоростей возле вертикальной грани растущего в нестратифицированном растворе кристалла, например, алюмокалиевых квасцов при перенасыщении 10 г/см^3 можно определить по формуле (22)

$$V_y \approx -0.1 \text{ мм/с}.$$

Сила вязкого трения оценивается по формуле Стокса:

$$f = 6\pi\eta r V_y \approx 10^{-7} r, \tag{33}$$

где r – линейные размеры примеси (частиц).

Сила тяжести с учётом выталкивающей силы вычисляется по формуле

$$g = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \left(\rho_{пр} - \rho_{рас}\right) \approx 2.8 \cdot 10^3 \, r^3. \tag{34}$$

Зависимость между этими показателями определяется отношением

$$\frac{g}{f} = \frac{10^{-7} \, r}{2.8 \cdot 10^3 \, r^3} \approx 0.36 \cdot \frac{1}{r^2} \cdot 10^{-10}. \tag{35}$$

Значение g/f < 10 характерно для частиц размером r < 0.06 мм.

В случае роста кристалла в стратифицированном растворе вследствие стабилизации пограничного слоя снижается скорость всасывающего потока из окружающего раствора. Захват частиц наклонными гранями при этом может уменьшиться вплоть до нуля, а их встраивание при гравитационном оседании в основном происходит на горизонтально ориентированных гранях.

В реальных системах большинство зародышей возникает на поверхностях посторонних частиц. На начальном этапе рост образовавшихся трёхмерных зародышей происходит в кинетически лимитированном режиме и увеличение его линейных размеров от 10^{-7} до 10^{-5} см совершается в течение 10^2–10^3 с [29]. Таким образом, за время своего существования микроблок, попадая в область гидродинамического "всасывания", согласно (35), достигает грани растущего кристалла. В области АПС присоединение микроблока и чужеродных частиц происходит за счёт ван–дер–ваальсовских сил [31, 32]. В результате грани кристалла могут расти одновременно по дислокационному механизму, механизмам двумерного зародышеобразования и микроблочного роста.

Взвешенная примесь захваченная кристаллом локализуется на его грани и экранирует фононное излучение кристалла в раствор. В результате локальная область грани возле взвешенной примеси прекращает свой рост. Частицы могут передвигаться под воздействием сил кристаллического роста, оставляя за собой след, состоящий из

Рис. 10. Формирование радиальных неоднородностей (а) и ореола мелких включений (б) вокруг пузырька, испытавшего колебания в канале зарастания.

включений раствора или обрастать, образуя твёрдые включения [7, 14, 24]. Необходимо отметить, что локализованная на грани взвешенная примесь нарушает стационарность ДПС, образуя по ходу конвективного потока ПС зоны обтекания. (рис. 10,а) Таким образом, взвешенная примесь нарушает стационарный рост грани не только в локальной области возле себя, но и в области зоны обтекания с образованием включений (рис. 10, б).

Преобразование включений. Начальное содержимое и формы включений на протяжении длительного геологического времени в той или иной степени изменяются. Вскрытие причин, направления и степени таких изменений имеет особое значение для оценки вероятности получаемой с помощью флюидных включений информации о генезисе минералов [6, 7, 24]. Анализ генетической информативности преобразованных включений позволяет восстанавливать условия их образования [11]. Как правило исследователи рассматривают эволюционные изменения во включениях в рамках термодинамического подхода. Однако процессы, происходящие в системе "матрица кристалла – включения", происходят далеко от теплового равновесия.

Поэтому, эволюцию подобных систем необходимо рассматривать в рамках синергетики [3, 28]. Неравновесные фазовые переходы синергетических систем в отличие от термодинамического подхода включают в себя колебания и образование пространственно–временных структур. Важная роль в теории динамических систем принадлежит теории бифуркаций, которая позволяет изучать временную эволюцию структур. В результате взаимодействия флюида, кристалла и окружающей среды происходят перераспределения фазовых структур в матрице кристалла. Так как изменения управляющих параметров внешней среды (ТРХ) в общем случае непредсказуемы, эволюция системы недетерминирована и носит вероятностный характер*. Фазовые изменения, которые происходят при остывании в природных условиях обычно наблюдают в лаборатории в обратном порядке. Однако, любые физические изменения в системах необратимы. Поэтому, информация о ТРХ условиях, существующих во время образования включений в общем случае не может интерпретироваться однозначно [10]. Исследования механизмов образования флюидных включений в минералах,

* В определенных случаях изменения ТРХ – параметров окружающей среды известно, эволюция детерминирована, т.е. можно восстановить закономерности преобразований включений после их захвата.

преобразования формы и состава вакуолей во времени и пространстве на основе законов синергетики открывает возможность более объективного познания как самих включений, так и изучения кристаллогенеза.

Список литературы

1. *Воробьев Ю.К.* Закономерности роста и эволюции кристаллов минералов. М.: Наука. 1990. 184 с.
2. *Петров Т.Г., Трейвус Е.Б., Пунин Ю.О., Касаткин А.П.* Выращивание кристаллов из растворов. Л.: Недра. 1983. 200 с.
3. *Гленсдорф П., Пригожин И.* Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М. 1973. 280 с.
4. *Григорьев Д.П.* Онтогения минералов. Львов. 1961. 284 с.
5. Джозеф Д. Устойчивость движения жидкости. М.: Мир.1981. 638 с.
6. Ермаков Н.П. Геохимические системы включений в минералах. М: Наука. 1972. 376 с.
7. *Калюжный В.А.* Основы учения о минералообразующих флюидах. Киев: Наук. думка, 1982. 240 с.
8. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика: учебное пособие. Т.6 (Гидродинамика). М.: Наука. 1988. 734 с.
9. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. т.4. М.:Наука, 1964. 567с.
10. *Летников Ф.А.* Синергетика геологических систем. Новосибирск: Сиб. отд. РАН, 1992. 230 с.
11. *Мельников Ф.П.* Флюидные включения в минералах – как фактор самоорганизации кристаллического вещества. / Труды IX Международной конференции по термобарогеохимии. – Александров: ВНИИСИМС, 1999. – С. 136.
12. *Петровский В.А.* Кристаллогенезис в неоднородных средах. Новые подходы в исследованиях. // Вестник Ин–та геологии Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар. 1997. С. 7–8.
13. *Петровский В.А.* Процессы самоорганизации в пограничном слое кристалл-среда. Сыктывкар. Ин–т геологииКоми НЦ УрО РАН.1999. 55 с.
14. Петровский В.А. Рост кристаллов в гетерогенных растворах. Л.: Наука. 1983. 144 с.
15. Петровский В.А. Пространственно–временные структуры в системе «кристалл – среда. Вестник Ин–та геологии Коми НЦ УрО РАН. №10. Сыктывкар. 1977. с. 1 – 4.
16. Петровский В.А. Пространственно–временная эволюция кристаллообразующей среды и ее роль в онтогенении включений. // Труды VII Всесоюзного совещания по термобарометрии и геохимии рудообразующих флюидов. Львов, 1985. с.8–9.
17. Петровский В.А., Трошев С.А, Щанов М.Ф. Динамика пограничного слоя растущего и растворяющегося кристалла. Сыктывкар: Геонаука, 1990. 68 с. (Институт геологии Коми НЦ УрО РАН).
18. Петровский В.А., Трошев С.А., Щанов М.Ф. Взаимодействие кристалла и среды. Сыктывкар. 1992. 328 с.
19. Петровский В.А., Трошев С.А., Юшкин Н.П. Механизм микроблочного роста кристаллов в гетерогенных средах // Докл. РАН. 1994. Т. 337, №4. С. 497–498.
20. Петровский В.А., Трошев С.А. Самоорганизация процессов массопереноса в кристаллообразующей системе и ее роль в формировании зональности кристаллов. Сыктывкар: Геопринт, 1995. 16 с. (УрО, РАН, Институт геологии).
21. Петровский В.А., Мальцев А.С., Трошев С.А. Роль колебательной симметрии в процессах самоорганизации системы “кристалл – среда”. – Сыктывкар: Геопринт, 1996. –23 с. (УрО РАН, Коми НЦ, Институт геологии).
22. Пирсон Р, Басоло Ф. Механизмы неорганических реакций. М.: Мир, 1971. 592 с.

23. Пирсон Р. Правила симметрии в химических реакциях. М.:Мир,1979. 592 с.
24. Рёддер Э. Флюидные включения в минералах. т.1. М.: Мир, 1987. 560 с.
25. Трошев С.А., Петровский В.А., Коснырев Н.В. Нелинейные процессы в кристаллообразующих системах и роль в морфолого–анатомическом строении кристаллов // Минеральные индивиды, агрегаты, парагенезисы: Минералогический сборник № 24. Сыктывкар, 1995. С. 73–84.
26. Трошев С.А., Петровский В.А., Хитюнин В.П. Образование структур при необратимых процессах кристаллогенеза. М. 1994. 61 с. Деп. в ВИНИТИ 11.08.94. № 2088–В94.
27. Труфанов В.Н. Молекулярная, надмолекулярная и кристаллическая формы существования природных систем "минерал – флюид". // Труды IX Международной конференции по термобарогеохимии. Александров: ВНИИСИМС, 1999. С. 16–17.
28. Хакен Г. Синергетика: Иерархии неустойчивостей в самоорганизующихся системах и устройствах. М.: Мир.1985. 423 с.
29. Чернов А.А. Процессы кристаллизации // Современная кристаллография. т. 3. Образование кристаллов – М: Наука, 1980. –С. 7–232.
30. Энциклопедия химическая. – М.: Сов. Энциклопедия, 1990.
31. Юшкин Н.П. Теория и методы минералогии. – Л., 1977. – 291 с.
32. Nielsen Kenneth., Hill James C. // Ind. And Eng. Chem. Fundam. 1979. V.15. № 3. P. 149–163.

Институт геологии
Коми НЦ УрО РАН

ОСОБЕННОСТИ МАГМАТОГЕННО – ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ФОРМИРОВАНИЯ СЕРЕБРЯНО – ПОРФИРОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ БОЛЬШОЙ КАНИМАНСУР В СЕВЕРНОМ ТАДЖИКИСТАНЕ (ПО ДАННЫМ ГЕОЛОГО–ТЕРМОБАРОГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ).

Н. И. Андрусенко, В.В.Потапьев

Параллельное изучение для одних и тех же объектов флюидных включений в породообразующих минералах вмещающих пород, где они соседствуют с магматическими включениями, и в гидротермальных минералах руд позволяет углубить представления о физико–химических условиях становления самих пород на различных этапах, а также прояснить всегда актуальный вопрос о связи оруденения с магматизмом. Подобные работы для месторождений, ассоциирующих с вулканогенными образованиями, пока немногочисленны (Вончаров и др. 1984, 1985, Мергенов, Кожахметов, 1984, Подгорных, 1985, Шапенко, Раткин, 1980 Мамаджанов, Фозилов, 1998).

Нами такое исследование было проведено на месторождении Большой Канимансур серебряно–порфирового типа (Потапьев, 1989), расположенном в пределах Адрасманской вулканической мульды позднегерцинской Кураминской зоны Срединного Тянь–Шаня в Северном Таджикистане. Мульда выполнена толщами переслаивающихся вулканогенных пород андезит–дацит– риолитового состава (C_2–P_1) и сопряженными с ними интрузивными риолитами и аляскитовыми гранитами. Субвулканические риолиты, с которыми связано оруденение, слагают куполовидный лакколит с массой послойных инъекций и представлены полосчатыми разновидностями, игнимбритами, кластопорфирами, кластоневадитами с фациальными переходами в эксплозивные брекчии. По текстурно–структурным особенностям и минеральному составу они весьма сходны с вмещающими сферолит–порфировыми и фельзит–порфировыми лавами и лавобрекчиями трех толщ (тавакской, кушайнакской тарыэканской), подстилающихся андезитовыми порфиритами и туфами. В средней части кальдеры вулканиты перекрыты глинистыми осадками верхней перми, а завершается разрез верхнемеловыми осадочными породами. В рудном поле, ограниченном мощными глубинными разломами, выделяются три участка: Восточный с древними пещерными разработками на серебро, Новый и Меридиональная зона, представляющая главную промышленную ценность Большого Канимансура.

Прожилково–вкрапленное оруденение образует штокверковую залежь в сводовой части интрузива (у гребня и вершинных куполов) под экранам плотных калиевых риолитов верхней тавакской эффузивной толщи, развитую также в породах средней более пористых, сферолит–порфировой толщи, активно пропитанной интрузивным материалом. Продуктивные породы несут признаки магматического замещения и дробления, интенсивной трещиноватости и гидротермального метаморфизма по типу березитизации, с развитием негидратированных светлых слюд и высокожелезистых хлоритов (Русинова, 1985). На глубину оруденение контролируется силловыми фациями и краевыми зонами интрузива.

Геологические данные по особенностям локализации оруденения указывают на возможное развитие рудного процесса в замкнутых условиях термостатирования.

Обилие полосчатых структур, игнимбритов, экоплозивных брекчий, явлений протоклаза, оскольчатый характер фенокристов и их глубокая коррозия, комплементарность состава вулканитов свидетельствуют о становлении рудоносного интрузива в обстановке расслаивания расплава и об активном флюидно–магматическом взаимодействии в нем.

В составе руд представлены несколько минеральных ассоциаций по иному называемых (В. М. Мясников и др.) минеральными комплексами: 1– допродуктивные кварц–баритовая и кварц–гематитовая ассоциации (желе–зоблесковый комплекс); продуктивные: II – сфалерит–галенитовая и слабосереброносная арсенопиритовая и халькопиритовая ассоциации (медно–висмутовый комплекс с ранним серебром) – развиты на глубоких горизонтах; III, IV – основная продуктивная группа медьсодержаших свинцово–серебряных ассоциаций (III – серебро–полиметаллический и IV – серебро–свинцовый комплексы), развиты на верхних, средних и фланговых участках; V – послерудный комплекс, представленный кварц–барит–карбонатной и гематитовой ассоциациями, также как и I железоблесковый практически не серебросен. Серебро встречается в самородном виде, но основная масса во многих собственно серебряных минералах (полибазит, аргентит, акантит, айкинит, матильдит, прустит, пираргирит, пирсеит, штроймерит дискразит), которые тонкодисперсно рассеяны в блеклых рудах, борните, халькозине, галените, сфалерите и других простых сульфидах, а также во вмещающих породах. Из жильных минералов с рудами чаще ассоциируют барит, флюорит, кальцит, реже кварц. Распределение минеральных ассоциаций во времени и пространстве (стадиальная и фациальная зональность) однотипны для всего рудного поля, отдельных участков месторождения и рудных зон. Наблюдается общая тенденция обогащения внутренних частей залежи серебром, свинцом и цинком, ближе к флангам и на верхних горизонтах размещаются богатые и бедные серебряные руды, которые окаймляются еще более бедными разностями чисто серебряных руд. На глубоких горизонтах участки повышенной трещиноватости и гидротермального изменения пород обогащены медно–висмутовой минерализацией иногда с золотом и вольфрамом.

Материал для исследования флюидных и магматических включений был собран в течение нескольких полевых сезонов из кернов скважин, горных выработок и естественных обнажений в рудном поле.

Магматические включения для данного месторождения изучались впервые с целью уточнения критериев определения при картировании весьма сходных по облику интрузивных и эффузивных образований, выяснения физико–химических параметров формирования субвудканических продуктивных пород эволюции магматогенно–гидротермального процесса.

Магматические включения находились в порфировидных вкрапленниках кварца вулканогенных пород и эволюциии магматогенно–гидротермального процесса.

Наиболее подробно изучены фенокристаллы бипирамидального и оскольчатого кварца, достигающие размера 5–7 см, из невадитов (кластопорфироядерной фации глубоко эродированного интрузива Адрасман–баши, где на поверхность выведены крупнопорфировые дезинтегрированные породы. Из развалов на обнажении собрана уникально большая проба (200 г) магматического кварца, что позволило подвергнуть его различным анализам. Спектральным полуколичественным анализом в данном кварце установлены примеси (в %) марганца (0,003), свинца (0,01), магния, кальция (по 0,1) бария (0,02), алюминия (0,5), титана (0,001), хрома (0,02), меди (0,01), ванадия (0,001), никеля (0,001), бериллия (0,0001), галлия (0,0001).

Атомно–абсорбционным анализом в кварцевых вкрапленниках определены

примеси (в %) золота ($1,4x10^{-5}$) и серебра ($5,5x10^{-2}$), а нейтронно–активационным анализом примеси (в г/т) золота (0,0069), серебра (1,0535), мышьяка (1,7820), сурьмы (3,8970), кобальта (0,2421), скандия (0,1999). Интересно отметить, что наличие тонкодисперсного и самородного серебра было зафиксировано микроскопически и лазерным микроспектральным анализом вокруг кварцевых обособлений в базисе кварцевых порфиров, в вулканическом стекле и обломках микрофельзитов рудовмещающих пород на месторождении (Лобанов, 1988).

Анализ тройной водной вытяжки (лаборатория ВИМС) из 100 г навески магматического кварца показал следующее содержание компонентов (в мг/эв):Na–0, 011, К – 0,072, Са – 0,024, Mg –0,005, сумма катионов 0,112; HCO_3– 0,1, Cl – 0,019, SO_4– 0,003, сумма анионов 0,122.

Хроматографический анализ 3–х граммовой навески этого кварца (фракция 0,5–0,25) с термической экстракцией газов установил в газовой составляющей включений содержание (в $см^3$ /г) паров воды (1,19), углекислого газа (0,022), метана (0,0018), водорода (0,0022).

Декрепитационный анализ в интервале нагрева данного кварца 0–800 °С выявил слабую Д–активность (от 32 до 220 импульсов) с максимальными значениями в интервалах 300–400 и 500–600°С и одним минимальным максимумом растрескивания при температуре 700–800°С, который, возможно, соответствует выделению газов из магматических включений.

Визуально–микроскопическое изучение магматических включений производилось параллельно в шлифах и полированных пластинках толщиной 0,1–0,3 мм, изготовленных из того же штуфа (зеркальное отображение), также в монтировках на протакриле, где цементировались высвобожденные из породы порфировидные вкрапленники кварца. Всего изучено свыше 200 препаратов с применением увеличений более 1000 крат. Термометрия включений проводилась на высокотемпературной установке с силитовым иди платиновым нагревателем, обеспечивающим нагрев до 1300°С.

В результате исследований выявились четкие различия качественных характеристик магматических включений во вкрапленниках интрузивных и эффузивных вмещающих пород: для первых преобладающими являются включения с разной степенью раскристаллизации стекла, для вторых раскристаллизация во включениях слабая или они полностью расплавные. Другие характеристики включений (размеры, форма, характер распределения во вкрапленниках) не имеют существенных различий.

Магматические включения локализуются по зонам роста кварцевых фенокристов групповыми сообществами в периферических их частях или встречаются поодиночке в их середине, иногда примыкая к минеральным вросткам. Размеры их варьируют от нескольких единиц до десятков микрон. Чем меньше включения, тем они герметичнее. В более крупных по углам наблюдаются выклинивающиеся тонкие трещинки–«усики», а включения размером более 50 микрон обычно полностью разгерметизированы. Последние особенно характерны для порфировых вкрапленников брекчиевых фаций интрузивных риолитов. Форма включений обычно правильная: в сечении они о круглые, ромбовидные, шестиугольные, а в объеме имеют огранку (полную или частичную) негативных бипирамидальных кристалликов. Встречаются включения затвердевшего расплава неправильной, удлиненно округлой, прямоугольной формы, приуроченные к сквозным иди замкнутым трещинам в теле вкрапленников, которые являются вторичными. Среди первичных изредка наблюдались включения с признаками ликвации расплава, которая фиксируется четкой тонкой грани-

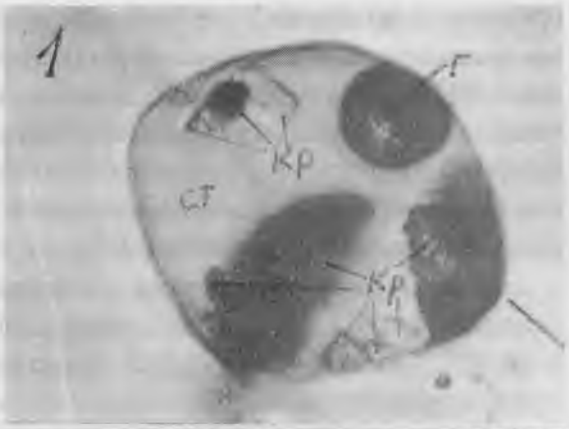


Рис.1. Магматическое трехфазовое (Стекло+газ+кристаллы) раскристаллизованное в кварцевых вкрапленниках кластопорфиров (невадитов Адрасман–баши) и ядерной фации интрузивного купола. Ув. 900х.

Рис. 1[а]. То же включение в кварцевых вкраплинниках интрузивных риолитов из эксплозивном брекчии. Ув. 900х.

цей раздела по окружности между двумя застывшими расплавами (Возняк, Гада–бурда, 1984). В таких включениях обе разликвированные фазы чаще светлые, однородные, но бывают случаи, когда внутренняя фаза темнее внешней и имеет точечную микрокристаллическую структуру или содержит отдельные мельчайшие кристаллы–узники.

Произведенный микроспектральный лазерный анализ не выявил различия в составе вулканического стекла обеих несмесимых фаз – набор элементов для них одинаков и представлен Si, AI, Fe, Ti, Mo.

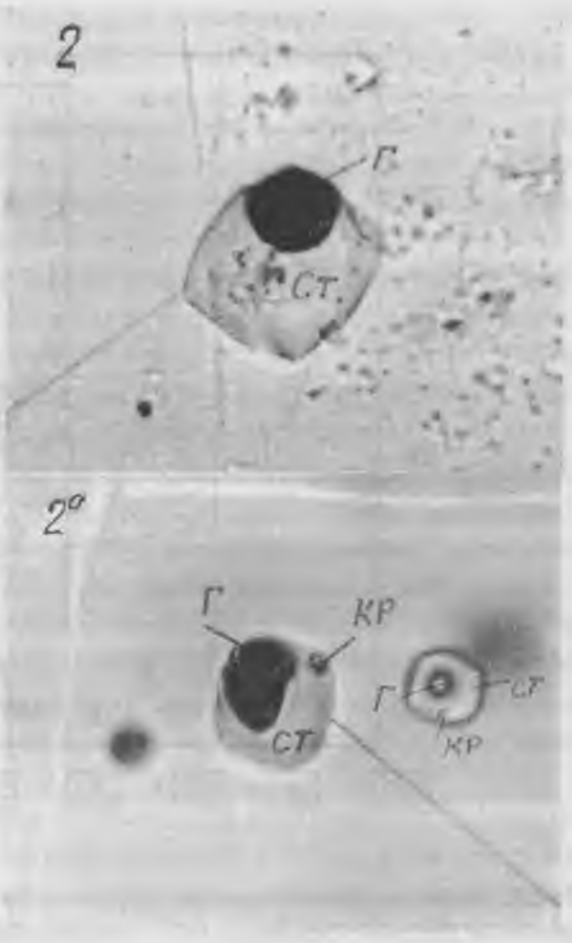
Магматические включения различной степени раскристаллизации, характерные для субвулканических вулканитов и брекчиевых фаций, помимо стекла и газового пузырька (15–25%) содержат (5–30%) изотропные и анизотропные минералы–узники, располагающиеся в середине или у стенок вакуолей (Рис.1, 1а). При нагревании таких трехфазовых включений в интервале температур 600–780°С начиналось плавление стекла ; затем в интервале 840—1050°С наблюдалось бурное возникновение новых газовых пузырьков взамен уменьшенного до точечного размера первичного пузырька (кипение), а при температуре 1175–1260°С происходило исчезновение газовой фазы и полное расплавление кристаллической (гомогенизация). Трехфазовые включения с 1–3 кристалликами в стекле и аналогичной кинетикой поведения при нагреве встречаются и в кварцевых вкрапленниках эффузивных пород, в подошвенной и средней части рудовмещающей толщи (рис.2а).

Двухфазовые аморфные включения вулканического стекла с объемом газовой фазы 5–15% типичны для лавовых пород всех покровов (рис.2). При термометрии плавление стекла в этих включениях начинается после 500–600°С, сопровождаясь его просветлением и постепенным уменьшением объема газового пузырька, исчезающего при 1080–1180°С (полная гомогенизация).

Помимо магматических включений в порфировидных выделениях кварца интрузивных и эффузивных пород присутствуют и флюидные включения, соседствующие с расплавными по зонам роста, в замкнутых или сквозных трещинах, иногда ореолом они окаймляют стекловатые включения (выброс флюида из расплава). Они бывают округлые, булавовидной или неправильной формы, соизмеримы с расплавными или гораздо меньше их. Различаются темные существенно газовые, кристаллофлюидные с одним или несколькими микроминералами часто кубической формы (га-

Рис.2. Магматическое двухфазовое (стекло + газ) включение в кварцевом вкрапленнике фельзит–порфировых лав, Ув. 600х.

Рис. 2[а]. Такие же включения с единичными кристаллическими фазами во вкрапленниках кварца сферолит–порфировых лав. Ув 600х.



лит), а также газово–жидкие с объемом газа 10–35%. Температура гомогенизации кристаллофлюидных включений 360–650°С, а газово–жидких – 220–380 °С.

Флюидные включения в ассоциирующих с рудными гидротермальных минералах – кварце, барите, флюорите, кальците изучались методами термометрии хроматографии газовой составляющей, водных вытяжек. По особенностям наблюдавшихся (свыше 1000 опытов) фазовых превращений при нагреве установлены вполне определенные закономерности временной и пространственной температурной изменчивости и распределения морфогенетических разновидностей включений в различных генерациях минералов (рис. 3).

В самом раннем кварце из I допродуктивной ассоциации (железоблесковый комплекс) присутствуют наряду со среднетемпературными (370–210°С) газово–жидкими включениями еще и жидко–газовые с температурами гомогенизации в газовую фазу при 440–520°С, а также полностью газовые включения. Это свидетельствует о пневматолитово–гидротермальных условиях образования руд данного комплекса из газонасыщенных высокотемпературных растворов в начале процесса минералообразования.

Для минеральных ассоциаций II медно–висмутового комплекса с отложением раннего серебра показательны кристаллофлюидные включения с одним или несколькими микроузниками хлоридов и рудных микроминералов. Гомогенизации этих включений при довольно высоких температурах (до 535°С) происходит в жидкую фазу. При этом исчезновение газового пузырька иногда наступает после растворения кристаллических фаз, что позволило определить давление, составившее 450–300 атм.

В минералах основных продуктивных ассоциаций III и IV серебро–полиметаллического и серебро–свинцового комплексов весьма характерно наличие углекислоты во включениях, содержание которой широко варьирует, возрастая от 10 до 90% в поздних генерациях минералов. Углекисловодные включения гомогенизируются в интервале 370–150 С°, при 320–290°С с признаками вскипания. Рассчитанные по включениям с CO_2 давления минералообразования этого периода составляют 300–150 атм.

В минералах самых поздних кварц–барит–гематит–фдюоритовых ассоциаций встречаются только двухфазовые включения водных растворов с интервалом температур гомогенизации 260–90°С.

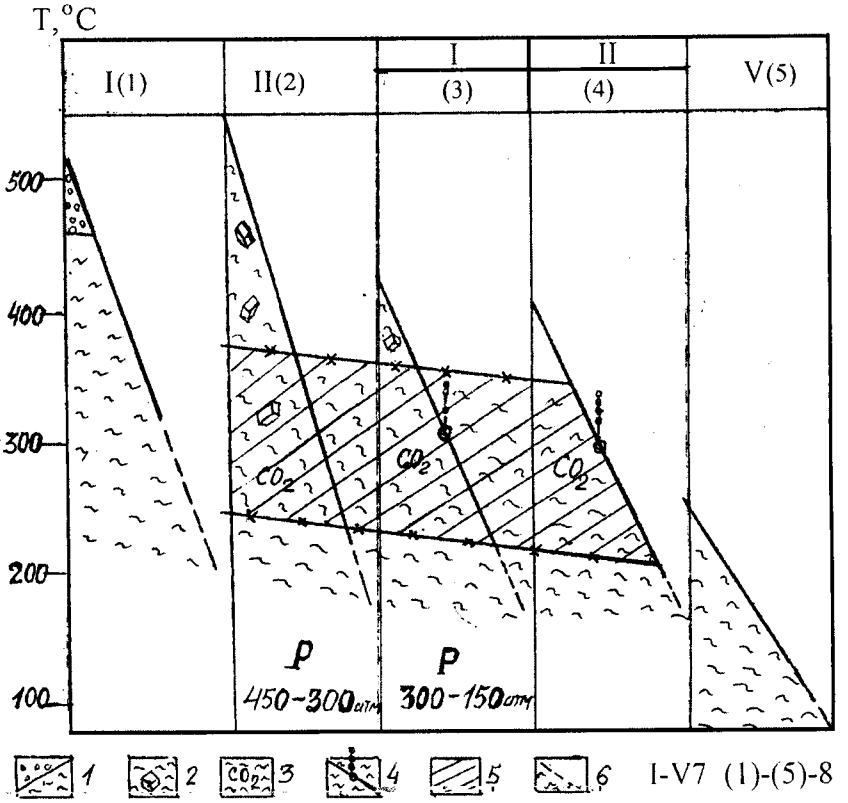


Рис.3. Эволюция режима минералообразования на месторождении Большом Канимансур от ранних к поздним стадиям (1–V – стадии, (I)–(5) минеральные ассоциации), по данным флюидных включений. Условные обозначения: 1 – пневматолитово– гидротермальные растворы; 3 – высококонцентрированные хлоридные растворы; 3 – углекисловодные растворы ; 4 – признаки вскипания растворов; 5 –P–T–область продуктивного рудообразования; 6 – данные по вторичным включениям.

Таким образом, фазовые соотношения во включениях показали эволюцию состава рудообразующих растворов от хлоридного на ранних стадиях до углекисловодного на основных продуктивных стадиях сереброотложения. Это подтверждается и полученными данными анализов экстрагированных из включений газов и водных вытяжек. В анионной части растворов включений во флюоритах, ассоциирующих с рудами медно висмутового комплекса, соотношение HCO_3:Cl составляет 1:1,5, а для растворов включений из флюорита и кварца продуктивных парагенезисов–соответственно 2:1 и 5:1. Хроматографические анализы подтвердили преобладающее содержание CO_2 в газовой составляющей включений в минералах продуктивных сереброносных ассоциаций.

Произведенные комплексные исследования магматических и флюидных включений в минералах пород и руд подтверждают представление об единстве магматогенно–гидротермального рудного процесса на месторождении Большой Канимансур и о правомерности его отнесения к серебряно–порфировому типу, что может использоваться в практической работе по его освоению.

Выявленная информативность расплавных магматических включений, показала, что степень их раскристаллизации может использоваться в качестве критерия распознавания вулканитов при картировании и показателя глубины их формирования. Для эффузиных покровов характерны только двух и однофазовые включения

расплавов (стекло, стекло+газ), а для интрузивных рудовмещающих пород – трехфазовые раскристаллизованные расплавные включения. (Стекло+газ +кристаллы).

Зафиксированные в вулканическом стекле и порфировидном магматическом кварце из кластопорфиров примеси из серебра и золота, а также наличие в этом кварце, наряду с расплавными, сингенетичных кристаллофлюидных включений дает основание полагать, что выделение благородных металлов началось еще на магматической стадии с эволюционным переходом в гидротермальную стадию.

Обилие разгерметизированных включений в минералах магматических брекчий, с которыми наиболее охотно ассоциирует оруденение, признаки вскипания при нагреве раскристаллизованных включений и признаки ликвации в расплавных включениях указывают на возможные эпизоды разликвирования магматических расплавов и отражают специфику формирования флюидно–эксплозивных структур с явлениями внутримагматического брекчирования и замещения при резких спадах давления.

Установленные близкие значения температур гомогенизации магматических включений в фенокристах из эффузивных и субвулканических пород (1260–1175°С – верхние значения интервалов) могут свидетельствовать о длительной тепловой стабильности в сфере рудоотложения. На изотермичности рудного процесса указывает и близость верхних температурных границ начала развития последовательных стадий формирования всех продуктивных рудно–минеральных комплексов, что выявлено по флюидным включениям.

Наметившийся по данным гомогенизации флюидных включений оптимальный температурный диапазон продуктивного оруденения (380–220°С), с учетом существующей на месторождении вертикальной минеральной зональности дает основание предполагать наличие богатых серебряных руд и на глубоких горизонтах.

Данные химизма и агрегатного состава флюидных включений служат показателями определенного типа рудной минерализации: для раннего медно–висмутового характерны включения хлоридных растворов, а для основных продуктивных серебро–полиметаллических типов оруденения типичны включения углекисловодных растворов, что можно использовать в качестве поискового оценочного признака.

Список литературы

1. *Возняк Д.К., Галабурда Ю.А.* О несмесимости расплавов, отмеченной по включениям в минералах. В сб. X семинар «Геохимия магматических пород», Тез. докл., Москва, ГЕОХИ АНСССР, 1984, с. 36.
2. *Гончаров В.И., Ворцепенев В.В., Альшевский А.В.* О магматогенной природе золотого оруденения в складчатых структурах СВ СССР. Тихоокеанская геология, N5, 1985, с. 53 – 61.
3. *Лобанов А.С.* Дисперсное серебро в кислых вулканитах. Докл. АН СССР, т. 303, N4, 1988, с. 940–943.
4. *Мамаджанов Ю.Ш., Фозилов М.М.* Петрохимические особенности и температурные условия формирования ультракислых риолитов Адрасманского рудного района. В сб.»Термобарогеохимия эндогенных систем, «Тез. докл. Душанбе, 1998, с. 47–50.
5. *Мергенов Б.М., Кожахметов Е.М.* О расплавных включениях в вулканитах рудно–алтайского флюидпорфирового комплекса. В сб.»Термобарогеохимия эндогенных процессов», Тез. докл. Благовещенск, 1984, с.125–126.
6. *Подгорных Н.М.* Термометрия древних липаритовых порфиров Монголии. В сб. «Термобарогеохимия рудообразующих флюидов (по включениям в минералах), ч.1, Тез.

докл. VII Всесоюзного совещания, Львов, 1985, с.147–141.
7. *Потапьев В.В.* Некоторые особенности процесса формирования рудоносного массива субвулканических риолитов в Центральном Карамазаре (Срединный Тянь–шань), В сб. «Геохимия рудообразующих систем и металлогенический анализ», изд. «Наука», Новосибирск, 1989, 112–I23 с.
8. *Русинова О.В. Нагорная Т.В., Борисов Б.А., Россовская Т.С.* Хлориты и слюды в метасоматитах, сопутствующих свинцово–серебряной минерализации, локализованной в вулканогенной толще. «Вещественный состав руд и вопросы генезиса месторождений цветных и благородных металлов». Тр. ЦНИГРИ, вып. 159, 1981, с. 86–93.
9. *Шапенко В.В., Раткин В.В.* Условия становления Вулканитов кислого состава (по данным изучения включений в кварце). Докл. АН СССР, Т.255 №5 1980, с. 1247 – 1251.

УГЛЕКИСЛОТНАЯ ВОЛНА ВО ФЛЮИДНОМ РУДООБРАЗОВАНИИ

Ф.М. Ройзенман

Введение

В теории минерало– и рудообразования уже в течение более 100 лет отводится важная роль температурному фактору – отложению околожильных, жильных и рудных минералов на фоне уменьшения температуры. Об этом свидетельствуют многократно зафиксированные факты пространственно– зонального распределения руд различного состава по отношению к «тепловым очагам» (магматическим, метаморфо–метасоматическим и др.) при общей закономерной смене относительно высокотемпературной минерализации на все более низкотемпературную по мере удаления от этих «очагов». О постепенном уменьшении температуры в процессе минерало– и рудообразования свидетельствуют многочисленные термобарогеохимические исследования месторождений различных полезных ископаемых.

В качестве общетеоретической основы указанной закономерности были приняты, в частности, экспериментально установленные факты линейного увеличения растворимости некоторых минералов и руд при повышении температуры водных растворов.

Вместе с тем, целый ряд фактов, наблюдаемых в природных рудно–минеральных системах (РМС) не может быть объяснен приведенными выше простыми закономерностями. До сих пор не могут быть получены обоснованные ответы на следующие важные вопросы.

1) Проблема обратимости минерало– и рудообразования.

Известно, что характерной чертой РМС является наличие в них нескольких генераций одних и тех же минералов. В частности, для жильного кварца на одном месторождении могут быть установлены от 2–3–х до 4–5–ти генераций. По две и более генерации промышленных минералов выявлены на месторождениях мусковита, флогопита, касситерита, золота, сподумена, поллуцита, берилла и многих других полезных ископаемых . Таким образом, речь идет о достаточно распространенном явлении (закономерности) – неоднократной кристаллизации одного и того же минерала в ходе единого процесса. Неоднократно наблюдаемые реликты ранних генераций минералов в более поздних его генерациях свидетельствуют о достаточной распространенности явлений растворения минерала и новом его отложении (или перекристаллизации). Имеющая важное теоретическое и практическое значение проблема «обратимости» минерало– и рудообразования требует своего разрешения. По мнению Барнса Г.Л. и Чаманского Г.К. [1], решение этой проблемы обязательно при разработке теории гидротермального рудообразования.

2) Проблема рудных «столбов».

Для большинства полезных ископаемых установлено, что основная часть запасов (в том числе– наиболее богатых и рентабельных для отработки руд) заключена в небольшом числе месторождений. Например, половина мировых запасов поллуцита сосредоточена на одном месторождении (Берник–Лейк, Канада). То же относится к флогопиту (месторождение Ковдор, Россия). Основное экономическое значение для

многих полезных ископаемых имеет небольшое число крупных месторождений. Для указанных месторождений характерна сильная неоднородность в распределении рудного вещества. Наряду с относительно бедными, рассеянными рудами встречаются средние и наиболее богатые, концентрированные руды. Последние составляют в рудных залежах отдельные тела, названные «рудными столбами» (имеются в виду концентрационные «столбы»). Минеральный состав бедных и богатых руд нередко аналогичен, но содержание рудного компонента может отличаться на порядок и даже на два порядка.

Проблема «рудных столбов» имеет огромное теоретическое и промышленное значение и можно согласиться с мнением В. Линдгрена, что в ней «...заключается вся проблема рудных месторождений» [2].

«Рудным столбам» различных полезных ископаемых посвящена обширная литература [11]. В качестве факторов их образования указываются геолого–структурные, литолого–петрографические, термодинамические и др. Однако общие закономерности и механизм образования «рудных столбов» до настоящего времени не расшифрованы.

3) Проблема роли разломов для рудообразования.

Если принять, согласно распространенной точке зрения, что основной причиной рудоотложения из нагретых флюидов является последовательная кристаллизация рудных минералов по мере остывания флюида, то наиболее крупные скопления рудного вещества следовало бы ожидать в крупных обводненных разломах. Именно здесь при циркуляции огромных масс пневмо–гидротермальных растворов должны были бы осаждаться крупнейшие рудные залежи. В действительности же, рудничные геологи уже более 100 лет отмечают «рудный парадокс», когда нередко в крупных (в том числе – региональных) разломах оруденение или отсутствует или весьма бедное, а наиболее богатые рудные тела отмечаются либо на небольших «выклинках» или ответвлениях этих разломов, либо в отдалении от крупных разломов. Следовательно, сам по себе большой объем циркулирующего флюида не является основным рудообразующим фактором, а действуют какие–то другие законы концентрированного оруденения.

4)Проблема скачкообразности рудообразования.

Одним из первых обратил внимание на неравномерность, «скачкообразность» постмагматического рудообразования Л. Н. Овчинников [10]. На основе статистического анализа данных по исследованиям газово–жидких включений в минералах (в том числе –рудных) этот автор пришел к выводу, что в постмагматическом температурном интервале (550–100°С) существуют определенные узкие интервалы температур, при которых, в основном, и происходит рудообразование. Промежутки между этими температурами являются «непродуктивными».

К настоящему времени предложено несколько гипотез, объясняющих феномен скачкообразности рудообразования. По мнению Масаловича А.М. и Овчинникова Л.Н. [8], скачкообразность в кристаллизации минералов связана с резкими изменениями свойств основного компонента (растворителя) гидротермального раствора – воды. Указанными авторами обосновывается существование 11–ти, так называемых, «особых температурных точек» при температурах: 4, 18, 40, 60, 100, 165, 225. 270, 340, 410–416, 480–490°С. Резкое изменение физических и химических свойств воды в особых точках приводит к нарушению стабильности в растворе и скачкообразному выделению из него определенных компонентов. Само же существование особых точек воды, по мнению Л.Н. Овчинникова и А. М. Масаловича, связано с полиморфными превращениями в воде [8].

Другой вариант объяснения скачкообразности минерало– и рудообразования предложил В. Н. Труфанов [20]. Он ввел понятие о «термодинамических барьерах» в вертикальном разрезе земной коры. Существование этих «барьеров» на разных глубинах способствует скачкообразности кристаллизации различных минералов, в том числе – рудных, благодаря существованию своеобразных «стоячих волн». Известная гипотеза Д.С. Коржинского [6] о «кислотно–щелочной волне» базируется на эмпирически установленной им закономерной смене ранней щелочной стадии минералообразования на кислотную и затем – на позднюю щелочную. Переход от щелочных условий к кислым и обратно к щелочным может служить причиной массовой кристаллизации определенных компонентов постмагматического раствора. Причиной же кислотно–щелочной эволюции этого раствора, по мнению Д. С. Коржинского, является фильтрационный эффект [6].

Обсуждение степени обоснованности указанных гипотез, их достоинств и недостатков выходит за рамки настоящей работы. Отметим лишь, что ни одна из гипотез не объяснила легкой обратимости и скачкообразности минерало– и рудообразоваиия, а также причины образования «рудных столбов». Без этого невозможно построение достаточно универсальной модели флюидного рудообразоваиия.

5)Проблема флюидного кристаллообразования.

Крупные кристаллы являются в природе чрезвычайной редкостью. При этом, основная часть крупных природных кристаллов формируется из гидротермальных растворов, о чем свидетельствуют многочисленные законсервированные в кристаллах реликты минералообразующей среды – газово–жидкие включения. Вместе с тем, при экспериментальном и промышленном синтезе кристаллов выращивание из гидротермальных растворов удается далеко не всегда. Решение проблемы роста крупных кристаллов имеет большое значение как для прогнозирования и поисков природного крупнокристаллического сырья, так и для синтеза кристаллов.

1. Методика исследования флюидного рудообразования

Основой методики исследования была комплексная геологическая, геофизическая, геохимическая, минералогическая и термобарогеохимическая съемка. Исследования проводились на хорошо изученных и разведанных рудных полях и месторождениях, вскрытых на глубину разведочными скважинами и подземными горными выработками. В ходе исследований составлены детальные геологические карты: масштаба 1:10 000 – 130 кв.км, 1:2 000 – 30 кв.км, 1:1 000 – 1:500 – 6 кв.км, задокументировано и откартировано 20 карьеров, задокументировано 20 пог. км подземных горных выработок, 30 пог. км керна скважин, на основании чего составлены геологические погоризонтные планы.

На основе геологического картирования и парагенетического анализа минералов установлена последовательность метаморфических, метасоматических, магматических, тектонических и флюидных процессов, а также их роль в рудообразовании, в том числе – в богатом, концентрированном. С учетом этих материалов, а также – геологоразведочных данных по содержанию полезных ископаемых проведена детальная декрептометрическая съемка (с шагом 5 метров) промышленных участков. Анализ проб (общим числом 7 000 шт.) проведен, главным образом, в полевых декрептометрических лабораториях (при их производительности 50 анализов в сутки, при 3–х сменной работе), что позволило оперативно обрабатывать, контролировать и анализировать материалы съемки.

Наиболее важные в генетическом и промышленном отношении участки, установленные по данным геологической и декрептометрической съемки, а также геологоразведочных работ, подвергались углекислотнометрической съемке. Газовый анализ газово–жидких включений осуществлялся на серийном хроматографе ЛХМ – 8 МД со специальной приставкой для термического вскрытия включений. Поскольку по данным декрептометрического анализа выявлены 4 основных пика вскрытия включений (соответствующие их различным генетическим типам) при температурах 100 –320, 320–480, 480–460, 640–800°, то газовый анализ проводился раздельно для указанных интервалов температур. Этим достигалась характеристика различных генераций минерала и, тем самым – основных минералообразующих растворов: от метаморфогенных и магматогенных до низкотемпературных гидротерм [13].

Для более детального анализа газовой составляющей газово–жидких включений была разработана и применена методика дробного хроматографического анализа через каждые 40° нагрева проб в интервале от 100 до 800° (в отдельных случаях – до 900°). Таким образом, в одной пробе проводилось до 18–20 анализов. Это дало возможность детально проследить эволюцию состава газово–жидких включений в процессах минерало–и рудообразования.

Приборная ошибка хроматографического определения количества газов (по данным калибровки прибора) составила: для ($N_2 + O_2$) = 1.4 – 2.9% (относительных), для CO_2– 4 – 5.8%, для H_2O = 2 – 7.8%. Ошибка газового анализа минералов (по многократному анализу одной пробы) составила: для $N_2 + 0_2$ = 16 – 30%, для CH_4=19–29%, для CO_2 = 13–18%, для H_20 = 8–12%. Указанный (сравнительно низкий) уровень ошибки газово–хроматографического определения состава газов в исследованных минералах свидетельствует о достоверности полученных результатах анализа.

2. Две главные стадии флюидного рудообразования

Комплексные исследования по указанной выше методике проведены на месторождениях мусковита (Мамско–Чуйский район, Карелия, Кольский полуостров); флогопита (Алдан, Ковдор); редкометальных (литий, рубидий, цезий, тантал, ниобий, бериллий) пегматитов Вороньих тундр (Кольский полуостров); Аллареченского медно–никелевого месторождения (Кольский полуостров); золоторудного месторождения Лебединое (Алдан); хрусталеносных месторождений Алдана; полевошпатовых пегматитов Алдана; графитовых месторождений Алдана и других полезных ископаемых. В результате установлено, что, вне зависимости от генетической природы месторождений (скарны, пегматиты, жилы альпийского типа и др.) и полезного ископаемого, в изученных объектах рудообразование на «постмагматическом» этапе (т. е. при температурах ниже 550°) происходило в две главные стадии [13, 14, 15, 17]. На первой из них формировалось бедное, рассеянное оруденение. Этой стадии соответствует интервал температур декрепитации 420–320° и существенно водный состав растворов. В этих условиях образовались мелкокристаллические агрегаты мусковита, флогопита, поллуцита, сподумена, вкрапленные пирротин–пентландитовые руды и т.п. Для данной стадии характерны низкие концентрации CO_2 во флюиде – от 1,2 до 4 моль/кг H_2O, в среднем – 2,3 моль/кг H_2O (табл.).

На второй главной стадии флюидного рудообразования происходило формирование богатых, концентрированных руд – крупнокристаллических агрегатов мусковита, флогопита, поллуцита, сподумена, жильных выделений пирротин–пештандитовых руд и т.п. Этой стадии отвечают температуры декрепитации газово–жидких

Таблица

Характеристика температур и концентрации CO_2 для стадий рассеянного и концентрированного оруденения.

Полезное ископаемое, район	Анализир. минерал.	Кол–во проб	Стадия рассеянного оруденения		Стадия концентрирован. оруденения	
			Температ. °С	$C^{CO}{}_2$ моль/кг H_2O	Температ. °С	$C^{CO}{}_2$ моль/кг H_2O
Мусковит Карело–Кольский	Кварц	30	320–480	2.6	100–320	11.3
Мусковит Мамско–Чуйский	Кварц	16	320–480	1.6	100–320	13.1
Флогопит Алдан	Диопсид	14	320–480	1.2	100–320	13.8
Редкие металлы Кольский	Кварц	18	320–480	4.0	100–320	17.4
			Среднее	2.3		13.9

включений 320–200° и высокая концентрация CO_2 в растворе – 11.3 –17.4 моль/кг H_2O (см. табл.).

На рис. 1 приведены графики декрепитации для стадий бедного, рассеянного (а) и богатого, концентрированного (б) оруденения для 8–ми различных объектов. На рис. 1 видно, что все декрептограммы бедного оруденения идентичны и содержат один главный пик при Т=420–320°. Декрептограммы богатого оруденения также аналогичны между собой для всех приведенных объектов, но являются более сложными, т.к. на них кроме упомянутого выше пика присутствует более низкотемпературный пик (Т=320–200°). Наличие же на декрептограммах богатого оруденения пика при Т=420–320° свидетельствует о том, что этот пик является «реликтовым», связанным с газово–жидкими включениями, оставшимися в минералах от стадии рассеянного оруденения. Наличие в богатых рудах «реликтового» пика декрепитации газово–жидких включений, а также – прямые наблюдения за взаимоотношениями минералов в обнажениях, штуфах и изученных шлифах приводят к выводу, что *богатое, концентрированное оруденение в изученных объектах формировалось за счет переработки рассеянного рудного вещества, образовавшегося на первой, более высокотемпературной стадии.* Переработка рудного вещества может принимать форму собирательной перекристаллизации (мусковит, флогопит, поллуцит, сподумен и др.) или переотложения мощных и концентрированных масс (пирротин–пентландитовые жилы и др.).

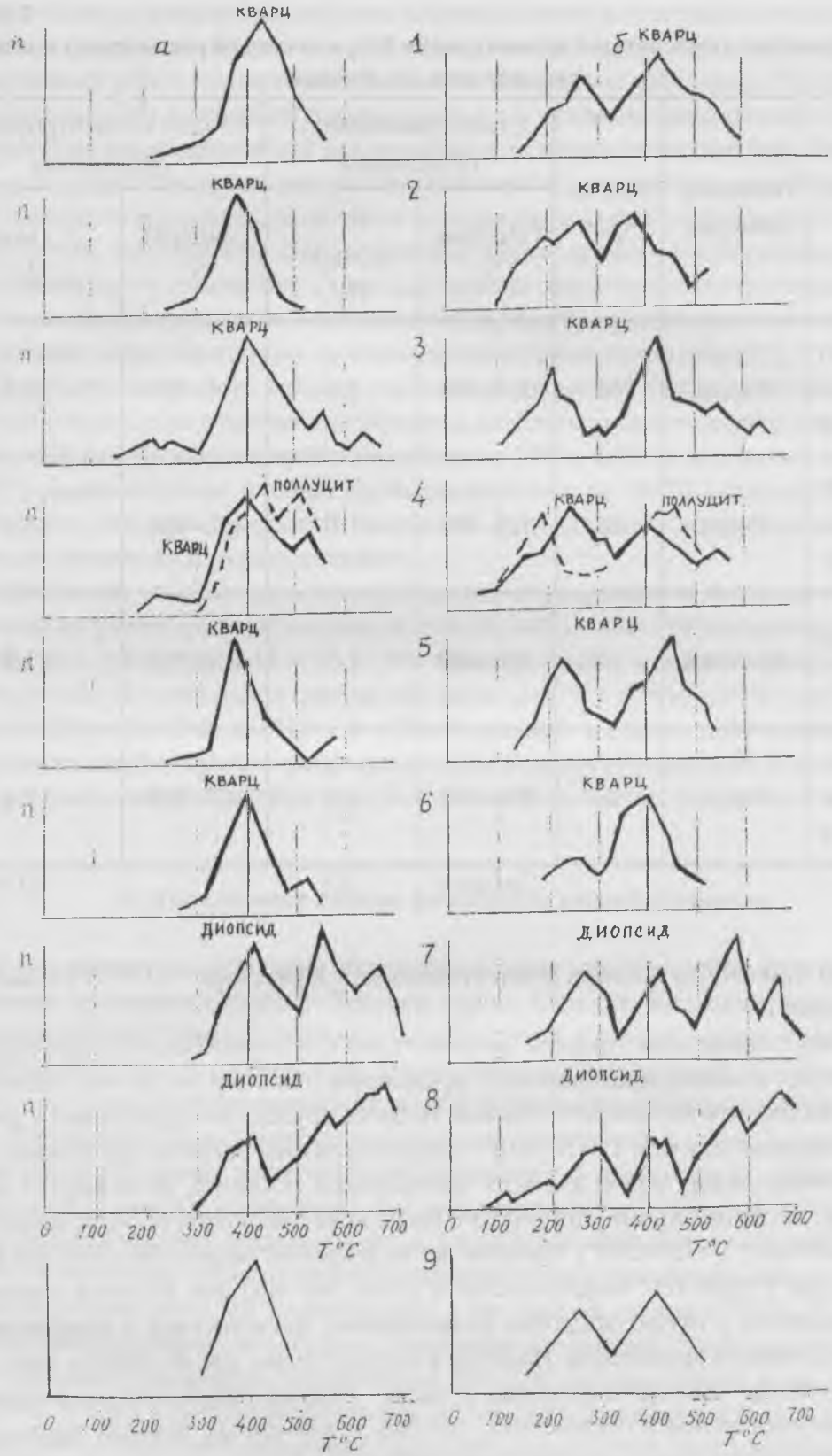


Рис. 1. Декрептограммы руд. 1– мусковитовые пегматиты Сев. Карелии; 2–мусковитовые пегматиты Мамско–Чуйского района; 3– мусковитовые пегматиты Кольского полуострова; 4–комплексные редкометальные пегматиты Вороньих тундр (Кольский полуостров); 5– хрусталеносные жилы Алдана; 6–медно–никелевое Аллареченское месторождение; 7– Ковдорское месторождение флогопита; 8– Алданские месторождения флогопита; 9– сводные обобщенные декрептограммы. а – бедные руды; б– богатые руды.

Следует подчеркнуть, что минеральный состав рудных тел с бедным и богатым оруденением нередко идентичен, поэтому , в соответствии с принятыми в генетической минералогии критериями, все эти образования должны относиться к одной стадии минералообразования. В действительности же, как свидетельствуют вышеприведенные данные, рассеянное и концентрированное оруденение формируется в течение двух последовательных стадий, на фоне снижения температуры рудообразующего раствора при очень резком (в среднем, в 6 раз) увеличении концентрации в растворах CO_2. Больше того, *по концентрации CO_2 в газово–жидких включениях богатые руды больше отличаются от бедных руд, чем бедные руды отличаются от безрудных пород.*

Проверка наличия двух главных стадий флюидного рудообразования по литературным данным оказалась затруднительной из–за отсутствия указаний – к какому оруденению – бедному или богатому относятся термобарогеохимические данные. Тем не менее, анализ более 300 литературных источников показал, что основная масса рудного вещества выделяется в интервале температур 320–150°. Это характерно для месторождений золота (137 примеров) , полиметаллов, горного хрусталя, шеелита, гюбнерита, молибденита, железа, сурьмы, барита, олова и топаза. Более широкие интервалы главной стадии рудообразования (310–60°) характерны для месторождений ртути и флюорита [15]. Для всех этих месторождений в газово–жидких включениях указанного интервала характерно наличие углекислоты.

3. Углекислотная волна в рудообразующих растворах

Детальное изучение (через каждые 40° нагрева проб) состава газово–жидких включений в минералах стадий богатого и бедного оруденения при различных температурах позволило выявить некоторые общие закономерности эволюции газового состава растворов при их остывании от 700 до 100° [14]. Прежде всего, установлено, что во всем интервале температур в газовом анализе преобладают H_2O и CO_2. В меньших количествах фиксируются CH_4, $N_2 + O_2$, H_2, CO. Наиболее ярким генетическим индикатором минерало– и рудообразования является соотношение главных компонентов флюида - CO_2:H_2O (концентрация $CO_2 – C^{CO_2}$).

На рис.2 приведены графики изменения C^{CO_2} в бедных и богатых рудах для следующих полезных ископаемых: 1) глубинные полевошпатовые пегматиты редкоземельного типа в кристаллических сланцах гранулитовой фации (Алдан); 2) мусковитовые пегматиты в гнейсах гранат–амфиболитовой фации метаморфизма (Мамско–Чуйский и Карело–Кольский регионы);

3) редкометальные комплексные пегматиты в породах эпидот–амфиболитовой фации метаморфизма (район Вороньих тундр на Кольском полуострове); 4) флогопитоносные диопсидовые метасоматиты (Алдан); 5) графитовые руды в Алданском кристаллическом комплексе. Общее число проанализированных проб – 110 (в среднем, по 22 пробы на каждое полезное ископаемое). Средняя статистическая ошибка в определении CO_2 составила 16%.

Как видно на рис. 2, на графике изменения C^{CO_2} при образовании богатых, концентрированных руд, концентрация CO_2 в рудообразующих растворах при снижении температуры с 600° до 340° непрерывно растет (от 2,5 до 11 моль/кг H_2O). Ниже 340° и до 260° концентрация падает до 8 моль/кг H_2O затем, при T = 180° достигает еще одного максимума (12,4 моль/кг H_2O), после чего снова снижается до 7 моль/кг H_2O при T = 100°. Следует отметить, что температура первого пика CO_2 в различных руд-

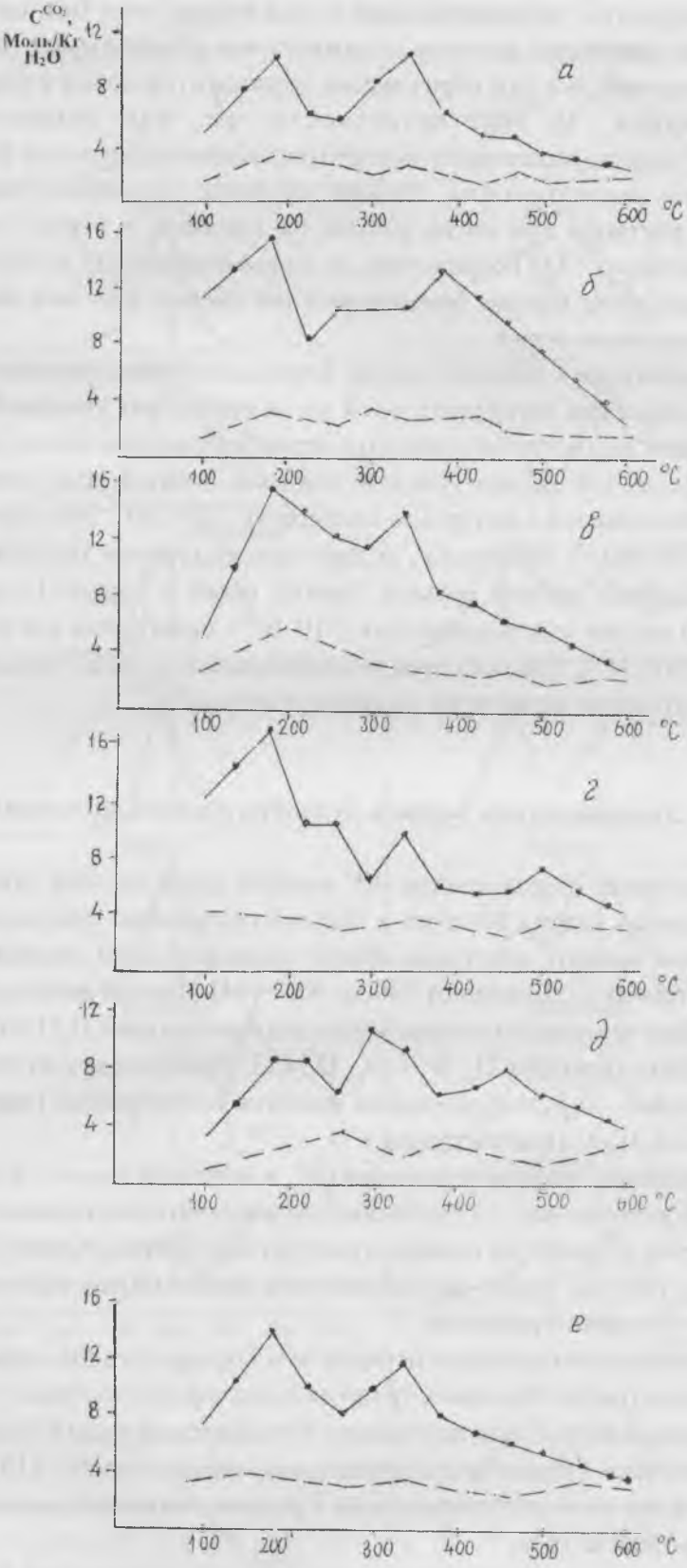


Рис. 2. Графики изменения с температурой концентрации CO_2 в минералах бедных (пунктирная линия) и богатых руд. а – флогопитоносные метасоматиты Алдана; б– комплексные редкометальные пегматиты Вороньих тундр; в–полевошпатовые пегматиты Алдана; г– графитовые руды Алдана; д–мусковитоносные пегматиты Мамско–Чуйского района; е– обобщенный график по графикам а – д.

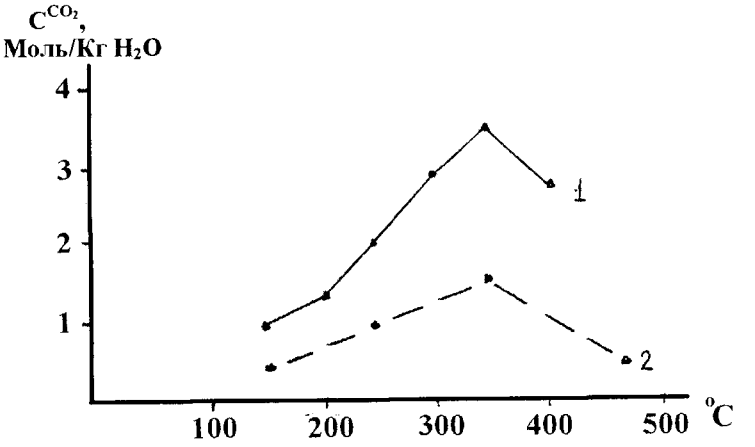


Рис. 3. Графики изменения с температурой концентрации CO_2 в экспериментальной системе $H_2O - CO_2 - NaCl$ при 6% NaCl (1) и 20% NaCl (2). По Такеноучи С. и Кеннеди Дж. К. [19].

ных объектах варьирует от 300° до 380°, составляя, в среднем, 340° Второй углекислотный пик во всех объектах зафиксирован при 180°.

Абсолютные величины C^{CO_2} для различных полезных ископаемых отличаются. Так, максимальные C^{CO_2} в наиболее глубинных – полевошпатовых пегматитах Алдана. В этих пегматитах никогда не фиксируются явления гидролиза полевых шпатов. Несколько меньше значения C^{CO_2} наблюдаются в редкометальных комплексных пегматитах Вороньих тундр. В отдельных зонах этих пегматитов отмечаются локально проявленные процессы гидролиза полевых шпатов с образованием лепидолит–кварцевых и мусковит–кварцевых грейзенов с тантало–ниобатами. Наименьшие концентрации CO_2 наблюдаются в мусковитовых пегматитах, для которых характерно образование кварц–мусковитового комплекса замещения полевых шпатов.

Весьма характерно, что для бедных руд всех исследованных полезных ископаемых отмечается стабильно низкая концентрация CO_2 во всем интервале температур (рис. 2).

При обсуждении причин возникновения пиков C^{CO_2} в остывающих флюидах («углекислотной волны») можно выдвинуть две альтернативных гипотезы. Согласно первой, увеличение концентрации CO_2 может быть связано с подтоком CO_2 в рудную систему извне (т.е. эта система является открытой). В качестве другой причины можно принять, что колебания C^{CO_2} являются эффектом саморазвития самой рудно–флюидной системы (которая в этом случае является закрытой). Однотипность «углекислотной волны» на месторождениях различных полезных ископаемых, промышленно–генетического типа, относящихся к комплексам разных глубин и т.п., все это делает первую гипотезу случайного подтока CO_2 в рудную систему маловероятной и заставляет искать возможные механизмы волнообразного изменения состава растворов в закономерностях развития закрытых рудных систем. В этих условиях единственным общим фактором, регулирующим изменение C^{CO_2}, является изменение температуры.

Обратимся к заведомо закрытым, автоклавным системам, в которых экспериментально изучено поведение C^{CO_2} в модельном гидротермальном растворе. Практически по единодушному мнению исследователей, природный гидротермальный раствор в наилучшей степени моделируется составом $H_2O– CO_2 – NaCl$.

На рис. 3 показано изменение C^{CO_2} в экспериментально исследованном растворе $H_2O – CO_2 – NaCl$ при температурах 100 – 450° [19]. На этом графике

отчетливо выделяется один пик C^{CO_2} в жидкой фазе раствора при температуре 350°. Этот пик по температуре практически совпадает с первым пиком C^{CO_2} в природных рудообразующих системах (см. рис.2).

Второй пик C^{CO_2} (при 180°) в экспериментальной системе H_2O– CO_2 – NaCl не обнаружен. Следует отметить, что этот пик (в отличие от первого) характеризуется очень широкими колебаниями величин C^{CO_2} даже для одного месторождения. В одних пробах концентрация CO_2 в низкотемпературном пике (при 180°) сопоставима с таковой в высокотемпературном пике (при 340°) и составляет 9–12 моль/кг H_2O. В других пробах, аналогичного минерального состава и с того же рудного тела, C^{CO_2} может достигать 40 моль/кг H_2O. Такие концентрации CO_2 могут существовать при таких температурах только в газовой фазе. И, действительно, как выяснилось при геологическом анализе отбора проб, сверхвысокие концентрации CO_2 чаще всего характерны для верхних горизонтов рудных тел, благоприятных для скопления газов. Существенное развитие газовых включений в минералах верхних горизонтов месторождений фиксируется при изучении полированных пластин и шлифов.

Согласно данным [18], в системе H_2O– CO_2, при разных давлениях при температурах ниже 320–260° происходит разделение на 2 фазы: жидкую, преимущественно водную и газовую, преимущественно углекислотную. Второй пик C^{CO_2}, по–видимому, связан с гетерогенизацией природного рудообразующего флюида захватом растущими минералами одновременно жидких (существенно водных) и газовых (существенно углекислотных) включений. Широкое развитие гетерогенных (вскипающих) растворов в рудных системах неоднократно отмечалось различными авторами, в том числе – в минералах богатых руд [15,17 и др.].

Приведенные данные могут рассматриваться как достаточно убедительные аргументы в пользу предположения, что *богатые, концентрированные руды формировались под воздействием флюидов в закрытых геологических системах.* Как показывают результаты экспериментального исследования модельного гидротермального раствора (H_2O – CO_2 – NaCl), одного только его остывания достаточно для возникновения пика C^{CO_2} – в жидкой фазе при температуре 350° [19]. При этом концентрация CO_2 изменяется в несколько раз (рис.3). Поскольку флюидная система в эксперименте является замкнутой (автоклав) с постоянной массой компонентов раствора, то изменения C^{CO_2} в жидкой фазе могут происходить за счет перераспределения CO_2 между жидкой и газовой фазами. То же происходит и в природных рудных ловушках.

Второй пик концентрации CO_2 (при 180°) связан в природных системах с разделением флюида на две фазы: жидкую (существенно водную) и газовую (существенно углекислотную). При этом нередко в газовый анализ проб попадают одновременно существенно водные и существенно газовые, углекислотные включения. За счет различного соотношения этих включений в минералах с различных гипсометрических уровней рудных тел, отмечаются сильные колебания концентрации CO_2 в газовом анализе проб.

Таким образом, *важнейшим геологическим условием проявления «углекислотной волны» в остывающих флюидах является относительная закрытость системы.*

В связи с этим, показательно, что в бедных, рассеянных рудах при газовом анализе газово–жидких включений «углекислотная волна» не обнаруживается (см. рис. 2). Это может свидетельствовать об относительной открытости таких рудно–флюидных систем. За счет ухода из них газов перераспределение CO_2 между жидкой и газовыми фазами раствора оказывается невозможным.

4. Модель флюидного рудообразования

Сопоставление графиков «углекислотной волны» и декрепитации ГЖВ в богатых, концентрированных рудах (рис. 1 и 2) позволяет выделить следующие стадии развития рудно–флюидных систем (рис. 4).

На стадии 1 (550 – 380°) отмечаются сравнительно низкие значения C^{CO_2} (на уровне 2–6 моль/кг H_2O) и первый (высокотемпературный) пик декрепитации ГЖВ. *Стадия II* (380 – 280°) отличается сравнительно высоким уровнем концентрации CO_2 (8 – 12 моль/кг H_2O) и пониженной декрептометрической активностью. *Стадии Ш* (280 – 220°) присущи понижение C^{CO_2} (6 –8 моль/кг H_2O) и второй (низкотемпературный) максимум декрептоактивности. *На стадии IV* (220 – 140°) фиксируются отчетливый максимум концентрации CO_2 (8 – 12 моль/кг H_2O) и спад декрептоактивности. На завершающей *V стадии* снижается C^{CO_2}. Сравнительный анализ графиков 1 и 2 на рис. 4 показывает, что максимум декрепитационной активности приходится на стадии I и Ш с минимальными концентрациями CO_2. При повышенных C^{co_2} (стадии II и IV) интенсивность декрепитации газово–жидких включений минимальная.

Согласно экспериментальным данным [2,4,9], добавление CO_2 к водному раствору при 100 –500° повышает (иногда в 10 раз и больше) растворимость K_2O, Na_20, CaO, MgO, Fe_2O_3, SnO_2, NiO, U (первая группа компонентов) и понижает (в большинстве температурных интервалов) растворимость SiO_2 и Al_2O_3 (вторая группа компонентов). В соответствии с этим, колебания концентрации CO_2 должны сильно влиять на растворение и отложение компонентов гидротермальных растворов. Компоненты первой группы, включая рудные, должны испытывать тенденцию к отложению из растворов на I , Ш и V стадиях «углекислотой волны» и к растворению на II и IV стадиях. Если данное предположение справедливо, можно представить следующий ход процесса рудообразования под воздействием «углекислотной волны».

На стадии I при высоких температурах и сравнительно низких C^{CO_2} минералы, содержащие I группу компонентов (в том числе рудных), отлагались (как следует из экспериментов по высокотемпературному синтезу минералов) с образованием большого количества центров кристаллизации и формированием мелкокристаллических рассеянных руд.

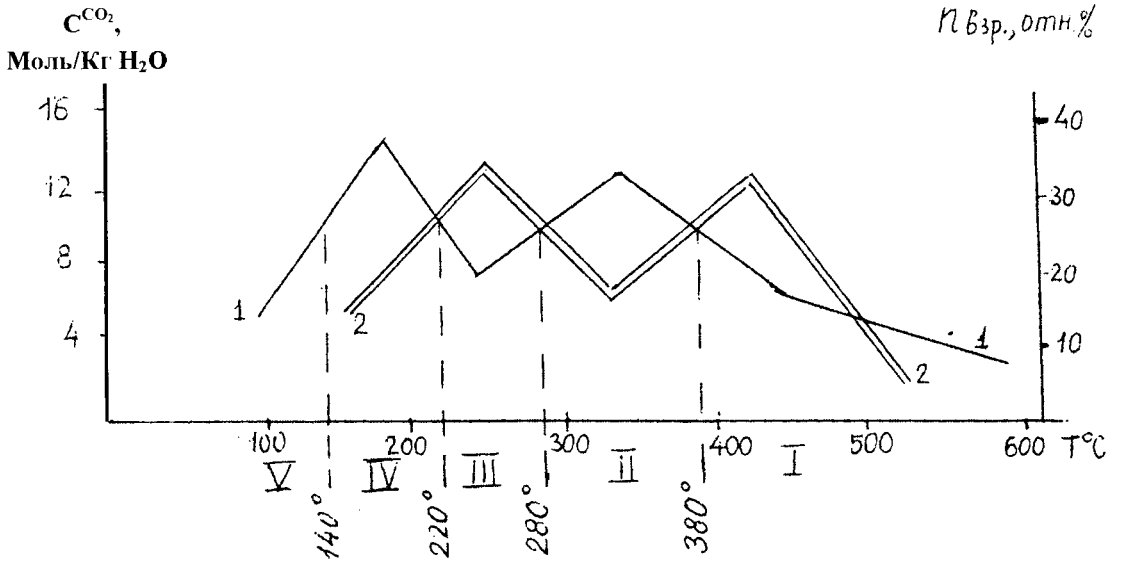


Рис. 4. График изменения концентрации CO_2 с температурой (1) и обобщенная декрептограмма богатых руд (2). I, II, Ш, IV, V – стадии рудообразования.

Переход к стадии II знаменуется резким (в 1,5 – 2 раза) увеличением концентрации CO_2, вследствие чего гидротермальный раствор становится агрессивным и растворяет компоненты первой группы, в том числе отложившиеся на I стадии рассеянные руды.

Снижение C^{CO_2} на Ш стадии приводит к понижению растворимости компонентов и к их отложению, в том числе к повторному рудообразованию. Поскольку минералы на Ш стадии кристаллизовались при сравнительно низких температурах и меньших пересыщениях раствора, то минералообразование осуществлялось на имеющихся затравках с использованием ограниченного количества центров кристаллизации. Этой стадии присущи явления перекристаллизации и переотложения руд с формированием более крупнокристаллических богатых руд [13].

На стадии IV , отличающейся еще одним (низкотемпературным) максимумом C^{CO_2}, могло происходить еще одно растворение компонентов первой группы.

При последующем снижении концентрации CO_2 (стадия V) возможно наиболее низкотемпературное минерало– и рудообразование [7].

Следует еще раз подчеркнуть, что рассмотренная выше модель флюидного рудообразования возможна в относительно закрытых рудно–флюидных системах при одном только снижении температур. Как указывалось выше, высокотемпературный (при 350°) пик концентрации CO_2 закономерно возникает в закрытой системе (как это установлено в экспериментальном растворе в автоклаве). Низкотемпературный пик концентрации CO_2 (при 180°) возникает в результате гетерогенизации раствора. Согласно экспериментальным данным Х. Д. Холланда [21], летучесть CO_2 в диапазоне 50–350° достигает максимума при 175°, когда этот параметр примерно в 4 раза выше, чем при 50° и 350°.

Изложенная выше модель флюидного рудообразования представляет пример природного автоколебательного процесса.

5. О возможных причинах возникновения «углекислотной волны»

В экспериментах с бинарной системой $H_2O – CO_2$ [18] пик C^{CO_2} не обнаруживается. Он появляется только при добавлении в систему NaCl. В связи с этим можно предположить, что NaCl каким–то образом регулирует концентрацию CO_2 в жидкой фазе раствора. С общетеоретических позиций такое возможно, например, при действии известного эффекта «высаливания», когда увеличение концентрации легко растворимой соли в растворе приводит к понижению растворимости в нем газов. Однако экспериментально эффект «высаливания» в системе $H_2O – CO_2 – NaCl$ изучен только до температуры 300° [7], а для расчета этого эффекта при более высоких температурах, по мнению С.Д. Малинина, пока недостаточно данных. Вместе с тем, анализ имеющихся экспериментальных данных [7] позволяет отметить слабо проявленный волнообразный характер эффекта «высаливания» при температурах от 0° до 300°. При этом основной перегиб соответствующего графика приходится на температуру 180 – 200°.

В целом, следует отметить, что расшифровка химических и термодинамических причин «углекислотной волны» в рудообразующих растворах требует дополнительных исследований. В первую очередь, это относится к выявлению роли эффекта «высаливания».

6. Роль «углекислотной волны» в решении проблем флюидного рудообразования

6.1. Обратимость минерало– и рудообразования

Выявление углекислотной волны позволяет по новому подойти к решению проблемы обратимости флюидного минерало- и рудообразования. Неоднократная кристаллизация одного и того же минерала объясняется существенными колебаниями его растворимости под воздействием «углекислотной волны». Так, компоненты I группы в ходе единого процесса, на фоне понижения температуры, могли кристаллизоваться на стадиях I, III и V , разделенных стадиями растворения II и IV.

6.2. Скачкообразность минералообразования

Образование минералов в определенных интервалах температур, разделенных «непродуктивными» интервалами («скачкообразность») объясняется чередованием явлений отложения минералов (температурные интервалы стадий I, III и V) и растворения (температуры стадий II и IV).

6.3. Кислотно– щелочная эволюция

Кроме прямого воздействия на растворимость минералов и руд, «углекислотная волна» могла оказывать и косвенное влияние на минералообразующие процессы. Как показали экспериментальные исследования [2], добавка незначительных количеств CO_2 в водный раствор существенно (на 2–4 единицы pH) подкисляет раствор. В связи с этим, график C^{CO}_2 («углекислотную волну») можно рассматривать как график кислотности минералообразующего раствора. В этом случае находит новое объяснение «кислотно–щелочная волна» Д.С. Коржинского, которая связана, по–видимому, не с фильтрационным эффектом, геологическое значение которого оспаривается рядом исследователей [10], а с «углекислотной волной». Так, температура кислотной стадии Д. С. Коржинского (350°) практически совпадает с первым углекислотным пиком (340°).

Находит объяснение и тот факт, что рядом исследователей «кислотно–щелочная волна» оспаривается, так как признаки ее не выявлены в различных типах руд (нередко – в тех же парагенетических ассоциациях минералов, что и исследованных Д. С. Коржинским). Действительно, даже при одинаковом минеральном составе руд, в одном случае (в закрытой структурно–флюидной ловушке) «углекислотная волна» и связанная с ней «кислотно–щелочная волна» должны проявляться; в других случаях (в открытых системах) эти явления не могли осуществляться. Таким образом, разный результат исследований у различных авторов, в отношении «кислотно–щелочной волны» мог объясняться отбором проб для исследования из принципиально различных геологических объектов (закрытых или открытых).

6.4. Проблема «рудных столбов»

Как показано выше, основным условием для формирования концентрированного, богатого оруденения является прохождение «углекислотной волны», которая определяет возможность переотложения рудного вещества в виде концентрированных масс, с высоким содержанием полезного ископаемого. Скопление таких концен-

трированных руд занимают либо весь объем рудно–флюидной ловушки, либо ее определенную часть. В таких «рудных столбах» заключаются, как правило, основные запасы месторождения, причем – наиболее рентабельные для добычи.

6.5.Проблема оруденени в крупных разломах

Отсутствие, как правило, богатых промышленных залежей полезных ископаемых в крупных разломах (региональных и др.) объясняется открытостью этих систем. В результате ухода из них газов (в том числе – CO_2) прохождение «углекислотной волны» оказывается невозможным. В соответствии с этим, в лучшем случае могут формироваться рассеянные, бедные руды, в худшем – безрудные минеральные массы.

6.6. Проблема образования крупных кристаллов.

Как показывает опыт выращивания крупных кристаллов из растворов, необходимыми условиями для этого являются наличие затравки, оптимальные термодинамические условия и небольшое пересыщение раствора. Как установлено при исследованиях месторождений флогопита, мусковита, поллуцита, сподумена, кварца и других полезных ископаемых, основная часть крупнокристаллического сырья формировалась под воздействием углекислотно–водных растворов при температурах, характеризуемых декрепитацией газово–жидких включений в интервале температур 200–320° [13]. Этот интервал включает стадию Ш пневмо–гидротермального процесса (рис.2). На этой стадии происходит повторная после стадии I кристаллизация минералов, но уже при относительно низких (по сравнению со стадией I) температурах и пересыщениях раствора. Это создавало оптимальные условия для роста крупных кристаллов.

Таким образом, прохождение «углекислотной волны» создает благоприятные условия для крупнокристаллического минералообразования из растворов.

7. Использование « углекислотной волны» при поисковых и оценочных работах

7.1. Прогнозирование и поиски промышленных рудных тел

Как было показано выше, стадия богатого оруденения, связанная с прохождением «углекислотной волны» , характеризуется температурами декрепитации газово–жидких включений 320–200° и высокими концентрациями CO_2 (более 10 моль/кг H_2O). С использованием этой закономерности разработаны два поисково–оценочных метода: декрептометрический и углекислотнометрический.

В качестве поискового декрептометрического критерия принято соотношение (коэффициент) Д= п 300° / п 800° х 100 %, где п 300° и п 800° – суммы микровзрывов в интервалах температур 100–300° и 100–800°. Как показывают результаты декрептометрической съемки, низкотемпературные «ореолы пропаривания» вокруг рудных тел составляют десятки метров по вмещающим породам.

В качестве примера приведем опыт декрептометрической съемки флогопитовых месторождений на Алдане. Эта съемка проводилась на участках, выделенных в качестве перспективных на основе съёмки поверхности и подземных шахтных гори-

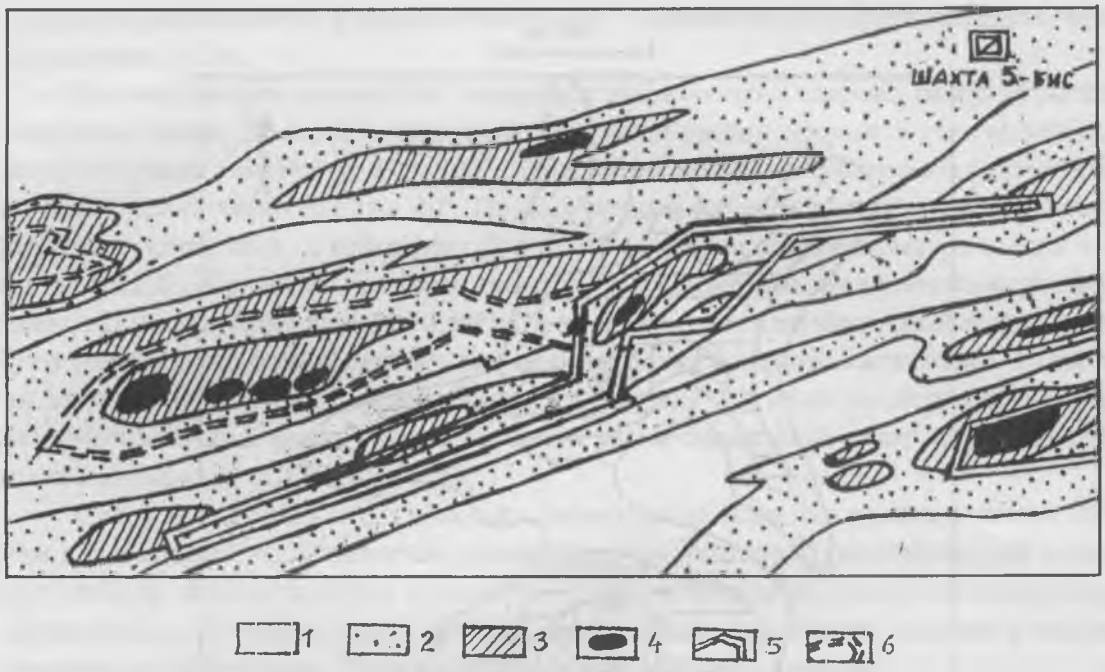


Рис. 5. Схема декрептометрических аномалий и размещения флогопитоносных тел на горизонте 1130 м месторождения Южного (Алдан). 1–4 – зоны со значениями декрептометрического поискового коэффициента Д:
1– 0–7%, 2– 7–20%, 3– 20–35%, 4– более 35%; 5–6 – промышленные флогопитоносные зоны: 5 – на горизонте 1130 м, проекция на горизонт 1130 м с горизонта 1089 м.

зонтов. Как показали результаты работ, промышленные флогопитоносные тела с высокими содержаниями флогопита более 50–100 кг/куб.м («флогопитоносные столбы») окружены аномалиями декрептометрического коэффициента Д, при его значениях более 20–35%. Вверх от «флогопитоносных столбов» такие аномалии распространяются до 60 м [16]. На хорошо изученных участках установлено, что из общего числа декрептометрических аномалий 64% совпадают с флогопитоносными зонами [12]. Использование декрептометрического коэффициента позволило существенно увеличить достоверность прогноза ряда флогопитоносных зон (в том числе – на глубоких шахтных горизонтах).

В качестве примера на рис.5 приведена карта декрептометрических аномалий на горизонте 1130 м шахты 5–бис флогопитового месторождения Южное на Алдане. На рис. 5 видно, что все известные на данном участке шахтного поля флогопитоносные зоны (XIII, XIX–XX, XXIII) четко фиксируются декрептометрическими аномалиями. Вместе с тем, в северной части горизонта 1130 м отсортирована большая (длиной 210 м) декрептометрическая аномалия, не связанная с известными флогопитоносными зонами. В связи с этим, нами было высказано предположение, что данная аномалия может отражать неизвестное флогопитоносное тело, расположенное ниже горизонта 1130 м. Последующим поисковым бурением была обнаружена новая флогопитоносная зона (XXV), верхняя кромка которой находится на уровне 1080 м, т.е. на 50 м ниже горизонта декрептометрической съемки.

Второй пример, показывающий возможности использования декрептометрической съемки для поисков промышленного оруденения, относится к месторождению комплексных редкометальных пегматитов (со сподуменом, поллуцитом, тантало–ниобатами и др. минералами) Васин–Мыльк в районе Вороньих тундр (Кольский полуостров). Пегматитовая жила, имеющая по выходу на поверхность длину 200 м,

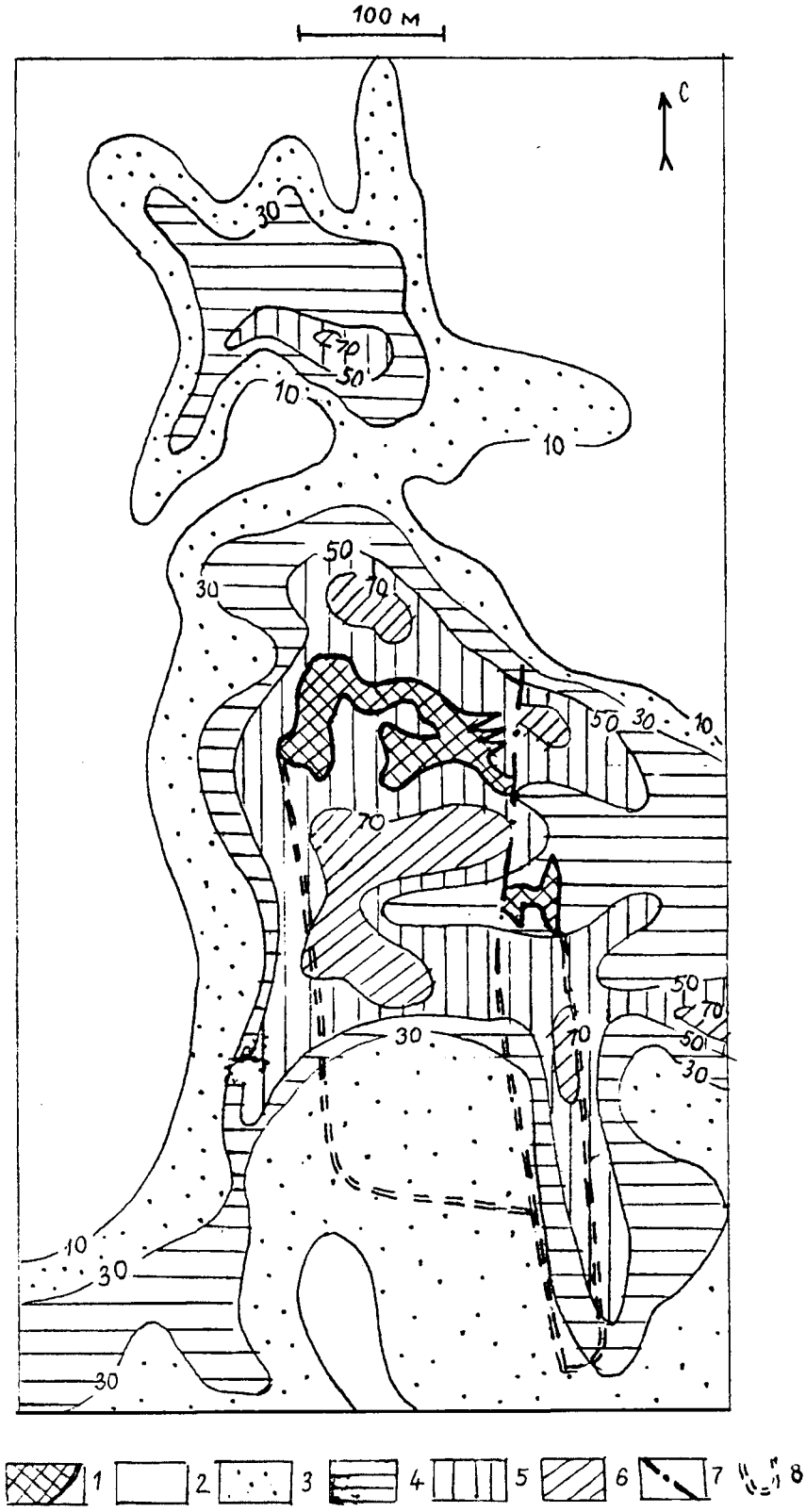


Рис.6. Схема декрептометрических аномалий на месторождении комплексных редкометальных пегматитов Вороньих тундр. 1– жила комплексных редкометальных пегматитов; 2–6 – зоны со значениями декрептометрического поискового коэффициента Д: 2– 0–10%, 3– 10–30%, 4– 30–50%, 5– 50–70%, 6– более 70%; 7– разлом; 8 – проекция пегматитового тела на поверхность.

залегает в амфиболитах и имеет пологое (15°) падение на юг. Протяженность жилы по падению 500 м.

Во вмещающем пегматиты комплексе амфиболитов широко распространены кварцевые жилы. По отобранным из них пробам проведен декрептометрический анализ в интервале температур 100–700° с фиксацией суммы микровзрывов газово–жидких включений через каждые 20°. По полученным данным рассчитан декрептометрический поисковый коэффициент Д и построена схема декрептометрических аномалий (рис.6). Как видно на схеме, аномалии с максимальными значениями коэффициента Д (более 70%) тяготеют к выходу на поверхность пегматитовой жилы, как со стороны лежачего бока (с севера), так, в значительно больших масштабах – со стороны висячего бока (с юга). Показательно, что смещенный на юг по меридиональному разлому восточный фланг жилы отмечается также смещенной на юг декрептометрической аномалией с Д больше 70%.

Следует отметить, что, поскольку амфиболиты являются геохимическим экраном для эманаций из пегматитов, применение традиционной геохимической съемки для поисков редкометальных пегматитов в районе Вороньих тундр оказалось малоэффективным. В связи с этим, применение декрептометрических поисков с использованием коэффициента Д представляется особенно актуальным.

Успешные примеры локального декрептометрического прогнозирования оруденения имеются также на месторождениях мусковита в Мамско–Чуйском районе, где по рекомендации Б. И. Зорина открыто более 15 промышленных слюдоносных жил.

Углекислотнометрический поисковый критерий базируется на соответствующей съемке. На Алданских флогопитовых месторождениях установлено, что углекислотнометрические аномалии (с концентрацией CO_2 в газово–жидких включениях более 6 моль/кг H_2O) распространяются до 15 метров от контактов промышленных флогопитоносных тел. Углекислотнометрические аномалии используются для локализации поискового прогноза.

В целом следует отметить, что *для неметаллических полезных ископаемых (и для части металлических) термобарогеохимические методы поисков и сгонки месторождений, базирующиеся на «углекислотной волне», оказываются значительно более эффективными, чем традиционно применяемые геохимические методы,* так как основаны на более универсальном и общем критерии – на связи богатого промышленного оруденения с «углекислотной волной» в рудообразующих растворах.

7.2 Оценка оруденения

Базирующиеся на «углекислотной волне» термобарогеохимические методы могут с успехом применяться для оценки (нередко – оперативной) промышленных параметров оруденения: 1) размеров рудных тел; 2) содержаний полезного ископаемого; 3) запасов рудных тел; 4) качества сырья.

1) *Оценка размеров рудных тел,* в первом приближении, может производиться по размерам декрептометрических аномалий. Примером может служить близкое совпадение размеров декрептометрических аномалий и промышленных рудных тел на горизонте 1130 м месторождения Южного (рис.5) и на месторождении Васин–Мыльк (рис.6).

2) *Оценка содержаний полезного ископаемого* возможна по декрептометрическим и углекислотнометрическим данным. Так, на Алданских месторождениях фло-

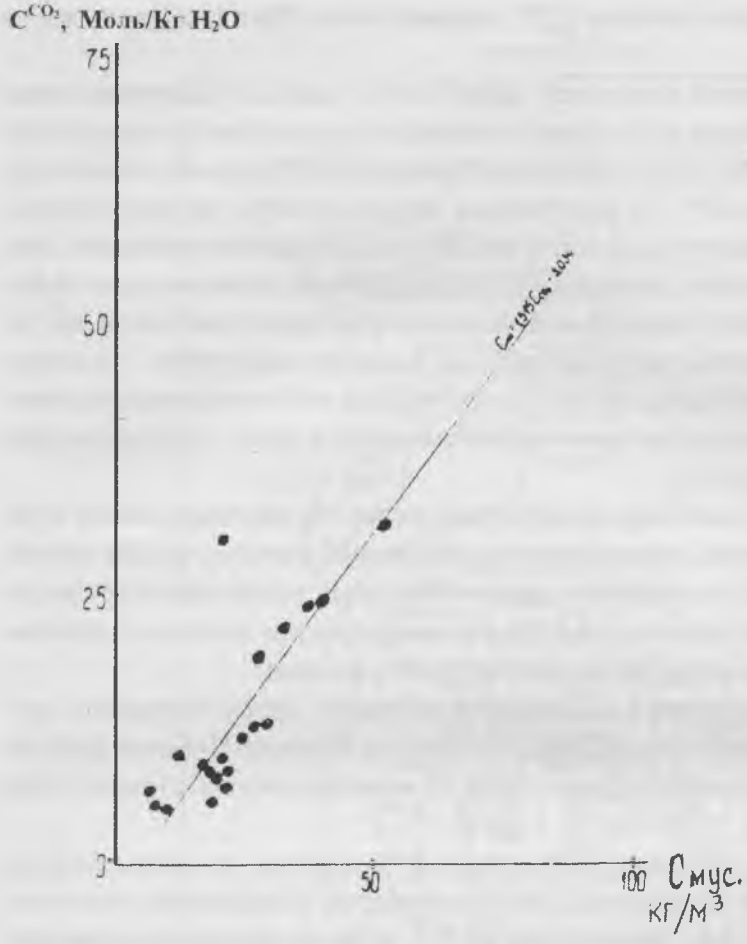


Рис. 7. График зависимости между содержаниями промышленного мусковита (кг/куб.м) и концентрацией CO_2 (моль/кг H_2O) в интервале температур 100–320° на Мамских месторождениях мусковита (по Зорину Б.И.).

гопита отмечается прямая зависимость между содержаниями флогопита (кг/м^3) и величиной декрептометрического поискового коэффициента Д (%): 5 кг/ м^3 – 7%; 50 кг/ м^3 – 20%; 100 кг/ м^3 – 35%. С учетом этой закономерности изолинии коэффициента Д на рис.5 могут быть трансформированы в изолинии содержаний флогопита, что можно использовать при промышленной оценке месторождения.

На рис.7 приведен пример зависимости между содержаниями мусковита на Мамских месторождениях и концентрацией CO_2в интервале температур 100 – 300° (по данным Б. И. Зорина). Эта зависимость может быть выражена формулой: Смуск.= $1.515C^{CO_2}$+ 3.034.

Близкая к прямой зависимость обнаружена между содержаниями графита и концентрацией CO_2 на Алданских графитовых месторождениях (рис.8).

3) Оценка запасов рудных тел. Для объектов , в которых с помощью указанных выше методов термобарогеохимии проведена оценка размеров рудных тел и содержаний полезного ископаемого, возможно расчетным путем оценить запасы рудных тел (такие оценки были проведены на месторождениях мусковита, флогопита и графита).

4) Оценка качества полезного ископаемого. Важным свойством «углекислотной волны» является то, что под ее воздействием происходит очистка минералов от вредных примесей. Так, для кварцевого сырья установлена обратная зависимость между содержаниями алюминия и концентрацией CO_2 в интервале температур 100 – 320° (рис. 9). На одном из месторождений кварцевого сырья Полярного Урала эта закономерность установлена в вертикальном разрезе шахты. Как видно на рис. 10, на верхнем шахтном горизонте(830 м) отмечаются низкие C^{CO_2} (1,8 моль/кг H_2O) и высокие содержания Al (57 x 10^{-4}%). На среднем шахтном горизонте (730 м) концентрация CO_2 резко увеличивается (до 6 моль/кг H_2O) и одновременно так же резко уменьшается содержание Al (до 8 x 10^{-4}%). На нижнем горизонте (630м) наблюдается уменьшение концентрации CO_2 (до 2,5 моль/кг H_2O) и увеличение содержания Al (до 42 x 10^{-4}%).

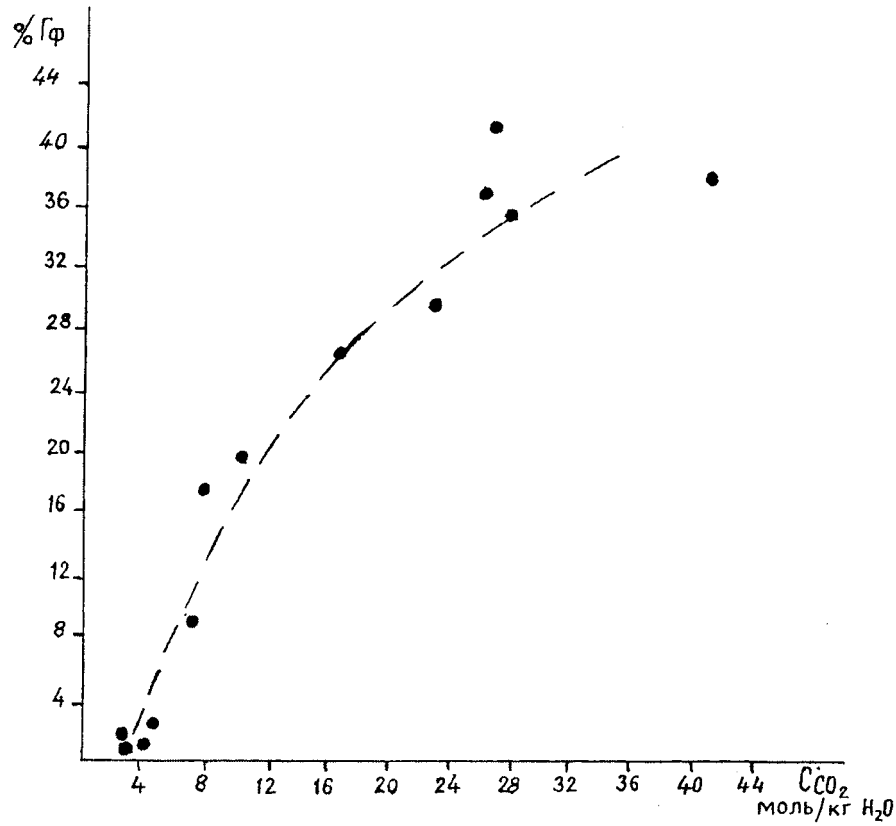


Рис. 8. График зависимости между содержаниями графита (%) и концентрацией CO_2 (моль/кг H_2O) в интервале температур 100–320° на Алданских графитовых месторождениях.

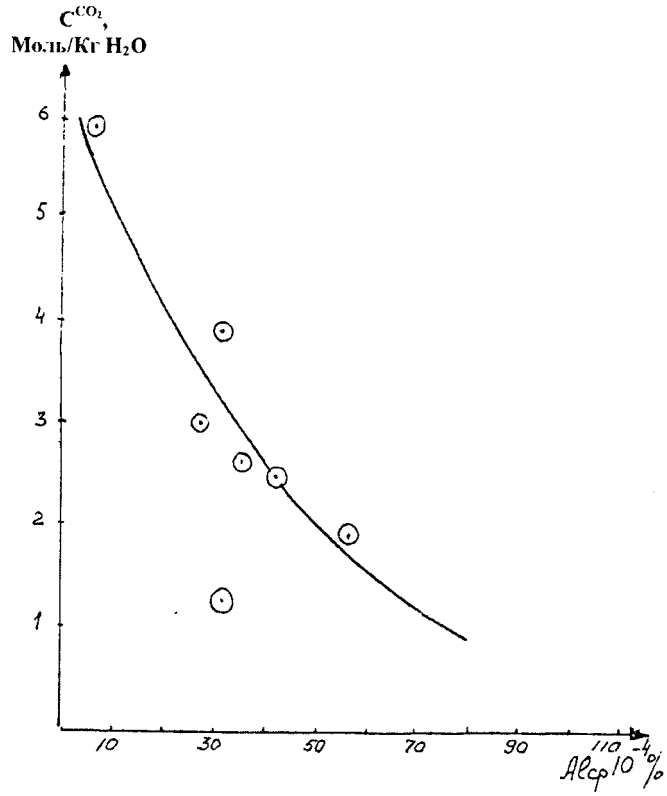


Рис. 9. График зависимости между содержаниями Al в кварцевом сырье и концентрацией CO_2 в интервале температур 100–320° на месторождении Полярного Урала.

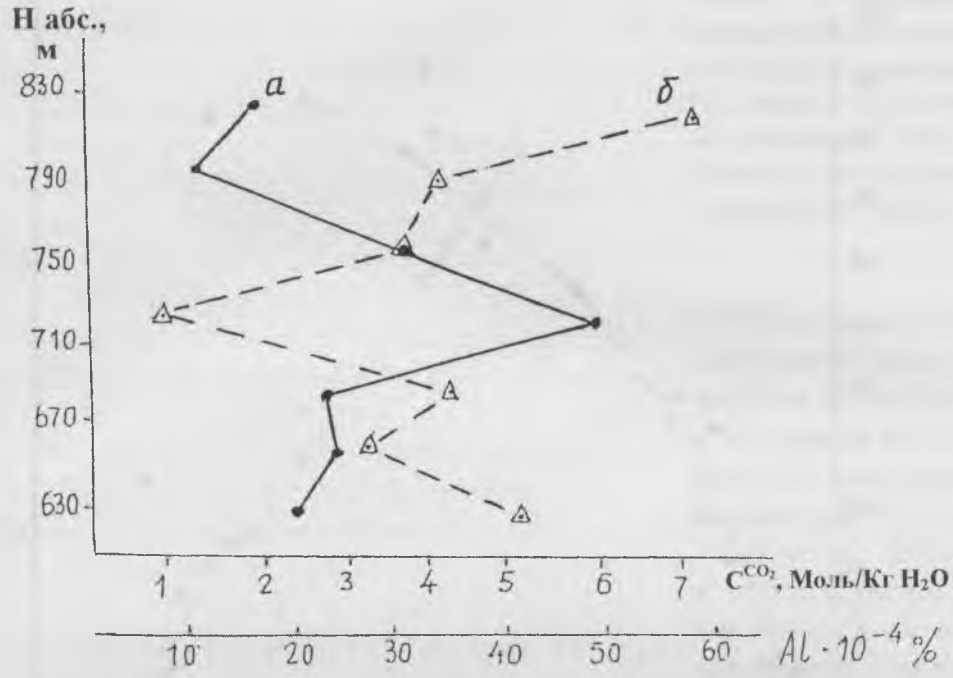


Рис. 10. Графики изменения содержания Al (б) и концентрации CO_2 в интервале температур 100 – 320° (а) в вертикальном разрезе шахты на месторождении кварцевого сырья (Полярный Урал).

График C^{CO_2} на рис.10 можно рассматривать как «углекислотную волну» в пространстве (по вертикали). Как показали результаты технологических исследований, наиболее качественный (высокочистый) кварц в данной шахте добывается со среднего горизонта (730 м), который соответствует пику «углекислотной волны».

В целом, для характеристики качества кварцевого сырья автором (с сотрудниками) был предложен новый способ исследований, базирующийся на «углекислотной волне» [5].

8. Некоторые экологические последствия «углекислотной волны»

В верхних частях закрытых рудно–флюидных систем (геолого–структурных и др. ловушек) при прохождении «углекислотной волны» скапливается огромное количество газов и, в первую очередь – CO_2. Как показали результаты наших газово–хроматографических исследований на 35–ти месторождениях кварцевого сырья, общая газонасыщенность может достигать 0,45 г/кг пробы, в том числе – 0,27 г/кг CO_2 или 0,4 $м^3$ на 1 $м^3$ кварцевого сырья. С учетом того, что на дробильных установках горно–обогатительных предприятий за сутки могут быть раздроблены десятки кубометров кварцевого сырья, общий объем выделившейся CO_2 может составлять более 10 $м^3$ в сутки. В таких объемах углекислый газ, а также – выделившиеся с ним другие, газ (CH_4, CO и др.) могут представлять реальную угрозу для здоровья работников дробильных установок.

Нами проанализированы причины массового отравления (и госпитализации) работников дробильного цеха на одном из кварцевых предприятий России. При этом установлено, что партия кварцевого сырья, при дроблении которой произошло

отравление, поступила с верхней части кварцевой зоны, для которой характерно максимальное содержание газов во включениях в кварце.

Приведенные данные свидетельствуют о необходимости учета газовых характеристик сырья для безопасности производства.

Заключение

На основе комплексных геологических и термобарогеохимических исследований месторождений различных полезных ископаемых установлено закономерное изменение состава рудообразующего флюида по мере его остывания от температуры 600° до 100°. В процессе остывания флюида концентрация CO_2 в нем меняется волнообразно, с двумя максимумами – при температурах анализа 340° и 180°. При этом, концентрация CO_2 в жидкой фазе флюида может меняться в 5 – 8 раз.

«Углекислотная волна» выявляется только при богатом, концентрированном оруденении (в «рудных столбах») и отсутствует в бедном, рассеянном оруденении (где концентрация CO_2 в жидкой фазе флюида равномерно низкая).

Наличие пика концентрации CO_2 в жидкой фазе раствора при 350° в экспериментальной системе H_2O – CO_2 – NaCl (принятой в качестве модели природного гидротермального раствора) свидетельствует об идентичности эволюции C^{CO_2} в природной и автоклавной системах и тем самым – об относительной закрытости природных рудно–флюидных ловушек с богатым оруденением.

Прохождение «углекислотной волны» в остывающих рудообразующих флюидах в определенной степени регулирует процессы растворения и кристаллизации минералов (в том числе – рудных). На ранней стадии процесса (при температурах 600 – 380° и C^{CO_2} менее 6 моль/кг H_2O) рудообразование происходило в многочисленных центрах кристаллизации и отличалось рассеянным характером. Резкое увеличение C^{CO_2} в интервале температур 380 – 280° обусловило увеличение растворимости рудных компонентов и их переход в раствор. Повторная кристаллизация рудных минералов на спаде C^{CO_2} при температурах 280 – 220° проходила в более спокойных условиях, с использованием ограниченного количества центров кристаллизации, с ростом кристаллов и формированием концентрированных, богатых руд («рудных столбов»). После гетерогенизации флюида при температурах ниже 260° минерало– и рудообразование происходило с широким участием газовой фазы (преимущественно углекислотной).

Причина прохождения «углекислотной волны» в закрытой флюидной системе, скорее всего связана с «высаливающим» воздействием NaCl, однако этот вопрос требует дополнительной экспериментальной разработки.

На основе «углекислотной волны» разработаны и успешно применяются декрептометрический и углекислотнометрический методы поисков и оценки полезных ископаемых.

Причина прохождения «углекислотной волны» в закрытой флюидной системе, скорее всего связана с «высаливающим» воздействием NaCl , однако этот вопрос требует дополнительной экспериментальной разработки.

На основе «углекислотной волны» разработаны и успешно применяются декрептометрический и углекислотнометрический методы поисков и оценки полезных ископаемых. Для неметаллических полезных ископаемых эти методы значительно более эффективны, чем традиционно применяемые геохимические методы.

В заключение отметим, что выявление и исследование «углекислотной волны»

позволяет по новому подойти к решению ряда проблемных задач флюидного минерало– и рудообразования. *Обратимость минерало– и рудообразования* объясняется неоднократным отложением и растворением одних и тех же компонентов флюида под воздействием «углекислотной волны», на фоне снижения температуры.

Формирование «рудных столбов» происходило в относительно закрытых геологических ловушках, в которых существовала возможность перераспределения CO_2 между жидкой и газовой фазами раствора. Это перераспределение обусловило прохождение в остывающих растворах «углекислотной волны», которая способствовала растворению рассеянного рудного вещества и его переотложению в виде богатых, концентрированных руд («рудных столбов»).

Отсутствие в большинстве крупных разломов богатого оруденения объясняется относительной открытостью этих систем. За счет ухода из них газов (в том числе – CO_2) в крупных разломах отсутствовали условия для прохождения «углекислотной волны» и, тем самым, – для перекристаллизации, переотложения рассеянных руд и формирования богатого оруденения.

Скачкообразность оруденения обусловлена чередованием (при богатом рудообразовании) кристаллизации и растворения минералов (в том числе – рудных) под воздействием «углекислотной волны». В связи с этим, минерало– и рудообразование происходило в определенных температурных интервалах, разделенных интервалами температур, при которых шло растворение минеральных и рудных компонентов флюида.

Дальнейшая разработка проявлений и причин формирования «углекислотной волны» на месторождениях различных полезных ископаемых и разных генетических типов имеет важное значение для решения теоретических проблем флюидного рудообразования и совершенствования термобарогеохимических методов поисков и промышленной оценки оруденения.

Список литературы

1. *Барнс Г.Л., Чаманский Г.К.* Растворимость и перенос рудных минералов // В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М., Мир, 1970.
2. *Белевцев Я.Н., Коваль В.В., Николаенко В.И.* Современные проблемы эндогенного рудообразования // Киев, Наукова думка, 1972.
3. *Великий А.С.* Структуры рудных полей // Изд.. Ленинград. у–та, 1961.
4. *Гаррелс Р.М., Рихтер Д.Х.* Может ли углекислота играть роль рудообразующего флюида в условиях небольших глубин? // В кн.: Проблемы рудных месторождений. Вып. 1, 1.960.
5. *Ионкина Е.А., Ройзенман Ф.М., Худадян К.В.* Способ испытаний для оценки промышленных свойств кварцевого сырья // Патент РФ N 200034 на изобретение, 1993.
6. *Коржинский Д.С.* Режим кислотности послемагматических растворов // Изв.АН СССР, сер. геол., 1957, N 12.
7. *Малинин С.Д.* Физическая химия гидротермальных систем с углекислотой // М., Наука, 1979.
8. *Масалович А.М., Овчинников Л.Н.* Состав, строение и некоторые свойства гидротермального рудообразующего раствора // В кн.: Метасоматизм и рудообразование. Л., Недра, 1972.
9. *Мори Г.У.* Растворимость твердых веществ в газах // В кн.: Проблемы эндогенных месторождений. Вып. 1, М., 1960.

10. *Овчинников Л.Н.* Плутогенные гидротермальные месторождения // В кн.: Генезис эндогенных рудных месторождений. Вып. 1, М., Недра, 1968.
11. Проблемы образования рудных столбов. Под ред. Шахова Ф.Н. // Изд. Наука, Новосибирск, 1972.
12. *Ройзенман Ф.М.* Предпосылки и принципы локального количественного прогнозирования флогопитовых месторождений на Алдане // В сб. Геология, поиски и разведка нерудных полезных ископаемых. Л., Изд. ЛГУ, 1983.
13. *Ройзенман Ф.М., Валяшко Л.М. и др.* О некоторых общих закономерностях образования крупнокристаллических руд на месторождениях мусковита, флогопита и полуцита // ДАН СССР, т. 269, N 6.
14. *Ройзенман Ф.М., Ионкина Е.А. и др.* Углекислотная волна в метаморфогенном рудообразовании// В сб. Термобарогеохимия эндогенных процессов, Благовещенск, 1984.
15. *Ройзенман Ф.М., Фортунатов С.П. и др.* Две главные стадии постмагматического рудообразования // В кн.: Термобарогеохимия земной коры и рудообразование. М., Наука, 1978.
16. *Ройзенман Ф.М. и др.* Возможности поисков и оценки месторождений флогопита на Алдане по ореолам пропаривания // В кн.: Термобарогеохимия и рудогенез. Владивосток. Изд. ДВНЦ, 1978.
17. *Ройзенман Ф.М., Фортунатов С.П., Дороговин Б.А. и др.* К вопросу о роли углекислотно–водных растворов в рудообразовании // Изв. вузов, геол. и разв., 1975, N 12.
18. *Такеноучи С., Кеннеди Дж. К.* Бинарная система $H_2O - CO_2$ при высоких температурах и давлениях // В кн.: Термодинамика постмагматических процессов. М., Мир, 1968.
19. *Такеноучи С., Кеннеди Дж. К.* Растворимость углекислоты в растворах NaCl при высоких температурах и давлениях // В кн. Термодинамика постмагматических процессов. М., Мир, 1968.
20. *Труфанов В.Н.* Термодинамические барьеры формирования глубинных минералообразующих флюидов // В кн.: Тезисы IV Регионального совепщния по термобарогеохимии процессов минералообразования. Изд. Ростов, у –та, 1973.
21. *Холланд Х.Д.* Некоторые приложения термодинамических данных к проблемам рудных месторождений. Минералообразующие ассоциации и состав рудообразующих флюидов // В кн.: Термодинамика постмагматических процессов. М., Мир, 1968.

ТЕРМОБАРОГЕОХИМИЯ В РЕШЕНИИ ПРОБЛЕМ НЕФТЕГАЗОВОЙ ГЕОЛОГИИ

Э.С. Сианисян

Ранее, более 20 лет назад автором были представлены некоторые уникальные возможности использования флюидных включений (ФВ) применительно к изучению осадочных бассейнов и, в частности, проблем геологии нефти и газа. За прошедшие годы нами выполнены работы по определелению палеотемператур, палеодавлений, ионно–солевой, газового и изотопного состава палеорастворов, что позволило выполнить соответствующие палеореконструкции осадочных комплексов различных бассейнов.

Преимущество использования термобарогеохимических (ТРХ) методов заключается в том, что по одному образцу, т.е. одной и той же точке разреза представляется возможным получить информацию о максимальном прогреве, давлении, химическом и газовом составе «законсервированного» флюида, а также динамокатагенетических условиях кристаллизации и перекристаллизации минералов осадочных пород.

Перечисленные виды исследований выполнены на основе изучения разновозрастных пород Терско–Каспийского, Западно–Кубанского прогибов, Припятской и Араксинской впадин, Байкитской антеклизы, отдельных районов Прикаспийской мегавпадины и ряда других геологических объектов бывшего Советского Союза.

Огромный объем термобарогеохимических исследований позволил автору предложить классификацию генетических типов флюидных включений в минералах осадочных пород (рис. 1). В ней все ФВ, согласно классическим представлениям Н.П.Ермакова, подразделяются на первичные, первично–вторичные и вторичные. По генезису и расположению в осадочных породах первичные представляют собой микровакуоли, находящиеся непосредственно в теле минеральных зерен пород. Первично–вторичные включения образуются в минералах залеченных трещин, а также регенерационных и крустификационных каемок. Образование вторичных ФВ происходит сингенетично с кристаллизацией цементирующего вещества и жильных минералов.

Как принято считать, наиболее важными параметрами, определяющими протекание различных геологических процессов, в том числе нефтегазообразование, являются температура и давление. Максимальные палеотемпературы (ПТ) определялись вакуумно–декриптометрическим методом. Контроль осуществлялся методами гомогенизации, расчетными методами, результаты сопоставлялись с оценками температур по данным отражательной способности витринита (ОСВ).

В результате выполненных построений была получена информация о палеогеотермической обстановке отдельных продуктивных комплексов в пределах Восточного Предкавказья, Прикаспия, Восточной Сибири. Обработка полученных данных позволила реконструировать картины распространения полей максимальных температур различных комплексов пород, установить палеотемпературные аномалии, приуроченные к областям пересечения разломов, где зафиксированы максимальные палеотемпературы, превышающие иногда фоновые на 100 и более градусов. Резкие различия максимальных палеотемператур одних и тех же стратиграфических поверхностей Терско–Каспийского прогиба позволили подтвердить блоковое строение, диагностировать разрывные нарушения, рассчитать палеоамплитуды между этими блоками, достигающие 1–1,5 км [3, 6].

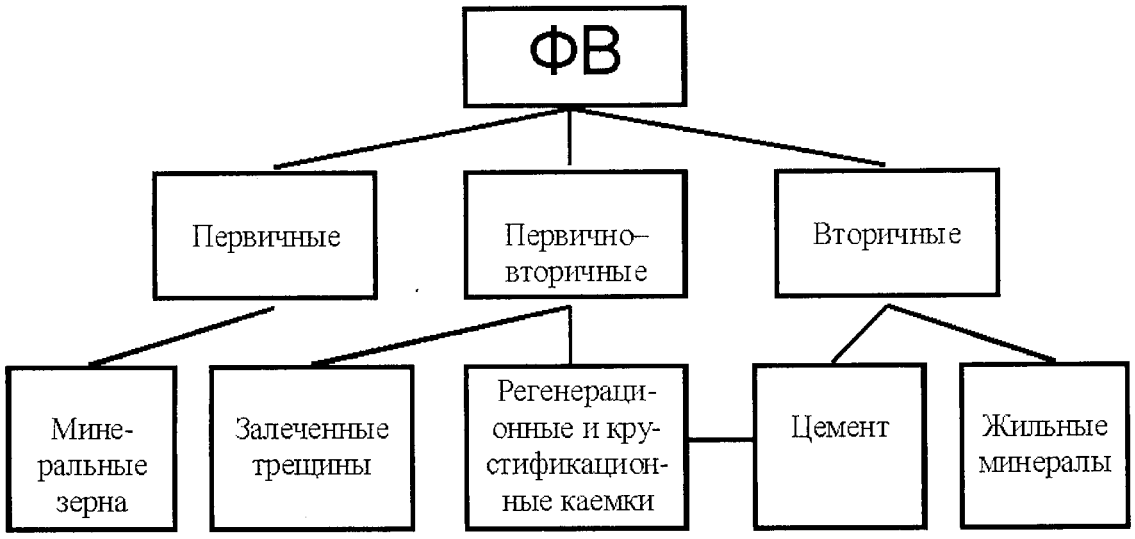


Рис. 1. Генетические типы включений (ФВ) в минералах осадочных пород.

Специфика изучения палеотемепратурного режима нефтегазоносных бассейнов Восточной Сибири заключается в отсутствии в рифейских отложениях витринита, что требует для восстановления термической истории использования других надежных методов реконструкции. В этих условиях термобарогеохимический метод – возможно единственный инструмент, способный дать объективную, комплексную оценку геотемпературных, барических особенностей развития комплексов, химического, газового, изотопного состава флюидов прошлых эпох. В изученных образцах рифейских отложений Байкитской антеклизы (из разрезов Юрубченской, Вэдрэшевской, Тэрской, Мадринской площадей) установлены 2–3 генерации включений, свидетельствующие о существовании нескольких термических режимов в истории этой зоны (рис. 2).

Важным параметром, определяющим протекание физико–химических процессов в недрах осадочных бассейнов, являются палеодавления, которые определялись с использованием вакуумного декриптометра с хроматографической приставкой и анализа содержащихся в вакуолях газов при температуре образования включений. Полученная на основе уравнений Клапейрона–Менделеева, Ван–дер–Ваальса и закона Дальтона зависимость позволяет установить максимальные давления в период образования включений, что, как правило, соответствует наиболее напряженным термобарическим условиям кристаллизации и перекристаллизации минералов осадочных комплексов. Отмечено увеличение палеодавлений с глубиной и возрастом мезозойских пород Предкавказья. Палеогидродинамическая картина для данной территории свидетельствует о том, что возможным источником верхнемеловых залежей нефти служили нижнемайкопские глинистые отложения, а в формировани нижнемеловых месторождений могли принимать участие углеводороды (УВ) более глубокого заложения.

Палеобарические исследования, выполненные в пределах Тенгизской площади, подтверждают ранее сделанное автором заключение о возможности оценки зон повышенной проницаемости подсолевых комплексов и позволяют дать им палеофлюидодинамическую характеристику [3]. Учитывая заметную разницу в палеодавлениях, особенно приуроченных к участкам аномальных ПТ, следует допустить возможность своеобразного «перемешивания», обусловленного разностью энергетических потенциалов различных участков флюидной системы.

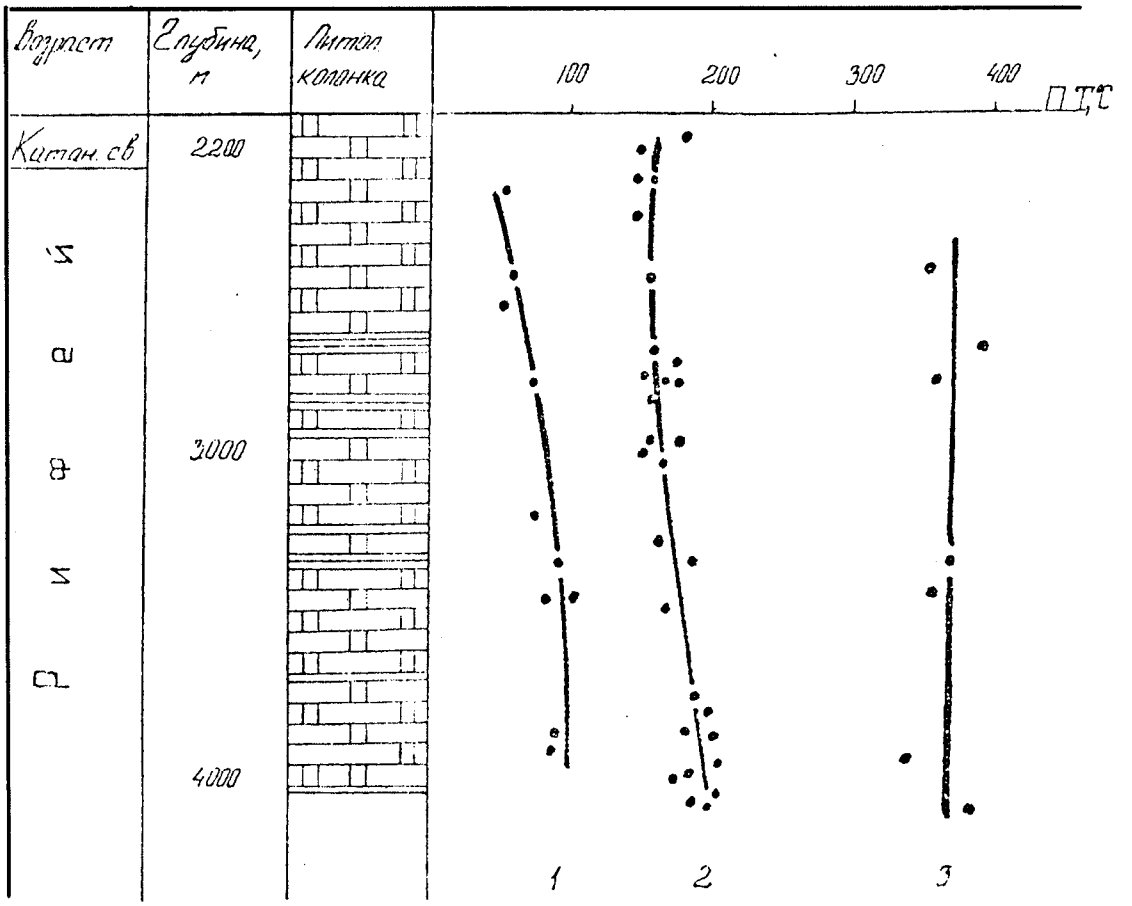


Рис. 2. Палеотермограммы, построенные по результатам исследования включений низко– (1), средне– (2) и высокотемпературной (3) генераций, пл.Мадринская, 156.

Состав флюидных включений определялся широко распространенным методом водных вытяжек, путем анализа индивидуальных включений, контролировался криометрическим методом, с помощью лазерного микроанализатора, а также методом комбинационного рассеяния. Важность реконструкции палеогидрогеохимической обстановки обусловлена непосредственным влиянием ионно–солевого и газового состава вод на растворение в них и выделение из водной среды углеводородов.

Наиболее ярко эти явления обнаруживаются при изменении тектонического режима, вертикальной миграции флюидов, что приводит к нарушению химического равновесия, механохимическим процессам, еще недостаточно освещенным в теории растворов в условиях больших глубин и влияния различных полей. Именно в этом заключается особая ценность информации флюидных включений.

Важной чертой состава вакуольных вод является присутствие всех основных компонентов, характерных для пластовых вод. Сопоставление полей минерализации современных и вакуольных вод дало основание утверждать, что в различных тектонических зонах формирование химического состава происходило по–разному. Определяющими факторами здесь были литологический состав отложений, т.е. способность их к растворению, выделению иммобилизованных вод, характер и интенсивность тектонических движений, возможность вертикальной миграции как пресных инфильтрационных вод, так и рассолов, связанных с соленосными толщами [4].

По исследованным нами образцам жильных минералов Предкавказья можно

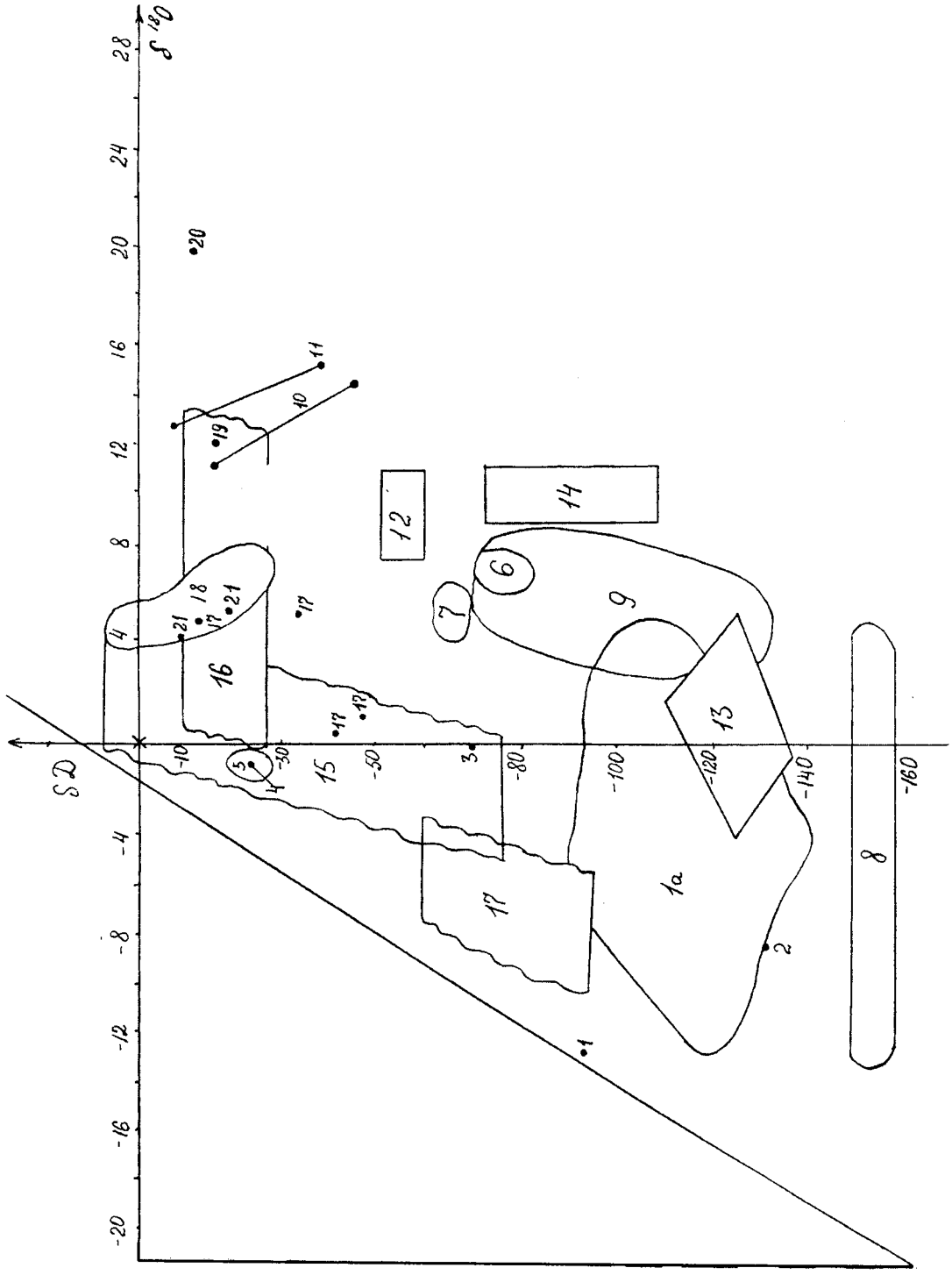


Рис. 3. Поля распределения δD и $\delta^{18}O$ вод газово–жидких включений. 1 –Саннисайд, Колорадо, жильн.кварц; Ia – Золото– серебряные месторождения Б. Бассейна, Невада, кварц; 2 – Голд–Хилл, кварц; 3 – Золотые прииски Хаураки, Нов. Зеландия, галенит, сфалерит, кварц; 4 – Золотые прииски Хаураки, Нов. Зеландия, кварц; 5 – Куроко, Япония, пирит; 6 – Провиденсия, Мексика, сфалерит, кварц, кальцит; 7 – Дарвин, Калифорния, кальцит; 8 –Блубелл, Колумбия, кварц; 9 – Комсток–Лоуд, Невада, кварц; 10 – Корнуэлл; 11 – Чехословакия; 12 – Или, Санта–Рита; 13 – Солнечное, кварц; 14 – Ренисон Белл, Тасмания; 15 – Предкавказье, соль; 16 – Предкавказье, доломит; 17 — Предкавказье, кварц, кальцит; 18 – Тохомо–Юрубченская зона, доломит; 19 –Тенгиз, известняк; 20 – Карачаганак; 21 Тишковская, Припятская впадина.

судить о том, что по этим трещинам мигрировали флюиды очень разнообразного состава – как слабоминерализованные, так и рассольные, как гидрокарбонатные натриевые, так и хлоридные кальциевые.

Различия в солености пластовых и «законсервированных» флюидов обусловлены преимущественно двумя процессами: переносом солей от эвапоритовых отложений и дегидратацией глинистых минералов.

Выполненные реконструкции подтвердили, что основная масса подземных рассолов формировалась в процессе литогенеза вмещающих комплексов отложений Восточного Предкавказья и соответствовала в основном седиментогенным водам [3, 4].

Важное значение и большую перспективу имеет изучение включений углеводородов и битумов в составе ФВ в породах и трещинных минералах в связи с проблемами генезиса и аккумуляции нефти и газа, определения путей миграции углеводородов. Учитывая присутствие углеводородных включений в жильных минералах трещин, имеющих преимущественно вертикальное направление, а также палеобарические и палеотермические условия миграции, нами было высказано и впоследствии доказано положение о том, что флюидная система карбонатного продуктивного комплекса Карачаганака пополнялась за счет поступления из более глубоких горизонтов вод и углеводородов. Подтверждением версии участия дегидратационных вод служат результаты изотопного анализа вакуольных вод.

Проблемы генезиса подземных вод, имеющие важное значение при оценке продуктивности недр, решались путем изучения изотопного состава вакуольных вод (рис.3).

Соотношение стабильных изотопов позволило сделать заключение о том, что палеоводы Предкавказья преимущественно талассогенные и близки к современным водам продуктивных горизонтов. Среди палеогидротерм значительная роль принадлежит водам, смешанным с инфильтрационными, и, возможно, дегидратационными.

В пределах Тохомо–Юрубченской зоны Восточной Сибири результаты изотопных исследований позволили указать на значительное участие в составе древних подземных флюидов метаморфогенной составляющей. Соотношение стабильных изотопов современных подземных вод и вод включений позволяет отнести их по генетическому признаку к смеси вод морского, метеорного и метаморфического происхождения, доля которых неодинакова в различных разрезах и площадях. Внедрение последних имело пульсационный характер перетоков и, таким образом, доля участия вод различного генезиса на разных участках заметно менялась. Для выяснения соотношения смешивающихся растворов предложен графо–аналитический способ, использование которого позволило определить доли участия седиментогенных, инфильтрогенных, метаморфогенных вод в древних растворах [3, 9]. Учитывая результаты ранее выполненных под руководством А.А. Карцева исследований, области древних межпластовых перетоков в пределах Тохомо–Юрубченской зоны могут рассматриваться в качестве показателя нефтегазоносности локальных площадей.

Новым направлением, развиваемым нами в области нефтегазовой геологии с применением методов термобарогеохимии, является изучение влияния динамокатагенетического фактора на процессы образования и преобразования подземных вод и углеводородов и формирования их залежей.

Строгие и достаточно стройные представления общепринятой теории осадочного происхождения нефти, развитые Н.Б. Вассоевичем, И.О. Бродом, А.А. Карцевым, Н.В. Лопатиным, М.Ф. Мирчинком, В.В. Семеновичем, К.Ф. Родионовой, А.А.

Трофимуком, В.А. Успенским и др. не исключают появления отдельных вопросов, на которые в настоящее время не получено однозначных ответов. К их числу относится несоответствие между катагенетической преобразованностью органического вещества (ОВ), оцениваемой методом отражательной способности витринита, и максимальными палеотемпературами, определяемыми другими экспериментальными и расчетными методами. В последние годы многие исследователи причину этих несоответствий видят в неучете всех видов энергии, влияющих на преобразование флюидов, в том числе и ОВ. В настоящее время установлено, что тектонодинамические напряжения оказывают влияние на показатель отражения витринита (ПОВ).

Для оценки влияния тектонодинамического фактора в развитии нефтегазоносных бассейнов и формировании в них углеводородов и нефтей нами предложен показатель динамокатагенетической активности (ПДА). Теоретическая основа введения понятия и количественная оценка динамокатагенетического фактора изложена в наших работах [1–3, 9 и др.] и мотивируется современными представлениями о том, что динамика тектонических процессов может играть весьма заметную роль в эволюции нефтегазоносных бассейнов, когда происходит прежде всего снижение энергетических барьеров химических превращений и массопереноса, а тектонодинамическое возбуждение системы «порода–флюид» достигается под влиянием ударной волны, деформации сдвига, сейсмической вибрации, вариации электромагнитного поля, дилатансии.

Обработка результатов анализа достаточно большого объема образцов мезозойско–кайнозойских отложении Терско–Каспийского и Западно–Кубанского прогибов, а также палеозойских пород и минералов отдельных зон Прикаспийской впадины позволила установить корреляционные соотношения между ПОВ и ПТ. Этот анализ был дополнен исследованиями Y. Bone & N.J. Russell [8], C.E.Barker & M.I. Pawlewicz [7], а также обобщенными данными, полученными по известной шкале ИГиРГИ [2, 9]. Соотношения между ПОВ и ПТ для всех объектов описывается экспоненциальной зависимостью [2]. Точки, расположенные над кривой “спокойного” развития бассейна, показывают на сколько фактические значения ПОВ отличаются от значений, коррелирующихся с максимальным прогревом для данного комплекса, т.е. какую долю динамокатагенетического импульса получил пласт или комплекс в точке отбора образца. Этот показатель назван нами показателем динамокатагенетической активности (ПДА).

Интересные результаты были получены при сопоставлении полей палео– и современной напряженности и попытке оценки влияния этих параметров на нефтегазоносность недр. В качестве объекта исследований выбран Терско–Каспийский прогиб – один из наиболее изученных в геологическом отношении нефтегазоносных районов страны. Оценка современной гидродинамической напряженности определялась путем расчета коэффициента аномальности по формуле:

$$\alpha = P_{O} / P_{уг}$$

где P_{O} – начальное пластовое давление, МПа; $P_{уг}$ – условное гидростатическое давление на глубине залегания горизонта, МПа, и анализа его распределения в плане и разрезе.

Анализ современной первоначальной, ненарушенной разработкой гидродинамической обстановки свидетельствует о том, что в пределах Терско–Сунженской нефтегазоносной области выделяются зоны с аномально высокими пьезометрическими напорами, из которых наиболее крупными являются Терская и Сунженская.

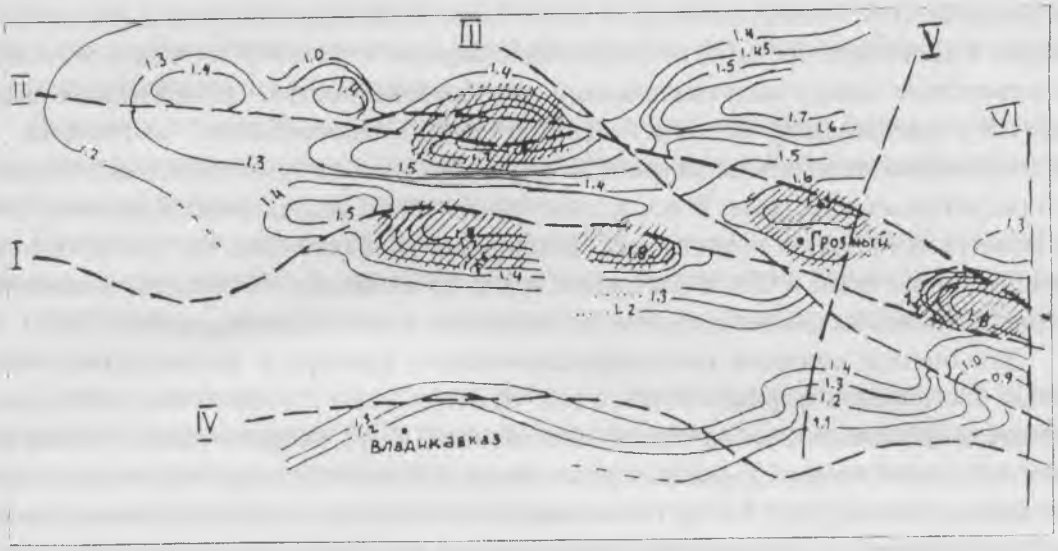


Рис. 4. Схема изолиний коэффициента аномальности α верхнемеловых отложений Тереке–Каспийского прогиба. Заштрихованы области повышенных значений α. Глубинные разломы: I –Пшекиш–Терныауз–Аргудан–Сунженский, II – Срединный, III – Бенойско–Эльдаровский, IV – Черногорский, V – Аргунский, VI – Новогрозненский.

Значения коэффициентов аномальности изменяются от 0,97 до 1,83. Однако в большинстве своем они колеблются в пределах 1,3–1,7. Высокие показатели коэффициента аномальности приурочены к областям пересечения Срединной шовной зоны с Аргунским, Гудермесским и Старогрознеским разломами, α здесь достигает 1,83 на Севере–Бенойской площади. Характерно, что высокие значения этого показателя отмечаются в областях развития тектонической активности (Малгобек, Карабулак–Ачалуки, Северо–Бенойское). В то же время в районах расположения структур с относительно спокойным развитием (Заманкульское, Северо–Минеральное) значения α составляет 1,61–1,5 (рис. 4).

Изучение гидродинамических особенностей в процессе разработки месторождений убедительно показали, что существующие гидродинамические зоны являются достаточно надежно изолированными и их формирование осуществлялось не в результате развития инфильтрационных систем, а вследствие элизионных процессов.

Одной из причин возникновения аномально высоких давлений могут быть тектонодинамические напряжения, возникшие во время формирования структурного плана региона.

Построенные по данным распределения ПДА динамокатагенетические поля Терско–Каспийского прогиба позволили выявить ряд закономерностей, связанных как с тектоническим строением региона, так и с нефтегазоносностью недр.

В целом по прогибу нам не удалось установить какой–либо корреляционной связи между этими параметрами. В то же время зависимости, составленные для каждого отдельного района или площади выражаются в виде прямых, расположенных под различными углами наклона к оси абсцисс (Бенойское, Малгобекское, Карабулак–Ачалукское, Минеральное, Октябрьское) [5]. Прямая зависимость между ПДА и коэффициентом аномальности, характеризующая напряженность недр прошлого, т.е. в период наибольшей термодинамической возбужденности, и в настоящее время, свидетельствует, в первую очередь, об изолированности зон напряжения, преемственности тектонодинамического состояния от прошлых эпох до настоящих дней и дает ключ к изучению и пониманию процессов формирования зон аномально высоких пластовых давлений.

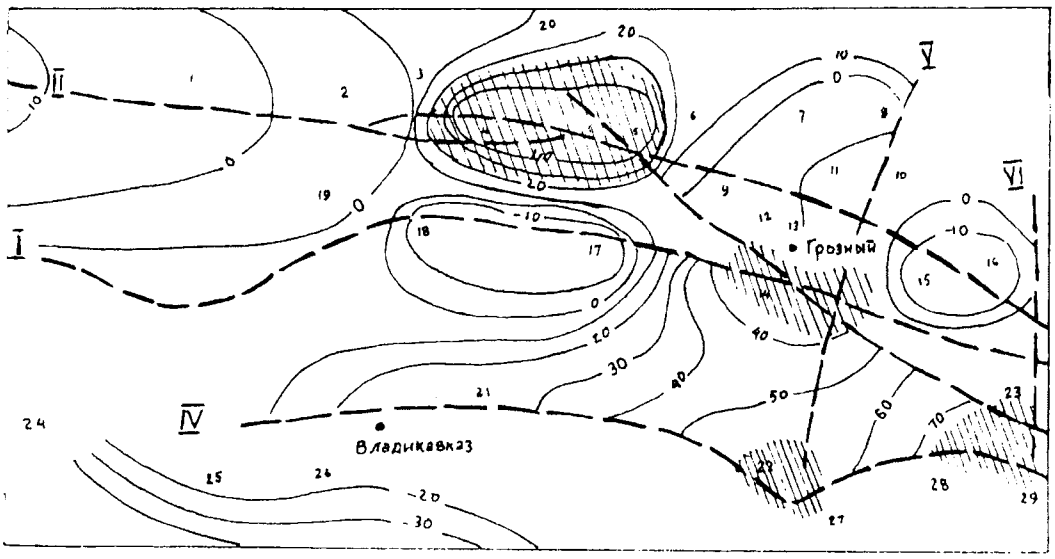


Рис. 5. Схема динамокатагенетической напряженности мезозойских отложений Терско-Каспийского прогиба. 1 - Линии равных значений ПДА; заштрихованы области повышенных значений ПДА. Структуры: 1 - Арак-Далатарекская, 2 - Ахловская, 3 – Сев.-Малгобекская, 4 - Малгобек-Али-Юртская, 5 - Эльдаровская, 6 - Сев-Минеральная, 7 - Правобережная, 8 -Червленная, 9 - Хаянкортская, 10 – Сев.-Брагунская, 11 - Брагунская, 12 – Сев.-Старогрозненская, 13 - Старогрозненская, 14 - Октябрьская, 15 -Ханкальская, 16 - Гудермесская, 17 - Серноводская, 18 - Карабулак-Ачакульская, 19 - Заманкульская, 20 - Алпатовская, 21 - Первомайская, 22 -Аргунская, 23 - Беннойская, 24 -Урухская, 25 - Аргунская, 26 -Фиагдонская, 27 - Чанты-Аргунская, 28 - Хулхулау, *29* - Охоли-Тлау.

Наиболее тесная связь между этими параметрами отмечена в зонах высокой тектонодинамической напряженности (Малгобекское, Северо–Бенойское), где коэффициенты корреляции изменяются в пределах 0,9 – 0,95. Менее выраженная связь этих параметров в тектонически стабильных зонах (коэффициенты корреляции – 0,44–0,53).

В районах Бенойского и Аргунского выступов (см. рис. 4, 5), фиксируются максимальные показания как α, так и ПДА, обусловленные тангенциальным сжатием в период формирования Черногорской моноклинали и смещением горных масс на север. Аналогичная картина наблюдается в районе Малгобек–Али–Юртской складки, где коэффициент аномальности достигает значения 1,8, а ПДА является максимальным для средней зоны прогиба и превышает 50. По нашему мнению, как в прошлом, так и в настоящее время здесь заметное влияние оказывали тектонические процессы, происходящие в области шовной зоны. Также как и в пределах Сунженского разлома, здесь можно отчетливо наблюдать, как пласты поднадвига заметно смещены и деформированы в результате "сползания" горных масс с юга на север, что создало дополнительные, преимущественно широтные напряжения. Очевидно, эти суммарные нагрузки несут ответственность за увеличение ПДА и, следовательно, α.

Интересно отметить, что Карабулак–Ачалукская складка находится в зоне повышенных значении α (см. рис. 4), хотя палеонапряженность, охарактеризованная на основе показателя ПДА, свидетельствует о том, что этот район относится к "спокойной" зоне. Видимо, это может быть объяснено формированием зон аномально высоких пластовых давлений в результате подтока флюидов из нижележащих отложений по зонам разломов в постакчагыльское время. Повышенные значения α в рай-

оне Октябрьской структуры обусловлены наряду с вертикальными перетоками проявлениями древнего вулканизма. В то же время примечательно, что тенденция увеличения коэффициента аномальности в соответствии с показателем активности динамокатагенеза сохраняется вне зависимости от места расположения структуры, тектонических особенностей и других факторов.

Анализ исследований, выполненных на основе распределения коэффициента аномальности и показателя активности динамокатагенеза, рассчитанного на основе термобароегеохимических исследований, свидетельствует о преемственности полей напряженности мезозойско–кайнозойских комплексов на основной части территории Терско–Каспийского прогиба и характеризует достаточно надежную изолированность недр, что, в свою очередь, способствует накоплению и сохранению залежей углеводородов.

Таким образом, обзор полученных автором и сотрудниками Лаборатории ТРХ осадочных отложений РГУ результатов при изучении различных осадочных бассейнов, свидетельствует о широких возможностях и перспективах получения уникальной и достоверной ТРХ информации, позволяющей оценить термобарические, динамокатагенетические, гидрогеологические условия развития нефтегазоносных отложений, генезис вод и углеводородов, направление и интенсивность палеомиграции флюидов, продуктивность отложений.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 98–05–654 82.

Список литературы

1. *Резников А.Н., Сианисян Э.С.* Количественная оценка динамокатагенетического фактора в связи с нефтегазоносностью // Сов.геология. 1991. N11. с. 11–16.
2. *Сианисян Э.С.* Количественая оценка динамокатагенетической напряженности осадочных бассейнов // Отечественная геология. 1993. № 11. с.3–9.
3. *Сианисян Э.С.* Термобарогеохимия и палеогидрогеотермия нефтегазоносных отложений.// Автореф. доктор, дисс. М. 1994. 61 с.
4. *Сианисян Э.С., Волков В.Н.* Катагенез глубокозалегающих подземных вод (по данным изучения газово–жидких включений) // Литология и полезные ископаемые. 1996. № 3. с.235–240.
5. *Сианисян Э.С., Белгурш А.Ж.* Оценка современной гидродинамической и динамокатагенетической напряженности зон нефтегазоносности (на примере Терско–Каспийского прогиба) // Сб. науч. трудов. Сер. "Нефть и газ".– вып. 1. Ставрополь. 1998. с.141–150.
6. *Сианисян Э.С., Резников А.Н.* Палеотемпературная характеристика глубокозалегающих горизонтов Терско–Каспийского прогиба // Геология нефти и газа. 1991. N 3. с.42 – 45.
7. *Barker S.E., Pawlewicz M.J.* The correlation of vitrinite reflectance with maximum temperature in humic organic matter. // Lecture Notes in Earth Sciences 5. Springer–Verlag. Berlin. 1986. P.79–93.
8. *Bone Y., Russell N.J.* Correlation of vitrinite reflectivity with fluid inclusion microthermometry: Assesment of the technique in the Cooper/Eromange Basins, South Australia. // Australian Journal of Earth Sciences. 1988. N 35. P.567–570.
9. *Sianissian Ed.* Thermo–baro–geochemistry & paleohydro–geothermy of the oil–bearing basins//Pan–Armenian Science Review.– V.8.– N 2.– 1995.–P.8–13.

Ростовский госуниверситет

РАССЛОЕННЫЕ ГРАНИТОИДНЫЕ ПЛУТОНЫ ПАМИРА И ВАЖНЕЙШИЕ ЭТАПЫ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ И РУДООБРАЗОВАНИЯ ГРАНИТОИДНОЙ МАГМЫ

Р.Х. Хасанов

Исследованиями гранитоидных плутонов Памира установлено, что все магматические породы ритмично расслоены и обладают прерывисто–непрерывным строением, как и первичное вещество Земли. Расслоенность является характерной формой «стратификации» всех магматических пород и проявляется в жидкостной этап дифференциации, в течение которой исключительно жидкофазный расплав структурируется (ликвируется, расслаивается, распадается на растворы жидких кристаллов или «глобули»), и затем только начинается этап кристализационной дифференциации. Отмечается многоэтапность эволюции и дифференциации гранитоидной магмы. Установлены пять важнейших причинно–следственных прерывисто–непрерывных этапов эволюции и механизмов дифференциации и рудообразования гранитоидной магмы: ***эманационный, жидкостный, кристаллизационный, флюидно–гидротермальный и постмагматический.*** Последовательная смена одних типов механизмов дифференциации и рудообразования вещества другими проявляется в строгой причинно–следственной направленности развития магматической системы.

Эманационный этап дифференциации и рудообразования

Под эманационной дифференциацией мы понимаем самостоятельные процессы, происходяшие с летучими компонентами (парами, газами), выделяющимися из магмы при ее остывании и кристаллизации. Это один из видов дифференциации расплава, сопровождающий магматический процесс от начала образования магмы до полного затвердевания и разделяется на три стадии. по температуре образования. С эманационным этапом связаны обычно далеко расположенные от гранитоидных тел, с сомнительными связями, с магматическими телами, так называемые «доинтрузивные» «добатолитовые», «домагматические», «надинтрузивные», апомагматические, часто зональные по температуре образования рудопроявления, месторождения, пегматитовые поля крупных зональных кристаллов горного хрусталя, флюорита и т.д. Основным механизмом дифференциации и рудообразования является диффузия, сублимация газов, паров по всем пяти транспортным путям, далеко от центрального магматического тела.

Этап жидкостной дифференциации и рудообразования

В жидкостный этап дифференциации нами включаются все процессы, происходящие в объеме магматического расплава в жидкофазном гомогенном состоянии. Установлено, что в течение этого времени гомогенный расплав претерпевает ряд самопроизвольных (ликвация, расслоение, распад расплава на жидкие растворы) направленных процессов. Совокупность этих процессов мы назвали жидкостной диф-

Таблица

ВАЖНЕЙШИЕ ЭТАПЫ ЭВОЛЮЦИИ И МЕХАНИЗМЫ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ И РУДООБРАЗОВАНИЯ ГРАНИТОИДНОЙ МАГМЫ

ЭТАПЫ ЭВОЛЮЦИИ И РУДООБРАЗОВАНИЯ	ТИП И МЕХАНИЗМ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ И РУДООБРАЗОВАНИЯ	ХАРАКТЕР ПРОЯВЛЕНИЯ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ И РУДООБРАЗОВАНИЯ.	РОЛЬ ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ. МАГНЕТИЗМ ЗЕМЛИ // ТЕКТОНИКА
1	2	3	4
ЭМАНАЦИОННЫЙ	Эманация летучих; эманационно–диффузионный, –сублимационый, –конвекционный, гравитационно–ионно, –атомно, –молекулярный.	Высоко–, средне–, низкотемпературные, «домагматические», «добатолитовые» пегматиты, рудные тела, жильные граниты, крупных зональных кристаллов.// Все транспортные пути доступны для рудоотложения; существенны диффузионные, капиллярные, электрокинетические явления. Пневматолитовые, катитермальные, апо–, раннемагматические, добатолитовые м–ния.	Элементарные частицы, атомы взаимодействуют с полем тяготения. Каждой точке пространства на заряд Q действуют две силы: E и F, получаем F=QE F=Q [H*V/C]. Происходит повышение плотности, фракционирование по степени намагниченности. // Образуется пять путей массопереноса: I– руководящие разломы, II–тонкие трещины; III–микротрещины, IV–капилляры–ультрамикропоры.
ЖИДКОСТНЫЙ	Жидкостное гравитационное расслоение; ликвация, распад на растворы жидких кристаллов, диффузионно–, температурно–, конвекционно–гравитационное. Продолжается эманационное	Ликвация, расслоение, распад расплава на жидкие растворы, «стратификация», структурирование, Формирование жидкофазной матрицы; Диф–ция вдали от температурной области кристаллизации; // Эманация H_2O, H_2S, HF, HCl, CO_2, SO_2, H_3, BO_3, тяжелых металлов; рудных компонентов газами, парами. Криобатолитовая зона (крипто–, апомагматические обр–ия; Легколетучие (Cl, F, B, S) максимально удалены от центра эманации.	Диф–ция под воздействием силы тяготения. Неодинаковая плотность, в гравитационном поле создает неустойчивость и жидкость расслоится; вверху обособляются легкие, а внизу тяжелые компоненты. происходит формирование различных по минералогическому составу пород с глубиной // Происходит инъекция расплава из верхней части резервуара, обусловленными термическими и тектоническими причинами.

Таблица (окончание)

КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫЙ	Фракционирование в условиях кристаллизации. Кристаллизационное расслоение; кристаллизация застывания; Фильтр– и дифференциация в движущейся полукристаллической массе; автоинтрузивный эффект; // Эманационная	Направленная кристаллизация снизу вверх магматической камеры, изменение химического состава по магматической колонне, расслаивание остаточного расплава, массовая кристаллизация жидких кристаллов на месте выделения, перемещение полукристаллической массы начало кристаллизации застывания, фильтр прессинга // Крипто–, апо–, пери–, интрамагматические, пневматогидротермальные м–ния; повышается роль фильтр–прессинга, инфильтрации интерстициальных, межзерновых диффузий, конвекции паров, газов и растворов	Гравитационное фракционирование по степени первичной намагниченности кристаллизующихся ферро–, пара–, диамагнитных минералов в направлении земного магнитного поля. // Уменьшение объема магматического тела; Пластические деформации; магматическая тектоника; массовое перемещение расплава; инъекций дополнительных интрузий, жильных пород раннего и позднего этапов. Магматическая тектоника; Просадки блоков, в целом магматического тела; локальные перемещения в экзоконтктовые, апикальные части магматического тела;
ФЛЮИДНО–ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ	Все главные виды дифференциации. // Эманация летучих, ликвация, кристаллизация, инфильтрация, диффузия, межзерновое выделение остаточного расплава	Возникает ближний порядок в расположении атомов молекул; Образуется горная порода; выделение огромного количества остаточного расплава, проникая по транспортным путям образуют жильные граниты, аплиты, аляскиты, жильный кварц // Пневматолито – гидротермальный, флюидно – гидротермальные, постмагматические и позднемагматические м–ния.	Силы связывающие атомы, молекулы – электромагнитные, возникают ориентированные, линейные, плоскостные, гнейсовидные структуры; векторы намагниченности пород совпадают с направлением земного магнитного поля эпохи, века, // Прототектоника, сокращение объема, образование ослабленных зон, разрывных нарушений, просадки, инъекции дополнительных и жильных пород и фаз..
ПОСТМАГМАТИЧЕСКИЙ	Инфильтрация, фильтр– прессинг теневая эманационная,	Образуются средне и низкотемпературные жильные граниты, аплиты и пегматиты; // Гидротермальные, постмагматические и др. м–ния	Ориентированное расположение кристаллов; зональное строение рудных тел, жил // Некоторые из возникших трещин заполняются жильным материалом.

ференциацией. Термин жидкостная (ликвационная) дифференциация понимается нами как совокупность закономерных самопроизвольных процессов расщепления, расслоения, по законам несмешиваемости, ограниченной и неограниченной смешиваемостей жидкостей, происходящих при охлаждении магматического вещества в исключительно жидкофазном состоянии. Диффузия и сублимация газов, паров продолжается. Происходит расслоение (стратифицирование) жидкофазного расплава. Расплав расслаивается, распадается на растворы жидких кристаллов, образуется жидкофазная матрица.

Этап кристаллизационной дифференциации и рудообразования

До последнего времени кристаллизационный механизм считался единственным способом дифференциации магмы [1]. Однако, как показывают исследования гранитоидов по вертикали, кристаллизационному этапу предшествовали – эманационный, жидкостный и после него флюидно–гидротермальный и постмагматический этапы. Кристаллизационный этап по пространственно–временным условиям проявления и физико–химическому состоянию расплава разделяется на три стадии: 1) начальная кристаллизационная, 2) вязкостная или гетерогенная кристаллизационная, 3) кристаллизация затвердевания. Начинается кристаллизация расплава снизу вверх.

Начальная кристаллизационная стадия

К началу кристаллизационной стадии в магматической камере формируется полностью отликвированная, жидкофазная, но структурированная матрица. Установлен направленный характер кристаллизации. Она начинается в нижних частях магматической камеры и перемещается вверх по разрезу магматической колонны.

Вязкостная или гетерогенная стадия кристаллизации

Это такое состояние раствора, когда по всему магматическому объему совершается массовая кристаллизация тех самых жидких кристаллов, которые сконцентрировались в жидкостной этап, но в то же время кристаллическая масса не перешла еще в совершенно твердое фиксированное состояние.

Стадия кристаллизации затвердевания

Стадия условно рассматривается с момента перехода расплава в кристаллическое кашеобразное состояние т.е. переход в твердое состояние еще не начался и до полного затвердевания.

Флюидно–гидротермальный этап дифференциации

Охватывает весь период становления гранитоидного тела от эманационного этапа до постмагматического. Каждый этап дифференциации и рудообразования сопровождается свойственным ему специфическим характером флюидно–гидротермальным процессом до полного затвердевания,

По отношению к магматическому телу, во времени могут образоваться «домагматические», «добатолитовые», парагенетические и послемагматические типы месторождения и рудопроявления, а пространственно в распределении продуктов флюидно–гидротермального процесса устанавливается зональность.

Постмагматический этап дифференциации

Отмечается с момента полного затвердевания расплава, за счет остаточного раствора, выделяющегося в целом по всему объему магматического тела.

Все это происходило в камере гранитоидного плутона. Тем самым магматическая камера являлась главной пространственной структурой в ходе становления гранитоидных плутонов, где в строгой причинно–следственной последовательности происходили все явления магматической дифференциации в течение пяти важнейших этапов породо– и рудообразования. Она являлась как бы «кухней», обусловившей появление расплавов разного состава, контрастных серий гранитоидных пород и рудных полезных ископаемых.

Таким образом, главным механизмом дифференциации и рудообразования гранитоидной магмы является ликвационное расслоение исключительно жидкофазного расплава. Все это помимо огромного фактического материала подтверждается аксиоматически, основными положениями теорий – жидких систем (несмешиваемость двух жидкостей, ограниченная и неограниченная растворимость растворов друг в друге и т.д.); всемирного тяготения (гравитационного, магнитного, электромагнитного полей); кристаллизации (направленной снизу вверх магматической камеры); затвердевания (направленного с краев во внутрь магматической камеры) и других универсальных законов природы; классическими экспериментами Левинсона–Лессинга (1911), Боуэна (1913, 1927, 1937), Грейга (1927), Григорьева (1935, 1937), Реддера (1954, 1987), Кадика (1963), Маракушева и др. (1981), и др.; аксиоматическими явлениями природы (неизменное положение пирита снизу, в стратиграфической колонке, а халькопирита или пирротина сверху).

Список литературы

1. *Боуэн Н.Л.* Общая теория магматической дифференциации в кратком изложении. (1933).– Геол. рудн. м–ний западных штатов США. – ОНТИ, Л. 1937.
2. *Грейг Дж. В.* Явления несмешиваемости в силикатных расплавах. – В сб.: «Классические работы по физико–химии силикатов». (1927). ОНТИ. Л. 1937. 125 с.
3. *Григорьев Д.П.* Несмешивающиеся силикатные расплавы, близкие по составу к естественным горным породам. «Зап. ВМО». ч.64. N1. 1935.
4. *Григорьев Д.П.* и Искюль К.В. Дифференциация некоторых расплавов как результат образования двух несмешивающихся жидкостей // Изв. АН СССР. №1. 1937.
5. Зональные интрузивы Тянь–Шаня и Памира. Под ред. В.А. Павлова. Душанбе «Дониш», 1979, 202 с
6. *Кадик А.А.* Оценка воможной роли гравитации магмы в гомогенном состоянии. В сб.: Химия земной коры., т.1 – Изд–во АН СССР, М., 1963.
7. *Левисон–Лессинг Ф.ю.* (1911). Избр. тр. т.IV. Изд–во АН СССР, М., 1955, с.187.
8. *Маракушев А.А., Иванов И.П., Римкевич В.С.* Экспериментальное воспроизве-

дение ритмичной магматической расслоенности. Докл. АН СССР, т. 258, №1, 1981.
9. *Реддер Э.* Несмесимость жидкостей при низких температурах в системе $K_2O - AL_2O_3 - SiO_2$. – Эксперим. исследов. в области петрогр. и рудообр. – ИЛ, М., 1954.
10. Физический энциклопедический словарь (ФЭС), М:, 1962
11. *Хасанов Р.Х.* Башгумбезский ритмично расслоенный плутон двусюдяных кордиеритовых гранитов (Юго–Восточный Памир), Бюлл. МОИП, отд. геол., т.68, вып.6, 1993, с. 74–82

Институт геологии
Академии Наук Республики Таджикистан
Кафедра петрологии геологического факультета МГУ

ВКЛЮЧЕНИЯ В ОЛИВИНЕ СЕРИИ ПОРОД КОВДОРСКОГО ЩЕЛОЧНО – УЛЬТРАОСНОВНОГО КОМПЛЕКСА КАК ИНДИКАТОРЫ ЭВОЛЮЦИИ СОСТАВА СРЕДЫ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

Н.И. Краснова, Ю.А. Михайлова, Т. Виллиамс, Ю.Л. Крецер

Оливин является широко распространенным минералом в породах Ковдорского массива щелочных, ультраосновных пород и карбонитов и изобилует различными включениями. Детальное исследование этих включений и установление природы их возникновения позволяет определить физико–химические параметры формирования большинства серий пород, а также помогает устанавливать принадлежность тех или иных образцов или зерен минерала к определенному комплексу пород. Последнее особенно актуально при идентификации характера обломков в интрарудных брекчиях и при оценке роли и масштабов метасоматоза на разных этапах формирования пород. Ковдорский массив щелочных, ультраосновных пород и карбонатитов является сложной интрузией, сформировавшейся в несколько фаз (Кухаренко и др., 1965). В строении этой интрузии принимает участие большое число пород разного возраста. Здесь выделяются (от древних к более молодым):

1 – оливиниты, гипербазиты, пироксениты;

2 – мелилитовые породы;

3 – щелочные породы ийолит–мельтейгитовой серии;

4 – флогопитовый комплекс пород;

5 – комплекс апатито–форстеритовых пород, магнетитовых руд и карбонатитов («рудный комплекс»);

6 – комплекс апатито–франколитовых пород,

7 – нефелиновые сиениты.

Массив имеет концентрически–зональное строение. Его внутренняя часть сложена ультраосновными породами, а периферическая щелочными. Контакты интрузии секущие и, судя по некоторым данным, круто наклонены внутрь массива.

Оливин встречается в том или ином количестве во всех породах массива, кроме пород ийолитовой серии. Этот минерал, по имеющимся данным, является маложелезистым, с содержанием фаялитовой составляющей от 4–7 до 10 %. Оливин образует изометрические или слегка удлиненные зерна размером от 1 – 2 мм до 2 – 3 см.

Были изучены включения в оливинах из следующих пород: оливинитов, турьяит–пегматитов, мелилитолитов, пород флогопитового месторождения, пород железорудного комплекса и карбонатитов. Породы железорудного комплекса различаются по составу и времени образования, что отражено в таблице 1.

Включения в оливине из всех пород Ковдорского массива были исследованы визуально под микроскопом и с помощью микрозондового анализа (Cameca SX50 и Hitachi S2500 SEM, Музей Естественной Истории, Лондон и Camscan – 4 Link – 10000, АО Механобр–Аналит, СПб). Проводились также опыты по гомогенизации включений в зернах, помещенных в запаянные, предварительно эвакуированные, кварцевые ампулы, при поэтапном их нагревании в муфельной печи.

Просмотр зерен оливина в шлифах под микроскопом позволил выявить разницу в составе дочерних минералов во включениях в зависимости от типа породы. Сре-

Таблица 1

Последовательность формирования пород Ковдорского комплексного месторождения

Стадии		Порода	Жильная фация
1	1а	Форстерит (Ф), апатито–форстеритовая (АФ)	
	1б	Б р е к ч и я	
		Апатито–форстерито–магнетитовая (АФМ), апатито–магнетитовая (АМ)	Апатитолит
2	2а	Б р е к ч и я	
		Кальцито–форстерито–магнетитовая (КФМ), кальцито–магнетитовая с зеленым флогопитом (КМ)	Кальцитовый карбонатит (Кк1)
	2б	Б р е к ч и я	
		Кальците форстерито–магнетитовая с тетраферрифлогопитом (КФМтфл = редкометальная РМ)	Кальцитовый карбонатит с тетраферрифлогопитом (Кк2)
3	3а	Б р е к ч и я	
		Доломито–магнетитовая (ДМ), кальцито–доломито–магнетитовая (КДМ)	Доломитовый карбонатит с цирконом (Кд3)
	3б	Б р е к ч и я	
		Доломито–тремолито–магнетитовая с ильменитом (ДТМ)	Кальцито–доломитовый карбонатит с ильменитом (Ккд4). Доломитовый карбонатит с ковдорскитом (Кд5)

ди изученных включений выделено два типа. Первый – закономерно ориентированные в зерне минерала–хозяина пластинчатые вростки диопсида и магнетита (рис.1), представляющие собой структуры распада твердых растворов (Кухаренко и др., 1965, Тарасенко и др., 1986). Этот тип включений характерен только для оливинов из оливинитов, оливин–монтичеллитовых пород и пород флогопитового комплекса.

В работе Л. В. Агафонова с соавторами (1974) отмечается, что сходные по морфологии пластинчатые и нередко скелетные включения лежат в плоскости Np–Nm оливина, а в плоскости, перпендикулярной плоскости оптических осей, они имеют вид параллельных пунктирных линий. По нашим наблюдениям такие микровключения располагаются преимущественно в центральных частях оливиновых зерен. Ориентировка микровростков диопсида в оливине в большинстве случаев закономерная, однако малые размеры включений не всегда позволяют с помощью федоровского столика более точно определить характер их срастания. Лишь в единичных случаях удалось установить, что плоскости (110) диопсида совпадают с плоскостями (001) оливина.

Рис. 1. Зерно оливина с пластинчатыми структурами распада.

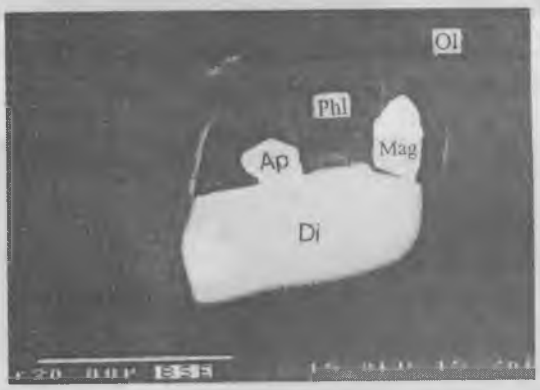


Рис. 3. Затвердевшее раскристаллизованное включение в оливине из оливинита.

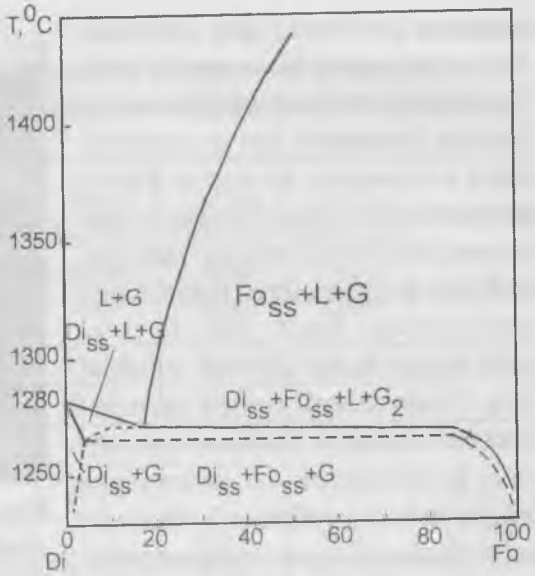


Рис. 2. Система диопсид – форстерит – вода при 3000 атм. (по данным А.А. Кадика и соавторов, 1971). Тонким пунктиром нанесена предполагаемая линия кристаллизации форстерита.

Рис. 4. Включение в оливине из пород флогопитового комплекса.

Опыты по определению температуры частичной гомогенизации таких включений проводились при поэтапном нагревании зерен оливина из Ковдорского флогопитового месторождения. По результатам экспериментов фаза диопсида начинает исчезать, а формы магнетитовых вростков меняться при температуре не ниже 1050°С. Известно, что температура гомогенизации включений в структурах распада твердых растворов в сульфидах и оксидах обычно превышает температуру распада примерно на 100 – 150°С. По аналогии с этим можно предположить, что распад оливина происходил при температурах около 900 – 950°С. Кривая распада твердых растворов в системе диопсид – форстерит – вода при давлении 3000 атм. приведена на рис 2.

Ниже приводится реакция распада исходного оливина, несколько обогащенного Ca, с учетом реального соотношения объемов и состава образующихся фаз: $(Mg_{1.735}+Fe^{2+}_{0.240}Ca_{0.025})_{2.000}[SiO_4]+0.009O_2 \rightarrow 0.95(Mg_{1.800}Fe^{2+}_{0.200})_{2.000}[SiO_4]+0.025\ CaMg[Si_2O_6]+0.017\ FeFe_2O_4$

Второй тип включений, обнаруженный нами в оливине из оливинитов, оливин–монтичеллитовых пород и пород флогопитового комплекса – затвердевшие раскристаллизованные включения, среди которых выделяются первичные и первично–вторичные, располагающиеся вдоль залеченных трещин. Эти включения содержат в

качестве дочерних фаз диопсид, флогопит, апатит, магнетит (рис. 3), а также тетраферрифлогопит. Состав дочерних фаз во включениях в оливинах из пород флогопитового комплекса богаче и, кроме вышеперечисленных минералов, здесь содержатся также кальцит, доломит, барит, (рис. 4), шортит, пирит и ряд других минералов. Химический состав включений в оливине из оливинитов и пород флогопитового комплекса представлен в таблице 2. Фазы во включениях второго типа в оливинах из оливинитов, оливин–монтичеллитовых пород и турьяит–пегматитов указывают на накопление в остаточных жидкостях, в первую очередь, тех компонентов, которые впоследствии стали главными при формировании флогопитового и камафорит–карбонатитового комплексов, а именно, диопсида, флогопита, магнетита, апатита и кальцита. Во включениях в оливине из пород флогопитового комплекса, кроме этих обычных для него минералов, появляются также и более редкие минералы, характерные лишь для самых поздних этапов формирования всего массива.

Рис. 5. Включения в оливине из апатит – форстеритовой породы.

Рис. 6. Включение в оливине из кальцитового карбонатита.

Условные обозначения на рис. 1 - 6: Ol – оливин. Di – диопсид, Mag – магнетит, Ap – апатит, Fo – форстерит, Phl – флогопит, Dol – доломит, Cal – кальцит, Srp – серпентин.

Включения в форстеритах из пород камафорит–карбонатитового комплекса относятся только ко второму типу, т.е. к затвердевшим раскристаллизованным (Соколов, 1981). Форстерит из этих пород никогда не содержит пластинчатых сростков диопсида и магнетита, отнесенных к структурам распада твердых растворов. Необходимо отметить, что состав дочерних фаз в этих включениях напрямую зависит от типа породы: во включениях содержатся в основном минеральные ассоциации, типичные для данной породы, а также минералы, характерные для более поздних стадий минералообразования. Так, для форстерититов из апатит–форстеритовых пород обычны округлые включения апатита, часто сосредоточенные во внутренних частях зерен форстерита. К большинству из выделений апатита приурочены также мельчайшие зерна магнетита, нередко правильных кристаллографических очертаний; в редких случаях в срастании с апатитом находится кальцит (рис. 5). Можно предположить, что такие включения возникали в ходе раскристаллизации мельчайших эмульсионных капель фосфатного состава, захваченных при росте форстерита (Римская–Корсакова и др., 1979).

Таблица 2

Химический состав дочерних фаз из включений в оливине из оливинитов и пород Флогопитового месторождения (по данным микрозондового анализа, масс. %)

Компонент	Диопсид	Тетраферри–флогопит	Ca–Na карбонат + силикат	Шортит (?)	Тетраферри–флогопит	Ca–Na карбонат + форстерит	Sr–Ba карбонат + форстерит	Сульфид [пирит (?)]
SiO_2	54.03	38.94	15.85	4.25	35.88	2.55	15.00	24.85
TiO_2	0.15	—	1.87	0.18	0.17	1.15	—	—
Al_2O_3	0.01	—	0.29	0.05	0.39	—	0.04	0.08
Cr_2O_3	0.06	0.15	—	—	0.14	—	—	0.02
FeO	0.79	15.72	6.31	0.46	16.22	0.61	6.07	23.09
MgO	17.70	24.74	16.38	3.98	21.11	2.01	16.24	29.75
MnO	1.17	0.19	—	0.11	„–	0.04	—	0.15
CaO	25.45	0.09	5.29	30.21	—	30.51	5.17	0.32
SrO	—	—	—	0.27	0.51	—	9.85	—
BaO	—	—	—	0.04	—	—	5.89	0.07
Na_2O	0.37	0.51	5.43	9.90	—	12.68	5.38	0.68
K_2O	0.26	9.22	0.71	0.01	8.28	0.16	0.17	3.96
P_2O_5	—	—	—	0.09	0.27	0.09	0.35	„–
SO_3	—	0.03	6.04	0.13	—	0.07	5.63	22.19
Cl	—	0.08	—	0.50	—	0.09	—	0.01
CoO	—	0.09	—	—	—	—	—	0.34
NiO	—	0.17	—	0.10	—	0.31	—	0.14
Сумма	100.00	89.72	53.97	49.94	82.99	49.93	69.19	105.15

Включения этого типа, очевидно, можно рассматривать как свидетельство ликвационного процесса дифференциации магмы на данном этапе формирования камафорит–карбонатитового комплекса.

Включения в форстерите из апатит–форстерит–магнетитовых, кальцит–форстерит–магнетитовых пород, редкометальных руд и карбонатитов содержат в качестве дочерних фаз как минералы, характерные для данной породы, так и более редкие, встречающиеся в поздних типах пород, среди которых диагностированы: Fe–доломит, сидерит, Ca–Na, Sr–Ba карбонаты, минерал, близкий по составу к бредлеиту, фосфат Na и Ba, пирит, пирротин (см. таблицу 3 и рис. 6).

На основании изучения включений в оливинах становится очевидным отличие магматических жидкостей, из которых формировались породы в ряду оливиниты – породы флогопитового комплекса от жидкостей, генерировавших породы карбонатит–камафоритовой серии: первые были относительно обогащены SiO_2, что привело к образованию силикатной фазы при распаде твердого раствора высокотемпературного Ca– содержащего форстерита. В жидкостях второго типа дефицит SiO_2 привел к связыванию всего кальция с фосфатными или карбонатными комплексами. Последнее, очевидно, обусловливало невозможность изоморфного вхождения даже незначительного количества Ca в структуру оливина при его кристаллизации из камафорит – карбонатитовых магм. Включения в

Таблица 3

Химический состав дочерних фаз из включений в оливине из КФМ, РМ пород и кальцитовых карбонатитов (по данным микрозондового анализа, масс. %)

Компонент	Доломит	Карбонат [шортит (?)]	Клиногумит	Тетраферри-флогопит	Сидерит	Фосфат Na,Mg	Амфибол [рихтерит (?)]	Пироксен
SiO_2	0.58	5.92	34.14	34.37	4.31	0.77	8.37	15.46
TiO_2	—	0.16	1.18	0.07	0.05	0.03	—	0.19
FeO	1.24	0.75	30.81	15.83	28.41	0.50	1.31	1.59
MgO	37.77	7.55	32.69	20.53	40.86	14.93	9.02	46.19
MnO	0.56	0.22	0.50	0.03	0.97	1.97	0.07	0.66
CaO	57.85	60.00	0.17	0.81	0.19	0.38	26.62	34.41
SrO	0.99	1.88	—	—	—	—	0.11	0.28
BaO	0.42	—	—	—	—	0.13	—	—
Na_2O	0.13	13.21	0.21	0.66	0.46	26.99	8.96	0.44
K_2O	—	7.51	0.02	8.49	—	—	0.13	0.38
P_2O_5	—	2.80	—	—	0.01	29.61	—	0.41
SO_3	—	—	—	0.22	0.15	—	—	
Сумма	99.84	98.83	98.11	79.18	75.25	74.66	54.46	99.51

оливине каждой из изученных пород несут информацию о составе как исходного магматического расплава, так и остаточных жидкостей, формирующих минералообразующие среды последующих этапов.

Список литературы

1. *Агафонов Л В., Чепуров А. И., Лаврентьев Ю.Г., Покачалова Ю.Г.* Закономерно ориентированные включения в оливинах гипербазитов Корякин. // Геол. и Геофиз., №6. 1974.
2. *Кадик А.А., Луканин О.А., Лебедев Е.Б.* Система диопсид – форстерит – вода при 3000 атм. // Геохимия. №12. 1971.

3. *Кухаренко А.А., Орлова М.П. и др.* Каледонский комплекс ультраосновных, щелочных пород и карбонатитов Кольского полуострова и Северной Карелии. М.:«Недра». 1965.
4. *Римская–Корсакова О.М., Краснова Н.И., Копылова Л.Н.* Типохимические особенности апатитов Ковдорского комплексного месторождения. // В сб. Минералогия и геохимия. Вып. 6. 1979.
5. *Соколов С.В.* Новые данные об условиях образования Ковдорского апатито–магнетитового месторождения. // Зап. Всесоюз. Минер О–ва, ч. 110, вып. 5, 1981.
6. *Тарасенко Ю.Н., Лицарев М.А., Третьякова Л.И., Вохменцев А.Я.* Хризолит Ковдорского флогопитового месторождения. // Изв АН СССР. №9. 1986.

СпбГУ, Санкт–Петербург, Россия;
Музей Истории Природы, Лондон, Великобритания;
АО Механобр–Аналит, Санкт–Петербург, Россия

РАЗВИТИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В МИНЕРАЛАХ ПОРОД КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА

В. А. Нивин

С географической точки зрения Кольский научный центр Российской Академии наук, до 1988 года – Кольский филиал АН СССР, располагающийся за Полярным кругом в г. Апатиты Мурманской области, является, по–видимому, самым северным пунктом распространения, использования и развития научных идей Николая Порфирьевича Ермакова в пределах бывшего Советского Союза и теперешней России. В Геологическом институте КНЦ. небольшим коллективом исследователей флюидные включения изучаются уже в течение почти полувека

В 1953 г С. С. Курбатов первым в Институте привел в научном отчете краткое описание газовых и жидких включений в нефелине Кукисвумчоррского апатито–нефелинового месторождения в Хибинах. Началом систематических исследований флюидных включений, толчком для которых послужило обнаружение в конце 50–х годов выделений природных горючих газов в подземных выработках хибинских рудников, можно считать публикацию в 1962 году в «Материалах по минералогии Кольского полуострова» с гатей С. В. Икорского (о включениях в нефелине Хибинского и Ловозерского щелочных массивов) и А. В. Лоскутова (о жидких и многофазных включениях в натролите из тех же массивов). Уже в этих работах использовалась классификация включений минералообразующей среды, предложенная П. П. Ермаковым (1950). Позже описания газовых и многофазовых включений в нефелинах из хибинских рисчорритов и ловозерских фойяитов частично вошли в монографию И. А. Петерсилье (1964), под руководством которого осуществлялись тогда всесторонние исследования газов в институте. Развив эту тему в последующих статьях в журналах и тематических сборниках, С. В. Икорский обобщил накопленный материал в монографии «Органическое вещество в минералах изверженных горных пород» (1967), где на примере Хибинского массива впервые для магматических комплексов дана детальная, сопровождаемая оригинальными фотоиллюстрациями, характеристика микровключений углеводородных газов и битумов в нефелиновых сиенитах, ийолит– уртитах и пегматитах, обсуждается происхождение органического вещества на основе распределения его включений в породах и минералах.

В дальнейших исследованиях ГИ КНЦ РАН (работы И. А. Петерсилье, С. В. Икорского, В. А. Припачкина, В. А. Нивина) в силу различных причин и обстоятельств объективного и субъективного характера использовались в основном валовые деструктивные (преимущественно механического измельчения образцов с последующим хроматографическим анализом) методы изучения газовой составляющей флюидных включений в минералах, сопровождаемые в ряде случаев лишь петрографией микровключений. Термобарометрии, составу индивидуальных включений уделялось значительно меньше внимания, за нечастым исключением (Икорский, Шугурова, 1974, Виноградов, Виноградова, 1987, Минерализация и флюидный режим, 1988, Potter et al, 1998)

Целесообразность, эффективность, ограничения и преимущества экстракции газовой фазы из флюидных включений в минералах путем механическою измельчения применительно, в частности и в особенности, к щелочным магматическим комплексам, обсуждались неоднократно (например, Сопоставление результатов, 1985 и

др). В наибольшей степени эти вопросы систематизированы в коллективной монографии (Икорский и лр. 1992). Для пород и минералов, содержащих рассеянное органическое вещество именно данный метод оказался оптимальным, поскольку значительно уменьшает возможность новообразования газов по сравнению с также часто используемым термическим способом валового извлечения газовой фазы. Поэтому и из–за того, что в последнем случае флюидные компоненты выделяются не только и не столько из вакуолей микровключений, модификация термовакуумной дегазации образцов, предложенная В. К. Каржавиным, (1978), не нашла здесь широкого применения. Следует отметить, что методика изучения флюидных включений в Геологическом институте КНЦ совершенствовалась и развивалась благодаря, главным образом, усилиям С. В. Икорского. Так, им сконструирован новый вариант микротермокамеры с водяным охлаждением (Икорский, 1965), с помощью или участием коллег экспериментально изучена величина сорбции диоксида углерода минеральным порошком при механическом разрушении образцов (Икорский, Евецкая, 1975) и степень влияния внешнего давления и температуры на полноту термического вскрытия флюидных включений в природном кварце (Икорский, Саргсян, 1990), создана установка для извлечения и анализа микровключенных газов из малых навесок пород и минералов (Икорский, Степанова, 1990), разработана методика количественного хроматографического определения азота в газовой фазе флюидных включений, вскрываемых в запаянной вакуумированной стеклянной ампуле (Икорский, Куш, 1992). Позже последняя разработка была успешно адаптирована для извлечения и масс–спектрометрического анализа благородных газов в породах и минералах (Икорский, Каменский, 1998).

Основные и наиболее интересные достижения в исследованиях газов флюидных включений на Кольском полуострове относятся к отличающимся специфическим, существенно углеводородным, составом и высокими содержаниями микровключенных газов (до 100 и более $см^3/кг$), уникальным гигантским щелочным нефелин–сиенитовым комплексам, Хибинскому и Ловозерскому, и связанным с ними, соответственно, апатитовым и рсдкометальным месторождениям.

Так, установлено (Икорский, Припачкин, 1971, Икорский 1977) зональное, согласное с общим концентрическим строением Хибинского массива, распределение микровключенных углеводородных газов (МУВГ). Среди комплексов нефелиновых сиенитов выявлены две зоны с повышенной газоносностью, располагающиеся по обе стороны от срединной кольцевой структуры, сложенной ийолит–уртитами и рисчорритами. Показано, что формирование флюидных, преимущественно газовых, включений, концентрирующихся, в основном, в нефелине, происходило на постмагматическом этапе становления массива. Относительно газонасыщенные нефелиновые сиениты в обрамлении ийолит–уртитовой дуги отличаются наиболее упорядоченными составом и структурой нефелина, отражающихся, в частности, в величине эффекта второй оптической гармоники и характерные для пород, претерпевших постмагматические преобразования (Икорский, 1980). В архейских гнейсах и протерозойских метаморфизованных осадочно–вулканогенных породах экзоконтактовой зоны массива повышенные концентрации МУВГ обнаружены лишь в пределах первых метров от контакта (Припачкии, 1974). В разрезах апатитовых месторождений также установлена зональность в распределении МУВГ, заключающаяся в том, что вблизи рудных залежей заметно возрастает газоносность вмещающих пород (Икорский, Фаныгин, 1986). В общем случае выделяются над–, меж– и подрудная газонасыщенные зоны, мощность которых составляет десятки и сотни метров.

По сравнению с Хибинами, состав газовой фазы во флюидных включениях пород

Ловозерского массива отличается значительно более высокой долей водорода (до 25 об.%) и повышенной концентрацией гомологов метана (Нивин, 1985; 1988). Здесь выявлены петрографические, минералогические и геохимические факторы распределения микровключенных газов (МГ). Наиболее насыщенными газовыми включениями оказались фойяиты дифференцированного комплекса, а в наименьшей степени – пойкилитовые фельдшпатоидные сиениты, пегматитовые и гидротермальные образования. Под микроскопом, при комнатной температуре, газовые включения выглядят однофазовыми, имеют большей частью субизометричную, округлую, реже вытянутую трубчатую или неправильную форму. Размеры их обычно не превышают 10 мкм, в редких случаях достигая 150 мкм. При охлаждении включений во многих из них появляются фазовые границы. Гомогенизация происходила в интервале температур от – 76 до –110 °С чаще в газ, реже – в жидкую фазу. Иногда наблюдались критические явления (при –90 ÷ –110 °С). Рудные залежи, представляющие собой отдельные горизонты уртитов, нефелиновых сиенитов или зоны их контакта, обогащенные лопаритом, характеризуются низкими содержаниями метана и максимальными – гелия в МГ. Участки повышенной общей насыщенности газовыми включениями образуют в разной степени выраженные над– и подрудную зоны, мощность которых обычно значительно больше мощности оруденелых пород. При изучении изотопного состава благородных газов (He и Ar) как в породах в целом, так и во флюидных включениях, обнаружено, что максимуму лопаритовой минерализации соответствуют самые высокие концентрации ^{4}He, наибольшая величина отношения радиогенных изотопов гелия и аргона – $(^4He/^{40}Ar)_{рад}$ и минимальная – отношения ^{3}He/^{4}He (Нивин и др, 1988; Nivin et al., 1993). Характер взаимосвязи состава и распределения микровключенных газов и рассеянного органического вещества с оруденением послужили основанием для корректировки традиционных взглядов на генезис редкометальной минерализации в щелочных агпаитовых комплексах (Нивин, 1990). Важнейшим концентратором газовых микровключений в ловозерских породах, наряду с нефелином, является калинатровый полевой шпат. При этом степень его газонасыщенности коррелируется с изменением концентраций щелочей (Na. K. Rb. Cs). Из других минералов, содалит и анальцим по уровню газосодержания близки, а иногда и превосходят нефелин и полевой шпат В эгирине, также одном из главных породообразующих минералов, концентрация МГ, как правило, на порядок ниже. Выявлена положительная корреляционная связь общей насыщенности газовыми включениями однотипных пород с содержанием в них альбита, содалита, виллиомита и отрицательная корреляция – с содержанием цеолитов группы натролита (Нивин, 1991). Характер статистических зависимостей концентраций индивидуальных газовых компонентов и степени радиоактивности пород и минералов свидетельствует о возможности радиогенного происхождения части кислорода, водорода, этана и азота, фиксируемых при валовом анализе микровключенных газов (Нивин, Мельник, 1990).

На основе данных валового анализа флюидных компонентов и термометрии индивидуальных флюидных включений удалось выявить различия эволюции флюидного режима рудно–магматических систем в гранитоидных формациях северо–восточной части Балтийского щита (Припачкин, 1979; Виноградова и др, 1985; Виноградов, Виноградова, 1987, Минерализация и флюидный режим..., 1988, Икорский и др., 1992). В щелочногранитных комплексах ведущая роль в концентрации редких элементов принадлежит ортомагматическим процессам кристаллохимической дифференциации и флюидно–солевой экстракции с фракционным отделением обогащенного рудными компонентами водно–хлоридного раствора–расплава от кристаллизующейся магмы с накоплением флюида в головной части интрузива. Действие такого

механизма концентрации обусловливает связь пространственного распределения редкометальной минерализации с морфологией плутонов и внутрикамерными фациальными обстановками. Для рудогенерирующих систем гранодиорит–гранитовой формации характерна интенсивная дистилляция материнских интрузий и вынос из них рудных компонентов в экзоконтактовую зону утлекисло– водными флюидами. Дорудная метасоматическая переработка пород в рудном поле осуществлялась высокотемпературным флюидом хлоридно–фторидного состава, а рудоотложение в кварцевых жилах происходило из силикатно–хлоридных и карбонатно–фторидных расплавов–растворов. Газонасыщенность флюида возрастает здесь по мере уменьшения глубины формирования комплексов. Определены параметры газогеохимических ореолов редкометалльного оруденения в гидротермально–метасоматических зонах в докембрийских гнейсах и гранитоидах. Характерным признаком рудной минерализации является наличие метановых ореолов над– и под зоной гидротермально измененных пород и повышенное содержание водорода во флюидных включениях в минералах самой зоны. Установлены различия в концентрациях CO_2 и углеводородных газов во флюидных включениях в кварце керамических, слюдоносных и редкометальных гранитных пегматитов (Икорский, Волошин, 1982). Последние отличаются на порядок более высокими газосодержаниямн. Золоторудные кварцевые жилы заметно отличаются от безрудных более высокими значениями отношений CH_4/C_2H_6, H_2/CO_2 и низкой величиной CO_2/CH_4 (Икорский и др., 1978).

Изучение МГ в основных–ультраосновных породах некоторых интрузивов Карело–Кольского региона показало, что флюидная фаза восстановленного характера, которой расплав обогащался, по–видимому, к моменту кристаллизации могла способствовать формированию мегаритмов в расслоенных комплексах и малосульфидного платинометального оруденения (Докучаева, Припачкин, 1993). Установлены значимые различия базит–гипербазитивых комплексов по составу и содержанию МГ, взаимосвязь газонасыщенности пород и продуктивности комплексов в отношении сульфидного медно–никелевого оруденения (Нивин, Чашин, 1996). Характер взаимосвязи распределения углеводородной газовой составляющей флюидных включений и комплексной платинометальной и никель–медной рудной минерализации в Федорово–Панском интрузиве послужило важным дополнительным аргументом в пользу посткумулусного формирования оруденения (Нивин и др., в печати).

Исследованы состав и распределений МГ в породах и минералах всего разреза, вскрытого Кольской сверхглубокой скважиной. Установлено, что повышенная газонасыщенность метаосадочных толщ связана с метаморфизмом биогенного материала. Изучение газовой фазы флюидных включений в кварцевых жилах показало, что в кварце протерозойского вулканогенно–осадочного комплекса преобладающим газовым компонентом является метан, а в архейском гранито– гнейсовом комплексе нижней части разреза – диоксид углерода (Кольская..., 1984; Кольская..., 1998).

Наработанные в Институте подходы и методы изучения газовых микровключений с успехом использовались и за пределами Кольской геологической провинции. Например, для магматических образований рифтовых зон Восточной Африки выявлена обогащенность углеводородными газами вулканических пород, формировавшихся за счет кристаллизации первичных мантийных выплавок, по сравнению с эффузивами, кристаллизовавшимися из остаточных расплавов (Икорский, Поляков, 1973). Аналогичные по составу вулканиты рифтовой зоны Исландии оказались беднее углеводородами в несколько раз (Икорский, Поляков, 1976). Изучение содержания углеводородных компонентов МГ в 25 щелочных массивах бывшего СССР показало, что наиболее высокая газонасыщенность характерна для пород нефелин–сиенитовой груп-

пы формаций (Икорский, 1990). Данные по составу и распределению МГ использованы для выяснения происхождения углеродистых метасоматитов (эндогенных «черных сланцев») в Приморье (Условия образования..., 1993).

Наряду с другими, важнейшие результаты исследований флюидных включений в лабораториях ГИ КНЦ по состоянию на 1992 год обобщены в книге «Геохимия газов эндогенных образований» (авторы С.В. Икорский, В.А. Нивин, В.А. Припачкин), ссылки на которую выше уже приводились. Кроме систематизированного изложения фактического материала, здесь рассматривается проблема происхождения и эволюции газовой фазы магматогенных комплексов (главным образом, на примере щелочных), роль газов в петро– и рудогенезе, возможности практического использования газогеохимической информации. Определяющим источником газовых компонентов предполагается ювенильный с тем или иным вкладом коровой составляющей. Как таковая, газовая фаза образуется и консервируется в породах преимущественно на постмагматическом этапе, после чего происходит перераспределение газов, изменение их состава за счет различных химических реакций, радиационно– и механохимических превращений. Накопленные данные подтверждают представления об активном и разнообразном участии газовой фазы в процессах породо– и рудообразования на всех стадиях эволюции рудно–магматических систем.

Помимо научного интереса результаты изучения газовой составляющей флюидных микровключений могут быть полезны и находят применение в практике геологоразведочных и горнодобывающих работ. Особенности пространственного распределения МГ, вариации состава и соотношений индивидуальных газовых компонентов могут использоваться в качестве поисковых признаков и индикаторов оруденения различных типов: апатитового и лопаритового в щелочных массивах, редкометалльного в гидротермально–метасоматических зонах и пегматитах, связанных с гранитоидами, медно–никелевого и платинометалльного в базит–гипербазитовых комплексах (Икорский и др., 1992; Икорский, Фаныгин, 1986; Нивин, 1990; Припачкин, 1979; Жангуров и др, 1988; Докучаева, Припачкин, 1993; Нивин, Чащин, 1996). Данные о составе и распределении микровключенных газов, взаимосвязь их со свободными газопроявлениями используются для прогнозирования выделения горючих газов в рудничную атмосферу и разработки специальных мероприятий газобезопасного ведения горных работ при эксплуатации месторождений минерального сырья (Икорский, Нивин, 1984; Нивин, 1991). Установленные взаимосвязи распределения и состава МГ с геомеханическими параметрами горных пород являются предпосылкой для разработки газогеохимических критериев оценки напряженно–деформированного состояния локальных участков породного массива и соответствующих предвестников динамических проявлений горного давления, что крайне важно опять же при эксплуатации месторождений полезных ископаемых, строительстве подземных хранилищ и сооружений, захоронении вредных отходов (Нивин, 1989; Нивин, Белов, 1992; Nivin et al, 1993; Белов, Нивин, 1995).

В последние годы основное внимание уделялось изучению поведения, элементного и изотопного состава благородных газов (He и Ar), связанных с флюидными включениями и являющимися признанными геохимическими трассерами многих геологических процессов. По сравнению с газовыми компонентами, выделяемыми из кристаллической матрицы пород, редкие газы, захваченные во включения, лучше и дольше сохраняют первоначальные изотопные соотношения. В этом случае, как уже отмечалось, извлечение He и Ar из пород и минералов осуществлялось путем измельчения образцов в запаянных вакуумированных стеклянных ампулах (Икорский, Кущ, 1992; Икорский, Каменский, 1998).

Использование данного метода наряду с традиционной экстракцией благородных газов плавлением образцов позволило выявить две зоны в разрезе Кольской сверхглубокой скважины, в которых отношения $^3He/^4He$ превышают радиогенные значения и свидетельствуют о привносе мантийного гелия (Икорский и др., 1994). Одна из этих зон (верхняя) приурочена к крупному разлому в породах осадочно–вулканогенного комплекса протерозоя, другая – к контакту архейского и протерозойского комплексов.

Важные результаты получены при исследовании благородных газов в палеозойских щелочных и щелочно–ультраосновных с карбонатитами комплексах Кольской щелочной провинции (Митрофанов и др, 1995; Икорский и др., 1998; Marty et al, 1998, Tolstikhin et al., in press). Характер вариаций содержания и отношений изотопов гелия и аргона во флюидных включениях и в породах в целом, сопоставление этих показателей между собой и с теоретически ожидаемыми, рассчитанными для закрытой системы исходя из концентрации родительских элементов (U, Th , K, Li) и возраста пород, свидетельствуют об участии глубинного мантийного плюма в формировании рассматриваемых комплексов. На основании модельных характеристик главных резервуаров Земли массовые доли вклада вещества нижней мантии, верхней мантии и атмосферы (метеорных вод) оцениваются, соответственно, как 2 %, 97,95 % и 0,05 %.

Дальнейшие перспективы развития исследований флюидных включений в ГИ КНЦ РАН видятся, прежде всего, в комбинировании и совместной интерпретации данных, получаемых валовым методом экстракции и последующего анализа содержимого вакуолей включений и термобарометрии индивидуальных включений. Результативность такого комплексирования в какой–то степени нашла подтверждение в одной из наших последних работ, выполненной в содружестве с коллегами из Кингстонского университета (Великобритания) с использованием обоих упомянутых методов (Potter et al, 1998). Важность комплексного подхода к изучению флюидных микровключений неоднократно подчеркивалась и одним из основателей термобарогеохимии Н. П. Ермаковым.

Список литературы

Белов Н И. Нивин В. А. Акустогеохимические индикаторы напряженного состояния и удароопасности скальных пород // Комплексная разработка рудных месторождений и вопросы геомеханики в сложных и особо сложных условиях (Мельниковские чтения) Труды Международного совещания – Апатиты Изд–во КНЦ РАН, 1995. с. 56–62.

Виноградов А.Н., Виноградова Г.В. Рудно–магматическая система юовоайвского гранитно– порфирового комплекса. Апатиты КФ АН СССР. 1987. 92 с.

Виноградова Г.В., Икорский С.В., Леханова О.Г. Типоморфизм флюидных компонентов в кварце рудогенерирующих магматогенно–гидротермальных систем раннедокембрийских гранитоидных формаций Кольского полуострова // Закономерности концентрации рудных элементов в гранитоидных формациях Карело–Кольского региона. Апатиты. 1985. с. 81–88.

Докучаева В.С., Припачкин В.А. О флюидном режиме формирования платано–палладиевого оруденения в расслоенных интрузивах Карело–Кольского региона // Докл АН (Россия). 1993. т. 329. № 5. с. 634–636.

Ермаков Н.П. Исследования минералообразующих растворов. Изд–во Харьковск. Гос. универ. 1950.

Жангуров А.А., Предовский А.А., Мартынов Е.В. и др. О рациональном комплексе критериев локального глубинного прогнозирования сульфидного медно–никелевого оруденения Печенги на основе структурных и геохимичеких данных // Никеленосность базит–гипербазитовых комплексов Карело– Кольского региона. Апатиты. 198. с. 46–50.

Икорский С.В. О некоторых включениях в нефелине горных пород Хибинского и Ловозерского щелочных массивов // Материалы по минералогии Кольского полуострова. Апатиты. 1962. Вьш.2. С. 80–83.

Икорский С.В. Новый вариант микротермокамеры с водяным охлаждением для исследования мелких включений жидкости и газа. Информ. сообщ. ОНТИ ВИЭМСа, 1965. Вып. 72 (2).

Икорский С.В. Органическое вещество в минералах изверженных горных пород (на примере Хибинского щелочного массива). Л.:Наука. 1967. 120с.

Икорский С.В. О закономерностях распределения и времени накопления углеводородных газов в породах Хибинского щелочного массива // Геохимия. 1977. №11. С 1625–1634.

Икорский С.В. Типоморфные особенности состава и структурного состояния нефелина // Геохимия. 1980. № 5. С. 698–710.

Икорский С.В. Углеводородные газы в щелочных массивах // Геохимия.– 1990 – № 11.– С. 1542– 1547.

Икорский С.В., Волошин А.В. Типоморфизм состава газовой фазы включений в кварце гранитных пегматитов // Геохимия – 1982 – № 10.– С. 1464–1471.

Икорский С.В. Евецкая Е.А. О сорбции CO_2 при извлечении газов из горных пород и минералов в вакуумной мельнице // Геохимия.–1975.– № 11.– С–1712–1719.

Икорский С.В.. Гавриленко Б.В.. Дайн А.Д. Исследования газов в кварцевых жилах Кольского полуострова // Теория и практика термобарогеохимии М. 1978.с. 202–205.

Икорский С.В., Каменский И.Л. Метод дробления горных пород и минералов в стеклянных ампулах при изотопных исследованиях благородных газов // XV Симпозиум по геохимии изотопов, 24– 27 ноября 1998 г., Москва. Тезисы докладов.– М.. 1998.– С. 115.

Икорский С.В., Каменский И.Л., Нивин В.А., Мамонтов В.П. Миграция ювенильного Не во вмещающие породы при формировании щелочно–ультраосновных интрузий центрального типа (на примере массива Озерная Варака. Кольский полуостров) // Докл. АН (Россия).– 1998.– Т. 362.– N. 2.– С. 242–244.

Икорский С В.. Каменский И Л. Смирнов Ю.П. Изотопы гелия в разрезе Кольской сверхг лубокой скважины // Докл АН (Россия) – 1994 – Т. 335 – N1 – С 84–87.

Икорский С В.. Кущ В. Д. Азот во флюидных включениях щелочных пород Хибинского массива ir методика его хроматографического определения //' Геохимия.–1992.– № 7.– С. 962–970.

Икорский С.В., Нивин В.А. Опыт изучения горючих газов из–вержениых юряых пород на руднике Ловозерского ГОКа // Горный журнал.– 1984.–N 11 – С.55–58.

Икорский С.В., Нивин В.А., Припачкин В.А. Геохимия газов эндогенных образований. – Спб.: Наука, 1992 – 179 с.

Икорский С.В.. Поляков А.И. Результаты исследования газов в магматических породах рифтовых зон Восточной Африки // Геохимия. 1973.– № 6.– С. 816–823.

Икорский С.В., Поляков А.И. Газовая составляющая магматических пород рифтовой зоны Исландии // Геохимия. – 1976.– № 6.– С. 944–949.

Икорский С.В., Припачкин В.А. О некоторых особенностях распределения углеводородных газов в интрузивных комплексах Хибинского массива // Проблемы магматизма Балтийского щита.– Л.. Наука, 1971.–С. 283–288.

Икорский С.В., Саргсян Г.О. Влияние внешнего давления и температуры на полноту термического вскрытия флюидных включений в природном кварце //Геохимия – 1990 –N 8 – С 1205– 1210.

Икорский С. В., Степанова А.С. Установка для анализа микровключенных газов, извлекаемых из минералов методом измельчения образцов // Минералогический журнал.–1990.– Т. 12.– № 6 – С. 88–91.

Икорский С.В., Фаныгин А.С. О зональном распределении углеводородных газов в апатитовом месторождении Олений Ручей в Хибинах // Докл. АН СССР – 1986.– Т. 290.– № 3 – С. 683–686.

Икорский С.В., Шугурова Н.А. Новые данные о составе газов в минералах щелочных пород Хибинского массива // Геохимия.– 1974.– № 5.– С. 943–947.

Каржавин В.К., Лутц Б.Г., Петерсилье И.А. О составе газов глубинных пород // Теория и практика термобарогеохимии.–М.: Наука, 1978.– С. 54–60.

Кольская сверхглубокая. М.. Недра. 1984.– 490 с. Кольская сверхглубокая (научные результаты и опыт исследований). М.. МФ «Технонефтегаз». 1998.–260с.

Лоскутов А.В. Жидкие и многофазные включения в натролите // Материалы по минералогии Кольского полуострова – Апатиты. 1962 – Вып. 2. – С. 84–95.

Бельков И.В., Батиева И.Д., Виноградова Г.В., Виноградов А.Н. Минерализация и флюидный режим контактных зон интрузий щелочных гранитов. Апатиты, 1988. 110 с.

Митрофанов Ф.П., Икорский С.В., Каменский И.Л. Изотопы Не в палеозойских щелочных интрузиях Кольского полуострова и Северной Карелии // Докл. АН (Россия). 1995. т.345. N2. с. 243–246.

Нивин В.А. Состав и распределение газовой фазы в породах Ловозерского месторождения // Геология рудьтх месторождений – 1985 – Т.27 –N. 3 – С. 79–83.

Нивин В.А. Распределение микровключенных газов в рудных горизонтах Ловозерского массива // Минералообразующие флюиды и рудогенез. Матер.УП Всесоюз.совещ. по термобарометрии и геохимии рудообразующих флюидов.– Киев. Наукова думка, 1988. – С. 222–228.

Нивин В.А. О возможных газогеохимических и газодинамических критериях оценки тектонофизического состояния локальных участков изверженных горных пород // Докл. АН СССР. – 1989.– Т. 308.– N б.– С. 1453–1457.

Нивин В.А. Новые аспекты генезиса редкометального оруденения в щелочных аптаитовых комплексах // Новое в изучении минерально–сырьевых ресурсов Мурманской области. 1989 год. (Модели типовых металлогенических систем) Под ред. В 3 Негруцьг Препр,– Апатиты, 1990 – С 20–24.

Нивин В.А. Особенности локализации газовых компонентов в рудных залежах Ловозерского массива // Щелочной магматизм северо–восточной части Балтийского щита – Апатиты: Изд–во КНЦ АН СССР. 1990.–С. 84–87.

Нивин В.А. Газонасыщснность породообразующих минералов продуктивного комплекса Ловозерского массива // Минералогический журнал.–1991.– Т. 13 – N 5.– С.3–11.

Нивин В.А. Основные принципы и меры газобезопасного ведения подземных горных работ на рудниках ПО «Апатит» // Горный журнал.– 1991.– N 8.– С. 34–36.

Нивин В.А., Белов Н.И. Взаимосвязь газогеохимических и геомеханических параметров шелочных пород рудных месторождений //Геохимия.–1992.– N 12.– С. 1395–1401.

Нивин В.А., Латыпов Р.М., Балабонин Н.Л. Газовая составляющая и рассеянный углерод в породах Федорово–Пакского интрузива (Кольский полуостров): особенности распределения и связь с рудной минерализацией (в печати).

Нивин В.А. Каменский И.Л., Толстихин И.Н. Изотопный состав гелия и аргона в породах рудных юризонгов Лойозерскиго массива // Геохимия.– 1988.– N1.– С. 33–39.

Нивин В.А., Мельник Н.А. О влиянии радиоактивности на содержание газовых компонентов в щелочных изверженных породах // Геохимия.– 1990.–N 1.–С. 106–109.

Нивин В.А., Чащин В.В. Особенности газовой составляющей базит–гипербазитовых комплексов Кольского полуострова в связи с их никеленосностью // Геология рудных месторождений.– 1996.–Т.38.–N 4.– С.378–380.

Петерсилье И.А. Геология и геохимия природных газов и дисперсных битумов некото-

рых гологических формаций Кольского полуострова.– М.–Л.: Наука, 1964. – 171с.

Припачкин В.А. Характер распределения газов в контактовой зоне Хибинского щелочного массива и вопросы их генезиса //Петрология, минералогия и геохимия: Вопросы геологии и металлогении Кольского полуострова.–Апатиты, 1974.–С. 195–205.

Припачкин В.А. Газовая составляющая гидротермально–метасоматических зон (по данным изучения эь–зоконтаутов массива гранитоидов лицко–арагубского комплекса на Кольском полуострове)/ Деп. В ВИНИТИ.–№ 3820–79 – М.. 1979.

Миронова О.Ф., Савельева Н.И., Икорский С.В., Васюта Ю.В. Сопоставление результатов валового анализа флюидных включений при разных методах извлечения газовой фазы // Геохимия,– 1985.–№ 1.–С. 111–117.

Томсон И.Н., Полякова О.П., Полетов В.П., Нивин В. А. Условия образования эндогенных «черных сланцев» в Приморье // Геология рудных месторождений – 1993 – Т 35 – N 4.– С 344–351

Marty B., Tolstikhin I., Kamensky I., Nivin V., Balaganskaya E., Zimmermann J.–L. (1998) Plume– derived rare gases in 380 Ma carbonatites from the Kola region (Russia) and the argon isotopic composition in the deep mantle //Earth and Planetary Science Letters. Vol. 164. No. 1–2, pp 179–192. Nivin V A . Kamensky I L. and Tolstikhin I N (1993) Helium and argon isotope abundances in rocks ofLovozero alkaline masssif – Isotopenpraxis. 1993. Vol. 28. P.281–287.

Nivin V.A., Belov N.I., Petrov A.N. (1993) On practicable application of gas phase as an indicator of rock tectonophysical state in constniction of underground storages In Geology and Confinement of Toxic Wastes GEOCONFINE 93/Montpellier / France Proceedings of the International Symposium/8–11 June 1993. Editors M Arnould. M Barres aiid B Come Vol 1. A.A Balkema/Rotterdam/Brookfield/1993. P.93–98.

Potter J., Rankm A.H., Tieloat P.J. Nivin V.A., Ting W., Ni. P. (1998) A piehminarv study of methane inclusions in alkaline igneous rocks of the Kola igneous province, Russia Implications for the ongm of methane in igneous rocks // European Journal of Mineralogy. Vol. 10. No 6, pp. 1167–1180.

Tolsiikmn I.N., Kamensky I.L., Marty B., Nivin V.A. Vetnn V.R., Balaganskaya E.V., Ikorsky S.V., Ganmbal M.A., Kimarsky Yu. M., Demaiffee D., Weiss D., and Peltie A. (1999). Low mantle plume component in 370 ma old Kola ultrabasic–aikahne–carbonatite complexes: evidences from rare gas isotopes and related trace elements (in press).

ВЛИЯНИЕ ГРАНИЧНЫХ ЭФФЕКТОВ НА СОСТАВ РАСПЛАВНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В МИНЕРАЛАХ

С.В. Трусов, П.Ю. Плечов

Введение

Состав расплавных включений (РВ) далеко не всегда адекватно отражает валовый состав расплава, из которого кристаллизовался минерал. В большинстве работ, посвященных реконструкции составов родоначальных расплавов на основе данных по составам РВ в минералах, принимается положение о том, что определяемый состав РВ отличается от захваченного расплава только за счет кристаллизации минерала–хозяина на стенки включения [3, 6]. В то же время несоответствие состава РВ родоначальному может быть объяснено влиянием граничных эффектов. Существует единичное количество работ посвященных этой проблеме [например, 9].

Граничные эффекты (boundary layer effects) – это локальное изменение состава минералообразующей среды на границе с кристаллом за счет градиентов, возникающих при росте или растворении этого кристалла. Поскольку расплавные включения формируются из граничащих с минералом участков расплава, захватываемая ими порция расплава может достаточно сильно отличаться по составу от остального расплава.

Целью данной работы являлось исследование граничных эффектов в расплаве на границе с растущим минералом, а также их влияние на адекватность отражения составом РВ валового состава расплава. Для этого авторами исследовались граничные эффекты, возникающие при росте щелочного полевого шпата в искусственной гаплогранитной системе (Q–Ab–Or).

Причины диффузии при росте и растворении минералов и факторы, определяющие ее скорость

В качестве упрощающего условия, в данной статье принято, что рост и растворение минералов характеризуется наличием процессов массопереноса, которые имеют только диффузионную или конвективную природу.

К основным факторам, влияющим на скорость диффузии компонента в расплаве, относятся величина разности его химического потенциала, температура, вязкость расплава и размер диффундирующих частиц.

Величиной, характеризующей скорость диффузии, является коэффициент диффузии D. По уравнению Стокса–Эйнштейна он определяется как

$$D = RT/N_a\, 6\pi\eta r$$

где: R – газовая постоянная, T – температура в градусах Кельвина, N_a – число Авогадро, π – число Пи, η – вязкость среды и r – радиус диффундирующих частиц, принимающихся сферическими [2, 11]. Однако это скорее качественное выражение; расчеты, как правило, проводятся по эмпирическим разновидностям этого уравнения [2].

При описании потока массы, обусловленного диффузией, принято исходить из основных законов процессов переноса, в соответствии с которыми поток в направлении x пропорционален движущей силе. В случае линейной диффузии компонента i, присутствующего в смеси или растворе, согласно первому закону Фика:

$$J_i = - Di * \partial c_i / \partial x$$

J_i – поток массы, т.е. количество вещества (выраженное в молях, граммах и т.д.),]\=диффундирующего через единицу площади сечения перпендикулярного направлению потока x, в единицу времени; x – принято считать положительным в направлении течения массы; $\partial c_i / \partial x$ – градиент концентрации. D_i – коэффициент диффузии i–го компонента.

Это же уравнение диффузии можно представить независимо от системы координат в векторной форме:

$$J_i = - D_i \, \mathrm{grad} \, c_i$$

Таким образом, вектор диффузионного потока массы направлен противоположно градиенту концентрации и, в определенных пределах, пропорционален градиенту концентрации [5].

Существует ряд частных решений уравнения Фика, в которых учитывается либо мерность пространства [12], либо многокомпонентность диффузии [10], либо скорость смещения границы растущего (растворяющегося) кристалла [7,8], либо форма грани растущего кристалла [4]. Поскольку в данной работе не предусмотрен количественный расчет диффузионных характеристик компонентов, эти формулы здесь не приведены.

Описание эксперимента

Для проведения эксперимента была выбрана гаплогранитная (Q – Ab – Or) система при давлении воды 2 кбар. Температура гранитного минимума при этих условиях – 680°C (Q–35% , Ab–40% , Or–25%). Состав исходной шихты подбирался таким образом, чтобы при температуре 780° С он соответствовал полевошпатовому ликвидусу (Q– 20%, Ab – 56%, Or– 24%).

Опыты проводились в установке высокого давления в платиновых ампулах сечением 5 мм. В качестве затравок использовались зерна ортоклаза из фракции 0.5–1мм. Шихта с затравками нагревались до 810°C (примерно на 50°C выше температуры ликвидуса) и выдерживались при этих условиях в течение 4 часов (для полного плавления и гомогенизации шихты). Затем температура опускалась до субликвидусной. В последующие 6 суток понижение температуры проводилось со скоростью 10° в сутки. Затем система закаливалась.

В результате эксперимента на ортоклазовых затравках выросли кристаллы щелочного полевого шпата, содержащие в периферийных зонах расплавные включения (рис. 5).

Описание граничных эффектов

Исследование граничных эффектов, проводилось путем микрозондового анализа (EDS Link–10000) состава стекла вблизи кристалла. Стекло анализировалось

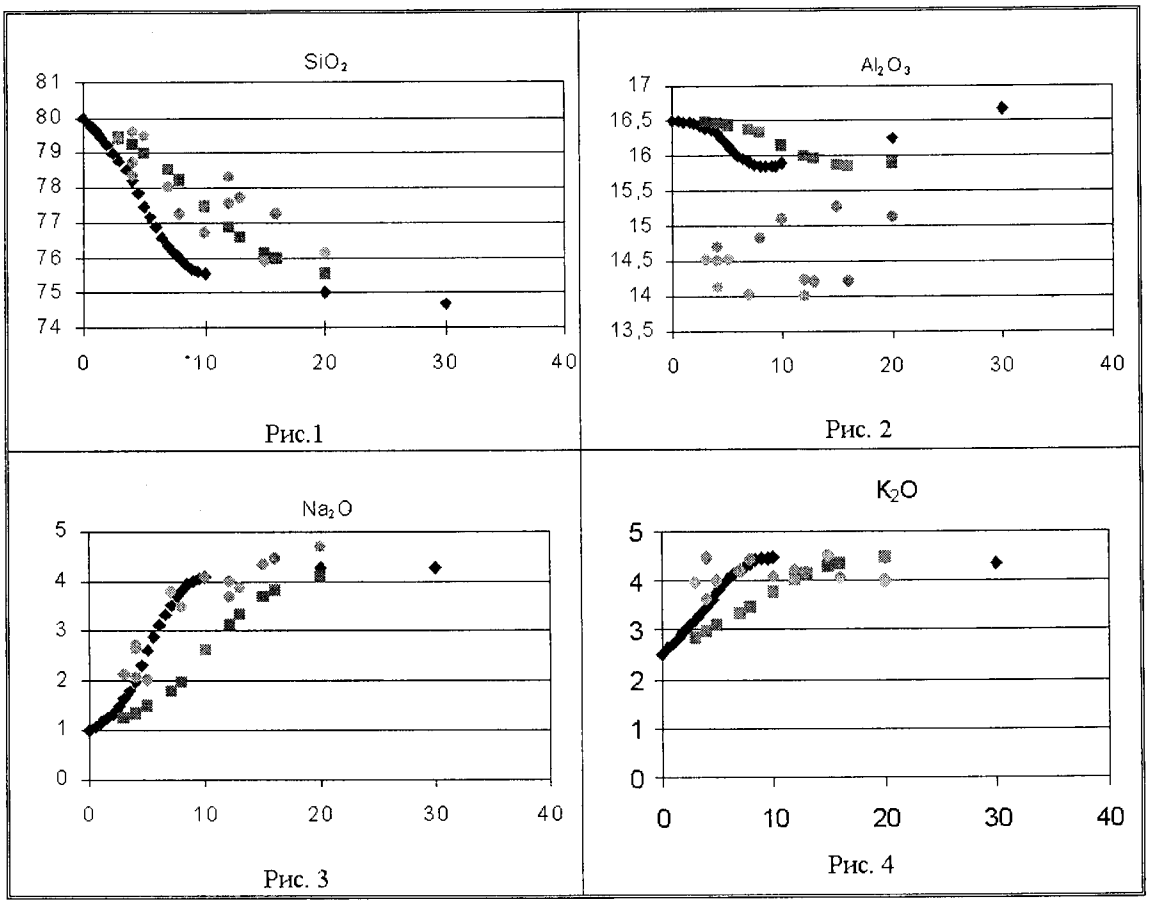


Рис.1

Рис. 2

Рис. 3

Рис. 4

На рисунках 1–4 ромбиками обозначены кривые реального распределения компонентов, квадратиками – расчетные кривые составов РВ и кружочками – истинные составы РВ. Пояснения см. в тексте.

Анализ	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O
TEG12	78.22	16.34	1.98	3.46
TEG12A	75.54	15.89	4.10	4.47
TEG12B	74.69	16.67	4.28	4.35
TEG12C	73.86	16.74	5.11	4.28
TEG12D	75.40	15.61	4.92	4.07
TEG12E	76.36	14.82	4.80	4.02

площадками 3 х 2.5 мкм, которые располагались одна за другой по нормали к грани кристалла (рис.6). По данным анализов для каждого профиля отстраивались графики зависимости концентрации оксида элемента от расстояния между гранью кристалла и местом анализа. Относительные ошибки при химическом анализе составляют: при содержании элемента от 1 до 5 % – 10% отн., от 5 до 10% – 5% отн., а при содержании более 10% – 2% отн.

Рисунок 7 иллюстрирует распределение главных компонентов расплава вблизи кристалла щелочного полевого шпата. На рисунке видно, что при росте кристалла непосредственно возле фазовой границы происходит накопление кремнезема в расплаве. Мощность этой зоны составляет 10 мкм. Вместе с тем, на расстоянии 20 – 80 мкм от кристалла наблюдается обеднение расплава кремнеземом с минимумом – 50 мкм и далее кривая концентрации, выравниваясь, приходит к валовым значениям содержания кремнезема в расплаве. Наряду с возрастанием концентрации в 10 – микронной зоне, содержание глинозема аномально повышено на расстоянии 10 – 75 мкм, с максимумом – 40 мкм. Противоположным образом ведут себя щелочи – в 10–мик-

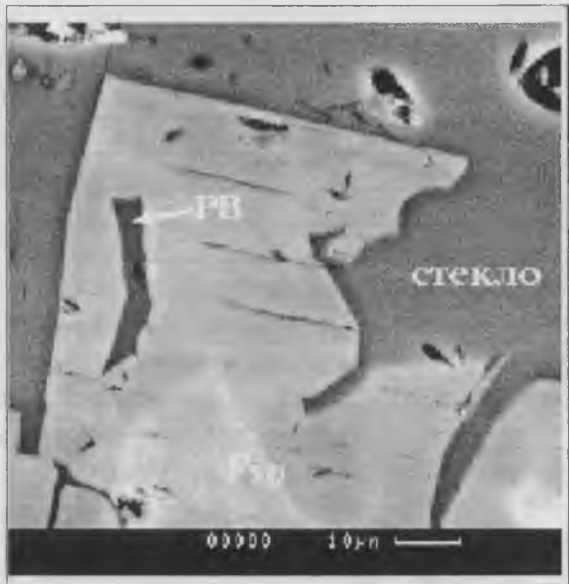


Рис. 5. Расплавное включение в новообразованном Fsp

Рис. 6. Пример профиля съемки приконтактового стекла на электронном микроанализаторе.

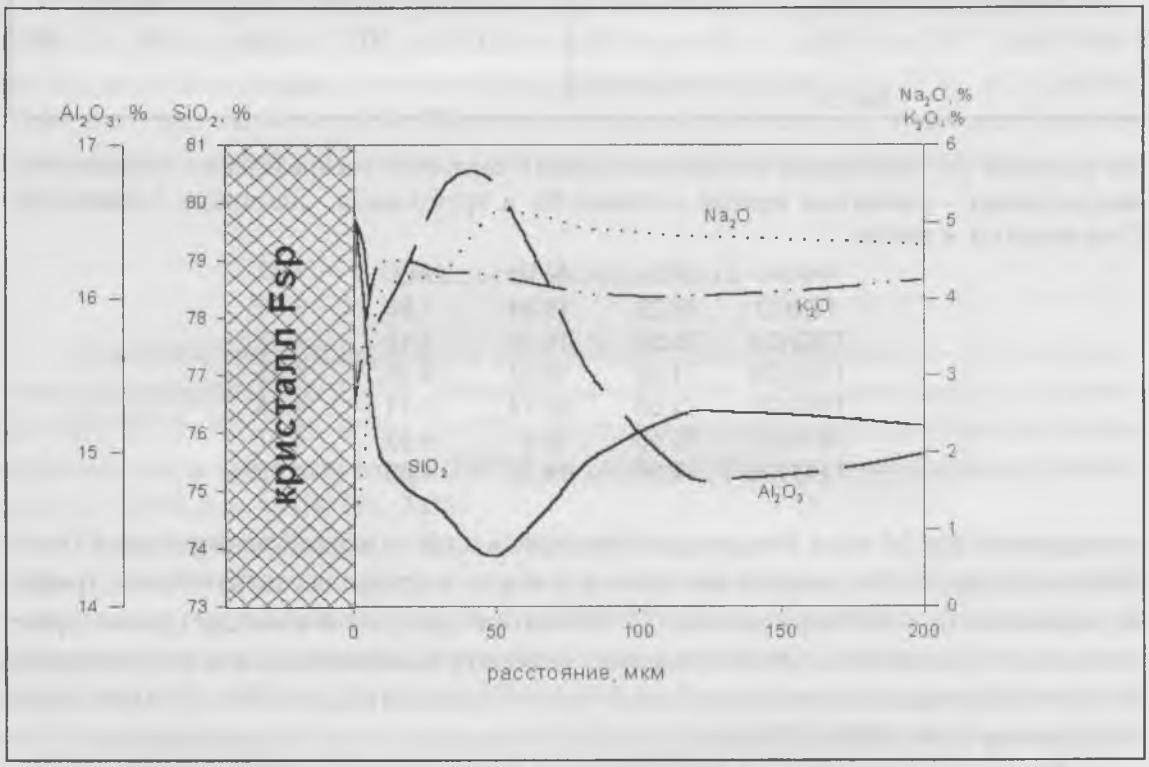


Рис. 7. Распределение главных элементов в расплаве (стекле) на границе с кристаллом Fsp (по профилю на рис.6)

ронной зоне расплав заметно обедняется калием, а натрием расплав начинает обедняться за 40 мкм до границы растущего кристалла.

Помимо этого профиля в ходе исследований было промерено еще пять профилей, которые качественно не отличаются от описанного выше.

Интерпретация граничных эффектов

Строение силикатных расплавов, по данным прямых спектральных методов, известно в пределах первой координационной сферы различных ионов, степень полимеризованности прямыми методами не определяется. Однако, если состав расплава известен и он относительно прост, то по распределению концентраций элементов, можно предполагать формы, в которых существуют эти элементы в расплаве. В данном случае, можно предположить, что элементы в расплаве находятся в основном в форме альбитовых и калишпатовых молекул, а также молекул кремнезема. Это предположение основано на наличии в интервале 10 – 30 мкм изокомпозиционных площадок для Na, K и Si (рис.7). Аномальное поведение кривых распределения компонентов фиксируется на интервале 0 – 50 мкм от границы кристалла. В интервале 50 – 25 мкм, видимо имеется повышенный химический потенциал альбитовой и калишпатовой молекул. Это видно на рисунке 7 по увеличению содержания глинозема и щелочей. В интервале 10 – 0 мкм возможно происходит распад этих молекул и соединение в некоторый комплекс Al и Si, так как содержание глинозема и кремнезема в этом интервале растет, а содержание щелочей уменьшается.

Расчет влияния граничных эффектов на состав захваченных расплавных включений

Как правило, формируясь, РВ наследует граничные эффекты, возникшие в процессе роста минерала. После захвата включения градиенты концентраций могут выравниваться (релаксировать), т.к. в замкнутой системе расплавного включения ростовые процессы ограничены. Поэтому, в природных расплавных включениях нам не удалось обнаружить сколько–нибудь значимые граничные слои.

Если принять положение о том, что состав РВ зависит от граничных эффектов (наследуя их), то, зная величину этих эффектов, можно оценить состав включения определенного размера. У нас имеется эмпирическая кривая зависимости содержания компонента в расплаве от расстояния до кристалла. В процессе формирования включение величиной X × Y мк захватывает порцию приграничного расплава мощностью X мк, в которой имеются определенные градиенты концентрации компонентов расплава. В законсервированном включении эти градиенты через некоторое время должны исчезнуть, т.е. состав включения придет к некоторому среднему значению. Среднее значение концентрации на интервале (X мк) будет определяться половиной интеграла функции содержания компонента на данном интервале и должно соответствовать составу включения величиной X мк.

Подобрать функцию, которая бы описывала имеющиеся концентрационные зависимости – задача чрезвычайно сложная, и поэтому интерполяция результатов проводилась по алгоритму Бесселя (сглаживающая функция), а численное интегрирование проводилось с помощью формулы Симпсона.

Кривая, которую образуют рассчитанные составы РВ, представлена на рис.1 (на нем и на всех остальных рисунках указаны весовые проценты окислов). Она показывает, сколько кремнезема должно содержать включение соответствующего размера. Она представлена на рисунке квадратами, соединенными линией сглаживания. На этот же рисунок нанесены концентрации реальных РВ из Fsp. Следует отметить, что составы реальных РВ практически совпадают с теоретически рассчитанными.

На подобных графиках для щелочей рис. 3, 4 не наблюдается столь четкого совпадения реальных составов РВ с расчетными. Содержание глинозема в реальных РВ заметно ниже расчетного (рис. 2).

Это может быть объяснено тем, что при переуравновешивании состава включения после захвата, глинозем, являясь сеткообразователем, характеризуется малой подвижностью и, в связи с этим переуравновешивание состава расплава по глинозему затруднено. Поведение щелочей связано с поведением алюминия, поскольку, как было предположено ранее, около границы кристаллизующегося Fsp алюминий и щелочи существуют в расплаве в виде альбитовых и ортоклазовых молекул (кластеров). Таким образом, можно полагать, *что состав РВ зависит от граничных эффектов.*

При восстановлении составов расплавов по данным РВ, как правило, принимаются в расчет такие послезахватные явления, как кристаллизация на стенки включения минерала–хозяина, диффузионный обмен компонентами между включением и минералом–хозяином и др. Однако до сих пор не производилось количественного учета влияния граничных эффектов, наследуемых захваченным расплавом. Если допустить, что при захвате РВ в расплаве имели место граничные эффекты, то они должны будут влиять на состав РВ в зависимости от его размера (объем захватываемого расплава).

Проведенные исследования позволяют оценить размеры включений, достоверно отражающих валовый состав расплава системы. Расплавные включения, имеющие размеры более 50 мкм, будут достаточно адекватно отражать состав родоначального расплава, имеющие размеры 10 – 40 мкм будет искажаться за счет граничных эффектов, а включения размером до 10 мкм не пригодны для реконструкции состава родоначального расплава.

Заключение

В ходе проделанной работы было исследовано распределение концентраций главных петрогенных компонентов в гранитном расплаве на контакте с растущим щелочным полевым шпатом.

Исследование этого распределения показало, что в приконтактовом расплаве распределение компонентов осложнено граничными диффузионными эффектами (содержание SiO_2 возрастает, содержание K_2O и Na_2O понижается, а содержание Al_2O_3 понижается в интервале 40–10 мкм и возрастает непосредственно на контакте расплава с кристаллом). На основе этого предполагается, что состав расплавных включений будет зависеть от размеров включения и величины граничных эффектов.

Теоретически рассчитанные (с учетом приведенной модели граничных эффектов) составы расплавных включений хорошо согласуются с составами синтезированных расплавных включений.

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что состав расплавных включений, имеющих размеры более 1/2 ширины граничного слоя, будет достаточно адекватно отражать состав родоначального расплава, 0.1 – 0.4 будет значимо искажаться за счет граничных эффектов, а включения размером менее 0.1 ширины граничного слоя – не пригодны для реконструкции состава родоначального расплава.

Список литературы

1. *Зельдович Я.Б., Мышкис А.Д.* Элементы прикладной математики // М.: Наука, 1967. 648 с.
2. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей // Л.: Химия. 1982. 592 с.
3. *Реддер Э.* Флюидные включения в минералах // М.:Мир. 1987. Т1. 560 с.
4. *Симакин А.Г., Чевычелов В.Ю.* Рост кристаллов щелочного полевого шпата из гранитного расплава при Рн2о = 1 кбар// Геохимия. 1989. №1. Стр. 10 – 19
5. *Чехмир А.С., Симакин А.Г., Эпельбаум М.Б.* Динамические явления во флюидно – магматических системах// М.: Наука, 1991. 141стр.
6. *Anderson A.T.* Evidence for picritic, volatile–rich magma beneath Mt. Shasta, California // J. Petrol. 1974. Vol.15. pp. 243 – 267
7. *Lasaga A.C.* Towards a master equation crystal growth // Amer. Y. of Science, 1982, Vol. 282, pp. 1264–1288.
8. *Muncill G.E., Lasaga A.C.* (1987) Crystal–growth kinetics of plagioclase in igneous system: one– atmosphere experiments and application of a simplified growth model. Am. Min. V 72. p. 299–311
9. *Lu F.Q., Anderson A.T., Davis A.M.* Diffusional gradients at the crystal/melt interface and their effect on the composition of melt inclusions// Journal of Geology. 1995. 103(5)Sep. pp. 591–597
10. *Oishi Y.* Analysis of Ternary Diffusions: Solutions of Diffusion Equations and Calculated Concentration Distribution// Journ. Chem. Phys. 1965. Vol 43. N5. pp. 1611–1620
11. *Thomas R.* Estimation of the viscosity and the water content of silicate melts from melt inclusion data// Eur. J. Mineral. 1994. N 6. pp. 511 – 535.
12. *Qin Z., Lu F., Anderson A. Jr.* Diffusive reequalibrition of melt and fluid inclusions // Amer. Miner. 1992. Vol. 77. Pp. 565–576.

МГУ, геологический факультет

КАРБОНАТНЫЕ ДОЧЕРНИЕ ФАЗЫ РАСПЛАВНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В МИНЕРАЛАХ ПОРОД КАРБОНАТИТОВЫХ КОМПЛЕКСОВ

С. В. Соколов

По современным представлениям под карбонатитами понимают кристаллизующиеся из расплавов существенно карбонатные породы, имеющие мантийную природу и, как правило, связанные с щелочным магматизмом. Согласно результатам экспериментальной петрологии, генерация материнских для карбонатитов магм (карбонатных или карбонатизированных силикатных) могла происходить при низких степенях плавления мантийных перидотитов. При этом выплавляемые карбонатные жидкости в условиях субсолидусных и более высоких температур и повышенных давлений (T = 900–1300°C, P = 20–35 кбар) способны аккумулировать из силикатных фаз перидотитового субстрата немалые количества щелочей, фосфора, серы и несовместимых, в том числе редкоземельных, элементов [2–4]. На основании экспериментов можно также утверждать, что к сходным результатам (т. е. к накоплению перечисленных компонентов в синтетических карбонатитовых расплавах) приводит кристаллизационная либо жидкостная дифференциация недосыщенных кремнеземом щелочных карбонатно–силикатных жидкостей [11,13,17]. Если такие процессы действительно происходили в природе, то остаточные и ликвационные карбонатитовые расплавы должны обладать указанными химическими особенностями. Подтверждающую это предположение информацию мы попытались выявить посредством изучения включений в минералах.

Исследование методами термобарогеохимии включений расплавов и растворов позволяет получать, помимо данных о PT–параметрах геологических процессов, объективные сведения о составе и агрегатном состоянии минералообразующих сред. Температурный и барический режим формирования карбонатитов, связанных с ультрабазитами, щелочными породами и фоскоритами (комплексы УЩК формации), охарактеризован достаточно полно [5, 6], тогда как по составу карбонатитовых расплавов имеется лишь небольшое число анализов [7]. Чтобы восполнить этот пробел, было проведено изучение состава дочерних фаз первичных раскристаллизованных включений расплавов в минералах, слагающих породы УЩК комплексов Гардинер (Гренландия), Ковдор, (Кольский п–ов, Россия) и Ока (Канада). Анализы проводились на электронных микроанализаторах JEOL 733 (Датский Литосферный Центр, Копенгаген), Cameca SX–100 (Американский Музей Естественной Истории, Нью–Йорк) и CAMEBAX–microbeam (ГЕОХИ РАН).

Результаты, полученные совместно с И.В. Векслером и Т.Ф.Д. Нильсеном (Датский Литосферный Центр, Копенгаген) и сведенные в таблицах 1–3, говорят о том, что включения слагаются разнообразными минеральными фазами – силикатами, оксидами, карбонатами, апатитом и сульфидами [15,16]. В свете поставленной задачи наибольший интерес для нас представляют карбонаты, характеризующие ведущую в количественном отношении и главнейшую по значению составляющую карбонатитообразующих систем. Дочерние фазы карбонатов фиксируются уже во включениях ликвидусных минералов* самых ранних пород – кумулатов (дуниты, оливиниты, перидотиты), свидетельствуя тем самым об участии карбонатной компоненты в соста-

ве материнских магм. По мере эволюции этих магм, сопровождаемой дифференциацией силикатов, количество карбонатных фаз возрастает во включениях более поздних образований и, как следствие, в минералах щелочных пород и фоскоритов, но особенно карбонатитов, нередко встречаются почти чисто карбонатные по составу включения [7, 15].

В подавляющем большинстве изученных включений среди поликристаллического агрегата постоянно присутствуют кальцит и щелочно–кальциевые карбонаты (см. табл. 1–3). Роль последних планомерно увеличивается от ультрабазитов к породам карбонатитовой серии (фоскоритам и карбонатитам), где они проявляют довольно широкое разнообразие по катионному и анионному составу. Обращает на себя внимание тот факт, что щелочьсодержащие фазы проявляют свою химическую специфику в разных комплексах, а на Ковдоре также в отдельных породных сериях. Например, в минералах силикатных пород Гардинера в составе включений установлены Na–Ca–карбонаты и сложные карбонаты с дополнительным анионом (SO_4); те и другие характеризуются очень низкими содержаниями калия и фосфора (табл. 4).

В подобных породах Ковдорского комплекса, помимо натриево–кальциевых, присутствуют калиево–натриево–кальциевые фазы (иногда заметно обогащенные стронцием), а также K–Ma–Ca–(PO_4)–карбонаты (табл. 5). Если в пироксене и нефелине ранних карбонатитов I стадии карбонатная составляющая включений наследует натриево– кальциевую геохимию от силикатных пород, то во включениях форстерита из фоскоритов и карбонатитов двух подстадий II стадии состав карбонатных фаз коренным образом меняется и становится намного разнообразнее. В соответствии с повышенной магнезиальностью и апатитоносностью этих пород здесь начинают превалировать доломит, Na–Mg–карбонаты и Na–Mg–фосфат–карбонаты, которые к тому же отличаются от кальцитов и натриево–кальциевых карбонатов более высокими концентрациями марганца; отметим также присутствие во включениях Na–Mg–хлор–карбонатов и фаз, обогащенных стронцием и барием (см. табл. 3 и 5). Анализы свидетельствуют, что практически во всех перечисленных карбонатах содержания калия находятся на низком уровне.

Включения в монтичеллите карбонатитов комплекса Ока по совокупности дочерних фаз отчетливо подразделяются на три типа: 1) силикатного состава – монтичеллит + диопсид + флогопит + магнетит + кальцит + сульфид Fe; 2) карбонатного состава – Na–Ca–карбонаты, простые и с дополнительным анионом (PO_4)+ K–Na–Ca–карбонаты + K–Na–Ca–сульфат–карбонаты + кальцит + апатит + магнетит; 3) смешанного состава – монтичеллит + магнетит + Na–Ca–карбонаты + K–Na–Ca–карбонаты + K–Na–Ca–сульфат– карбонаты + кальцит (табл. 3 и 6). Перечисленные карбонатные фазы концентрируют повышенные количества железа и марганца, за тем лишь исключением, что в натриево– кальциевых карбонатах содержания марганца, как правило, невысокие.

Синхронный захват кристаллизующимися из расплава минералами контрастных по составу первичных включений свидетельствует о расслоении магматической системы. Ранее, основываясь на сонахождении расплавных включений силикатного и карбонатного состава в минералах мелилитолитов и привлекая результаты экспе-

---

* Для минералов, в которых были изучены включения, приняты следующие обозначения: Ap – апатит, Cc – Кальцит, CPx – клинопироксен, Mel – мелилит, Mtc – монтичеллит, Ne – нефелин, Ol – оливин, Prv – перовскит.

Таблица 1

Дочерние фазы раскристаллизованных включений в минералах пород комплекса Гардинер

Порода	Дунит	Перидотит		Пироксенит	Мельтейгит		Ункомпагрит		Мелилитолит		
Минерал–хозяин	Ol	Ol	CPx	CPx	CPx	Prv	CPx	Mel	CPx	Prv	Mel
Оливин	+	+	+								
Fe-монтичеллит											+
Клиногумит		+									
Сфен				+		+	+				+
Ti–андрадит							+			+	
Гидрогранат										+	+
Mg–везувиан (?)		+							+		
Мелилит							+	+	+	+	+
Куспидин											+
Клинопироксен	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Волластонит				+				+		+	+
Пектолит									+	+	+
Амфибол	+	+	+								
Флогопит	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Нефелин										+	
Содалит		+				+	+			+	
Нозеан				+	+	+		+	+		
Канкринит				+	+					+	
Магнетит	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Ильменит		+									
Перовскит				+		+	+	+		+	+
Рутил				+		+					
Ильменорутил				+							
Апатит		+	+	+		+	+	+		+	+
Кальцит	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+
Доломит	+										
Na–Ca карбонат	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Сульфиды	+	+					+		+		+

Таблица 2

Дочерние фазы раскристаллизованных включений в минералах силикатных пород комплекса Ковдор

Порода	Оливинит	Перидотит		Пироксенит	Кугдит		Турьяит		Ийолит	
Минерал–хозяин	Ol	Ol	CPx	CPx	Ol	Mel	CPx	Mel	CPx	Ne
Оливин	+	+			+					
Fe–монтичеллит	+		+		+					
Клиногумит	+									
Мелилит						+		+		
Куспидин							+	+		
Клинопироксен	+	+	+	+		+	+	+	+	
Волластонит							+			
Пектолит							+			
Амфибол	+		+	+					+	
Флогопит	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Нефелин							+			+
Канкринит							+		+	+
Цеолит (?)							+			
Магнетит	+				+	+	+	+	+	
Перовскит						+	+	+	+	
Апатит	+		+	+			+			+
Кальцит	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Na–Ca карбонат	+	+		+	+		+	+	+	+
K–Na–Ca–карбонат		+			+	+				
Сульфиды			+				+			

Таблица 3

Дочерние фазы раскристаллизованных включений в минералах пород карбонатитовой серии комплексов Ковдор и Ока

Комплекс	Ковдор							Ока
Порода (стадия)	Карбонатит (I)		Фоскорит (IIА)	Карбонатит (IIА)		Фоскорит (IIБ)	Карбонатит (IIБ)	Карбонатит (I)
Минерал-хозяин	CPx	Ne	Ol	CPx	Ol	Ol	Ol	Mtc
Оливин			+		+	+		
Мп-монтичеллит								+
Клиногумит			+			+	+	
Клинопироксен	+			+				+
Амфибол				+		+(?)		
Флогопит			+	+	+	+	+	+
Нефелин		+						
Канкринит		+						
Магнетит			+		+		+	+
Ильменит				+				
Апатит				+	+	+	+	+
Кальцит	+	+	+	+	+		+	+
Доломит			+		+	+	+	
Na-Ca карбонат	+		+		+	+	+	+
K-Na-Ca-карбонат								+
Na-Mg карбонат			+		+	+	+	
Sr-Ba карбонат			+					
Сульфиды			+	+		+		+

Таблица 4

Химический состав (мае. %) карбонатных дочерних фаз, комплекс Гардинер

Порода	Перидотит				Пироксенит								Мельтейгит			Уникомпагрит		Мелилитолит
Минерал-хозяин	Ol	CPx			CPx								CPx			CPx		CPx
№ (n)*	1(1)	2(1)	3(3)	4(1)	5(1)	6(2)	7(2)	8(1)	9(1)	10(3)	11(1)	12(1)	13(1)	14(1)	15(1)	16(1)	17(1)	18(1)
MnO	0.01	0.01	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.13	0.00	0.06	0.09
FeO	0.95	1.24	0.69	0.52	0.10	0.03	0.06	0.09	0.13	0.08	0.03	0.07	0.69	0.31	0.38	0.19	0.14	0.75
MgO	3.64	4.08	0.36	0.21	0.01	0.07	0.04	0.53	0.00	0.17	0.00	0.07	1.08	0.64	0.58	0.03	0.00	1.10
CaO	43.06	50.11	48.36	39.45	45.76	40.93	34.88	25.62	23.03	27.72	27.89	39.52	54.94	49.94	50.48	43.69	26.03	36.10
Na_2O	10.35	7.77	12.71	23.25	13.10	16.06	19.26	38.55	34.50	29.91	25.44	24.09	5.39	9.72	11.66	10.56	31.44	18.74
K_2O	0.23	0.18	0.01	0.00	0.30	0.52	0.48	0.00	0.31	0.19	0.07	0.07	0.16	0.08	0.03	0.64	0.09	0.46
P_2O_5	0.19	0.01	0.43	0.05	0.05	0.03	0.04	0.01	0.01	0.03	0.00	0.05	0.10	0.14	0.00	0.03	0.01	0.15
SO_3	0.00	0.27	0.06	0.20	5.74	2.74	4.06	0.27	0.70	0.53	0.48	0.06	6.86	7.10	0.00	3.08	0.29	0.22

* Номер анализа; в скобках - количество определений.

Таблица 5

Химический состав (мас.%) карбонатных дочерних фаз, комплекс Ковдор

Порода (стадия)	Оливинит			Перидотит			Кугдит						Турьяит
Минерал-хозяин	Ol			Ol			Ol			Mel			CPx
№ (п)*	1(1)	2(2)	3(1)	4(3)	5(1)	6(3)	7(1)	8(2)	9(1)	10(2)	11(2)	12(1)	13 (3)
MnO	0.01	0.00	0.01	0.02	0.02	n.d.	0.01	0.00	0.09	0.00	n.d.	n.d.	0.00
FeO	0.56	0.34	0.28	0.41	0.46	n.d.	0.53	0.54	0.67	0.23	n.d.	n.d.	0.14
MgO	0.15	0.07	0.01	0.46	0.06	0.25	1.03	0.59	1.21	0.31	0.13	0.72	0.05
CaO	48.53	34.70	29.90	32.60	36.06	40.08	42.20	28.67	22.06	40.62	35.49	32.59	35.74
Na_20	15.71	25.64	28.75	21.13	17.44	14.25	13.66	27.14	22.52	11.18	11.75	11.00	27.85
K_2O	0.05	0.06	0.22	0.69	5.50	5.43	0.08	0.35	6.64	11.72	5.93	7.82	0.03
P_2O_5	0.02	0.02	0.00	0.04	0.12	0.09	0.22	0.00	0.31	0.32	2.60	15.05	0.02
SO_3	0.04	0.19	0.21	0.07	0.06	0.09	не опр.	0.11	0.92	0.11	0.37	0.04	0.09
Cl	не опр.	не опр.	не опр.	0.02	0.00	0.01	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.	0.13	0.08	не опр.
SrO	не опр.	не опр.	не опр.	0.24	2.16	2.87	0.13	не опр.	не опр.	не опр.	0.02	0.20	не опр.

* См. примечание к таблице 4.

Таблица 5 (продолжение)

Фоскорит (IIA)					Карбонатит (IIA)				Фоскорит (IIB)			Карбонатит (IIB)		
Ol					Ol				Ol			Ol		
14(1)	15(5)	16(2)	17(2)	18(1)	19(1)	20(1)	21(2)	22(1)	23(2)	24(4)	25(1)	26(1)	27(2)	28(2)
0.05	0.95	0.95	1.50	0.63	1.26	n.d.	n.d.	n.d.	0.00	1.04	0.75	n.d.	0.96	1.36
0.46	0.28	0.26	0.36	0.42	0.19	0.81	0.48	0.52	0.43	0.39	0.42	0.59	0.42	0.33
1.12	35.88	25.18	19.24	18.77	16.31	1.81	18.99	16.70	2.12	33.46	23.66	0.97	27.33	16.72
44.13	0.10	0.04	0.02	0.40	0.00	56.95	12.53	0.65	40.81	0.06	0.47	51.18	2.82	0.26
13.97	17.69	27.71	24.45	31.71	36.15	7.20	16.30	32.24	9.25	16.51	26.80	10.02	27.31	34.13
0.27	0.02	0.02	0.03	0.04	0.00	0.55	0.12	0.09	5.09	0.07	0.02	0.09	1.06	0.17
0.03	0.02	0.00	32.30	0.03	29.40	0.00	24.40	26.93	0.37	0.01	29.19	0.00	0.02	29.61
0.33	0.10	0.08	0.05	0.09	0.02	0.05	0.06	0.06	0.01	0.26	0.08	0.02	0.12	0.14
не опр.	не опр.	0.02	0.00	13.91	не опр.	0.02	0.06	0.01	0.03	0.00	не опр.	0.02	0.02	не опр.
не опр.	не опр.	0.05	0.03	0.02	не опр.	не опр.	не опр	не опр.	1.29	0.00	не опр.	не опр.	не опр	не опр.

Таблица 6

Химический состав (мас.%) карбонатных дочерних фаз расплавных включений в монтичеллите из карбонататов комплекса Ока

Состав включений	Карбонатный											Силикатно-карбонатный			
№ (п)*	1(1)	2(1)	3(1)	4(1)	5(1)	6(1)	7(1)	8 (1)	9(1)	10(1)	11(1)	12(1)	13(1)	14(1)	15(1)
MnO	0.62	0.35	0.47	0.63	0.53	0.65	0.26	0.21	0.06	0.32	0.13	0.55	0.55	0.28	0.29
FeO	1.07	0.67	0.20	0.77*	0.16	1.46	0.53	0.36	0.88	1.23	1.04	0.52	0.80	0.63	1.02
MgO	0.43	0.37	0.49	0.52	0.43	0.99	0.36	0.61	0.72	1.01	0.79	0.37	0.99	0.52	0.92
CaO	39.46	51.48	43.22	44.15	38.58	15.99	36,14	45.70	42.09	39.89	36.43	53.23	41.83	36.49	45.90
Na_2O	4.38	5.31	5.55	3.31	10.56	18.12	18.84	9.69	6.69	5.22	4.24	4.50	7.91	16.98	5.03
K_2O	5.66	5.28	7.19	4.60	3.30	2.98	0.21	1.06	0.49	0.58	0.31	4.89	3.22	0.22	0.63
P_2O_5	0.58	0.15	0.24	0.00	0.00	0.01	0.40	0.04	5.07	5.80	5.51	0.00	0.52	0.06	0.00
SO_3	1.10	1.25	1.50	0.95	6.70	14.93	0.00	1.91	0.32	1.02	0.79	1.20	5.44	0.56	1.64

* См. примечание к таблице 4.

Таблица 7

Дочерние фазы карбонатов, галогенидов и сульфатов

Комплекс	Альнё	Усаки		Тороро		Вишнево-горский
Порода	Ийолит		Уртнт	Карбонатит		
Ми нерал-хозяин	Ар	Ар	Ар	Ар	Сс	Ар
Кальцит	+	+	+	+		+
Na-Ca карбонат	+	+	+	+	+	
K-Na-карбонат	+	+				
K-Na-Ca карбонат		+	+			
K-Na-Ca сульфат-карбонат	+	+	+			
Na-Ca водные карбонаты					+	+
Ba-Ca-(+Na)- карбонаты		+	+			
Нахколит .					+	
Галит		+	+			+
Сильвин		+	+			
Ma(±K)-сульфаты		+	+			

риментальных работ по несмесимости в силикатно–карботных жидкостях, была обоснована ликвационная природа карбонатитов комплексов Ковдор и Гардинер [1,14]. В данном случае мы имеем дело с впервые установленным посредством включений фактом расслоения кальциокарбонатитовых расплавов на кальцитсодержащую силикатную и собственно карбонатитовую фракции. По–видимому, именно этот процесс обусловливает присутствие монтичеллит–диопсид–кальцитовых карбонатитов и монтичеллит–диопсидовых с кальцитом пород на массиве Ока.

В таблице 7 приведены литературные данные по составу расплавных и кристалло– флюидных включений в апатитах из щелочных пород и карбонатитов ряда комплексов УЩК–формации (Альнё, Швеция; Усаки и Тороро, Восточная Африка) [12]. Они во многом совпадают с результатами наших исследований и одновременно расширяют список дочерних фаз, кристаллизующихся из расплавов в объеме включений и содержащих в составе щелочи, барий, хлор и серу. Здесь уместно отметить, что нахколит, галит и сильвин являются обычными фазами флюидных включений в минералах из карбонатитов разных регионов мира, причем жидкая составляющая таких включений, сингене– тичных включениям расплава, характеризуется карбо-

натно–хлоридным составом [6]. Таблица 7 помимо того показывает, что включения в минералах карбонатитов Вишневогорского комплекса (Урал, Россия), который относится к формации «линейного типа», содержат в качестве дочерних фаз водные карбонаты щелочей – пирссонит, гейлюссит и соду [8].

Необходимо обратить внимание на нестойкость щелочьсодержащих фаз, и особенно карбонатов, при проведении электронно–зондового анализа. Это приводит к удалению из рабочей зоны прибора, в первую очередь, натрия (как более легкого элемента), но также и калия, уменьшению их содержаний, относительному (но не пропорциональному) возрастанию концентраций других элементов и в целом сказывается на снижении общей суммы компонентов. Неоднократно наблюдалось, как отдельные карбонатные фазы буквально «вскипали» под воздействием электронного пучка и почти полностью выгорали. В таких случаях анализы, показывавшие лишь очень небольшие количества натрия (и ничтожные – для других элементов), отбраковывались, а сами фазы мы предположительно относим к водным щелочным (натриевым) карбонатам.

Представленные в табл. 4–6 дочерние фазы нередко обладают составом, приближающимся и даже соответствующим таким природным минералам, как ньеререит $Na_2Ca(CO_3)_2$ (табл. 4, №№ 10, 11, 17; табл. 5, №№ 3, 8, 9), шортит $Na_2Ca_2(CO_3)_3$ (табл. 4, № 18; табл. 6, №№ 7, 14), бредлиит $Na_3Mg(CO_3)(PO_4)$ (табл. 5, №№ 17, 19, 22, 25, 28), нортупит $Na_3Mg(CO_3)_2Cl$ (табл. 5, № 18). Однако, учитывая вполне вероятную потерю в ходе анализа щелочей (главным образом натрия), следует признать, что в исследуемых фазах исходные соотношения между K, Na и Ca отличались более высокими содержаниями натрия и, вероятно, калия при некотором снижении доли кальция. Это совсем не исключает присутствия во включениях фаз ньеререита и шортита (о чем свидетельствуют их оптические свойства), но в целом среди дочерних карбонатных фаз явно преобладают те, которые относятся к сериям Na–Ca и K–Na–Ca карбонатных твердых растворов. Совместная кристаллизация кальцита с ньеререитом (или шортитом), как и широкое развитие карбонатных твердых растворов с большими вариациями отношений натрия и кальция (что соответствует ассоциациям дочерних фаз в изученных включениях), были установлены при исследовании системы $Na_2CO_3 – K_2CO_3 – CaCO_3$ [10]. В то же время магниевые щелочные карбонаты показали повышенную, по сравнению с кальциевыми, устойчивость под электронным пучком, и полученные по ним данные в большей степени согласуются с реальными содержаниями анализируемых элементов.

Таким образом, карбонатная компонента поликристаллических расплавных включений в минералах карбонатитов и генетически родственных им фоскоритов характеризуется неизменным присутствием щелочных дочерних фаз, которые либо превалируют над кальцитом и доломитом, либо находятся с ними в сопоставимых количествах. Состав этих дочерних фаз показывает некоторые региональные отличия, проявляемые в содержаниях натрия и калия, серы и фосфора, стронция, бария и хлора, отчасти также марганца и железа. Несмотря на большую потерю натрия по сравнению с калием в ходе проведения анализов, даже в фазах с повышенными концентрациями калия, как правило, отношение $Na_2O:K_2O > 1$. Тем самым подтверждается отнесение рассматриваемых комплексов к карбонатитовой формации натриевой геохимической специализации.

Приведенные в статье данные находятся в согласии с ранее сделанным выводом, согласно которому природные карбонатитовые расплавы содержат значительные количества щелочей [7]. Отсутствие в УЩК–комплексах натриевых карбонатитов типа лав Олдоиньо–Ленгаи (Танзания) объясняется, по–видимому, тем обстоя-

тельством, что в силу высокой растворимости щелочных элементов в водных флюидах значительная их часть покидала кристаллизующийся карбонатитовый расплав, перераспределяясь в отделившуюся от него обогащенную летучими фазу.

Подводя итог изложенному, можно утверждать, что наши данные соответствуют результатам экспериментов о накоплении щелочей, фосфора, серы, стронция и бария в карбонатитовых расплавах. А с учетом недавней публикации [9] по карбонатитам комплекса Калкфелд (Намибия) сделанный вывод распространяется и на редкоземельные элементы. Необходимо также отметить, что в карбонатитах УЩК–формации упомянутые элементы либо образуют собственные минералы, либо входят в качестве изоморфных примесей в другие породообразующие минералы. Независимо от способа возникновения карбонатитовых расплавов (в результате кристаллизационной дифференциации или жидкостной несмесимости), подкоровая природа рассматриваемых комплексов не вызывает сомнения, о чем свидетельствует их геолого–структурная позиция и Sr–изотопия пород и минералов. Исходя из соотношения Na и K следует полагать, что генерация родоначальных для карбонатитов расплавов происходила на более высоких уровнях глубинности, чем кимберлитовых магм, проявляющих калиевую геохимическую специфику.

Список литературы

1. *Романчев Б. П., Соколов С. В.* Роль ликвации в генезисе и геохимии пород карбонатитовых комплексов // Геохимия. 1979, № 2. С. 229–240.
2. *Рябчиков И. Д., Бэйкер М., Уайли П. Дж.* Фосфатоносные карбонатитовые расплавы, равновесные с мантийными лерцолитами при 30 кбар // Геохимия. 1989, № 5. С. 725–729.
3. *Рябчиков И. Д., Гамильтон Д. Л.* Близсолидусные расплавы в карбонатизированных мантийных перидотитах в присутствии апатита и уранинита // Геохимия. 1993, №8. С. 1151–1160.
4. *Рябчиков И. Д., Орлова Г. П., Гирнис А. В., Муравицкая Г. Н.* Экспериментальное изучение растворимости сульфидной серы в карбонатно–фосфатных расплавах, равновесных с мантийными перидотитами при 20 кбар // ДАН. 1995. Т. 341, № 4. С. 536–538.
5. *Соколов С. В.* Генетическая природа, формационная принадлежность и условия образования карбонатитов. М.: Геоинформмарк, 1993, 73 с.
6. *Соколов С. В.* Флюиды карбонатитообразующих систем // Минеральное сырье, № 1. М., ВИМС. 1997. С. 84–93.
7. *Соколов С. В., Векслер И. В., Сенин В. Г.* Щелочи в карбонатитовых магмах: новые данные о составе расплавных включений // Петрология. 1999, № 6. с. 644–652.
8. *Таланцев А. С., Петрова Г. А.* Условия и механизм формирования карбонатитов Ильменогорско–Вишневогорского щелочного комплекса. Свердловск. 1991, 71с.
9. *Buhn B., Rankin A. H.* Composition and significance of alkali– and halogen–rich natural carbonatite melts trapped in fluid inclusions // 17th Meeting ГМА 1998. Toronto, Canada. Abstract, 1998, P. 32A.
10. *Cooper A. F., Gittins J., Turtle 0. F.* The system $Na_2CO_3 - K_2CO_3 - CaCO_3$ at 1 kilobar and its significance in carbonatite petrogenesis // American Journal of Science. 1975. V. 275, № 5. P. 534–560.
11. *Kjarsgaard B. A,, Hamilton D.L.* The genesis of carbonatites by immiscibility // Carbonatites: genesis and evolution. Ed. K. Bell. London: Unwin Hyman. 1989. P. 388–404.
12. *La Bas M. J., Aspden J.A.* The comparability of carbonatitic fluid inclusions in ijolites

with natrocarbonatite lava // Bulletin Volcanologique. 1981. V. 44, № 3. P. 429–438.
13. *Lee W.–J., Wyllie P. J.* Liquid immiscibility in the join $NaAlSi_3O_8 - CaCO_3$ to 2.5 GPa and the origin of calciocarbonatite magmas // Journal of Petrology. 1996. V. 37, № 5. P. 1125 – 1152.
14. *Nielsen T. F. D., Solovova I. P., Veksler I. V.* Partial melts of melilitolite and origin of alkaline carbonatite: evidence from crystallized melt inclusions, Gardiner complex // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1997. V. 126, № 3. P. 331–344.
15. *Sokolov S. V.* Melt inclusion phase composition in monticellite from carbonatites of the Oka complex, Quebec, Canada // Terra Nostra. 1999, .No 6. P. 286–287.
16. *Veksler I. V., Nielsen T. F. D., Sokolov S. V.* Mineralogy of crystallized melt inclu– sions from Gardiner and Kovdor ultramafic alkaline complexes: implications for carbonatite genesis // Journal of Petrology. 1998. V. 39, № 11–12. P. 2015–2031.
17. *Wyllie P. J.* Origin of carbonatites: evidence from phase equilibrium studies // Carbonatites: genesis and evolution. Ed. K. Bell. London: Unwin Hyman. 1989. P. 500–545.

ВИМС

ЭКСПЛОЗИВНОЕ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ И ФОРМИРОВАНИЕ ГАЗОВО–ЖИДКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ

М.Н. Щербакова, Ф.П. Мельников

Сегодня в петрологии продолжают совершенствовать методы, позволяющие установить термо–динамическую обстановку во время образования тех или иных пород. Особое положение в палеотермо– и барометрии занимает изучение включений разнообразных сред в минералах (а также в стеклах), позволяющие сопоставлять особенности пород по данным макро– и микроописаний с результатами специализированных анализов (определение составов жидкой и газовой сред, величины давлений, температуры декрепитации, гомогенизации и т.п.).

Нами были выявлены в природных стеклах пирокластитов Азербайджана в 1984 г. газово–жидкие включения.. Пирокластиты образуют отдельные горизонты в разрезе позднего миоцена. В рассматриваемый период на значительной территории Азербайджана, равно как и Грузии, существовал мелководно–морской бассейн, в котором периодически накапливались карбонатно–глинистые отложения (т.н. «периодиты»). В морской бассейн с запада (территория современной Армении, окрестности оз. Севан), там, где в позднем миоцене существовала вулканическая суша, поставлялся пирокластический материал (= «событийный»). Был изучен разрез в горах Боян–Ата, в 50 км западнее г. Баку. В разрезе было описано 6 горизонтов пирокластитов. Самым Мощным оказался нижний из них – до 1 м (в стеклах этого образца и были обнаружены заинтересовавшие нас газово–жидкие включения). Залегающие выше 5 горизонтов (в интервале 100 м) пирокластитов существенно менее мощные – от 3–4 мм до 30 см.

Методом треков по отобранному нами стеклу был определен геохронологический возраст, составивший в среднем (по трем определениям) 6,4 млн лет (Чумаков, Бызова, Ганзей, 1988). Как нами было установлено, метод треков предъявляет определенные требований к вулканическим стеклам (размерность более 0,1 мм, прозрачность, отсутствие вторичность изменений), которым отвечало стекло нижнего из описываемых слоев (Щербакова, 1999).

Макроскопически слой пирокластитов, в стеклах которого сохранились газово–жидкие включения, двучленен; его нижняя часть (2 см) имеет желтый цвет – за счет окислов Fe. Верхняя часть снежно–белого цвета, слабо сцементирована. Материал легко ломается рукой.

Микроскопически устанавливается, что в компонентном составе более 50% прозрачного, непемзовидного стекла. Размеры стекловатых черепков достаточно крупные – до 0,2 мм. Наряду с непемзовидным стеклом присутствует пемзовидное, волокнистое. Стекла, в которых находятся газово–жидкие включения, составляют до 1%. Встречаются единичные чешуйки биотита. Гранулометрический анализ показал, что в составе пирокластики присутствует материал алевритовый (менее 0,05 мм), тонкопесчаный (0,05–0,1 мм) и более крупный. Максимальное количество стекла (до 95%) оказалось во фракции тонкозернистого песка:

Фракции в мм	Стекло	Кварц	Биотит	Окисное железо
< 0,05 мм	85%	15%	–	–
0,05–0,1 мм	95%	1%	1%	3%
> 0,1 мм	90%	2%	2%	4%

Таблица 1

SiO_2	72.10	71.53	Li_2O	0.001
TiO_2	0.09	0.06	Rb_2O	0.01
P_2O_5	0.04		Cs_2O	0.001
Al_2O_3	12.37	13.16	BaO	0.02
FeO	2.10	3.16	SrO	0.008
MnO	0.06			
MgO	0.20			
CaO	0.83			
Na_2O	3.76	3.30		
K_2O	3.19	2.40		
Сумма	99.50			

Таблица 2

	Кларки	Образец
Be	5×10^{-4}	5.5×10^{-4}
Sc	1×10^{-4}	3×10^{-4}
P	7×10^{-2}	7×10^{-2}
Pb	3×10^{-3}	2×10^{-3}
Nb	8×10^{-3}	
W	4×10^{-3}	7.1×10^{-1}
Ga	15×10^{-4}	
Mo	8×10^{-4}	1×10^{-4}
V	0.6×10^{-3}	4×10^{-3}
Cu	3×10^{-3}	2×10^{-3}
Ni	5×10^{-3}	8×10^{-4}
Zr	6×10^{-3}	$2\times^{-2}$
Cr	150×10^{-3}	2.5×10^{-3}
Sr	1×10^{-2}	3×10^{-2}
Y	2×10^{-3}	3.4×10^{-3}
Yb	2×10^{-4}	
La	7×10^{-3}	

Во фракции более 0,1% много агрегатов – механически сцепленных осколков стекла, практически черных под микроскопом (т.н. «аккреционный пепел»).

Стекло кислое; определенный показатель преломления = 1,493 (что соответствует SiO_2=75%). Были выполнены химические анализы отобранного стекла, показавшие, что стекло по составу соответствует низкощелочному дацит–риолиту. (табл.1).

По данным количественных спектральных анализов (табл.2) Be и P характеризуются близкокларковыми содержаниями; Pb, Mo, Cu, Zr и Sc –выше, а W, V, Y – нижекларковыми.

Основными компонентами в 3–х изученных фракциях (как сказано выше) оказались витро–(преобладающие) и кристаллокласты. Литокласты отсутствуют (не исключено, что за счет выпадения их из пирокластического облака ближе к источникам). Доказательством типоморфности кристаллокластов (в т.ч.кварца, биотита, редко

встречающегося плагиоклаза, а из акцессорных – циркона и апатита) является то, что во многих образцах они наблюдались в рубашках вулканического стекла. В целом, по компонентному составу пирокластиты изученного слоя отвечают плинианскому извержению (Щербакова, 1999).

Вулканические стекла, заключающие газово–жидкие включения, имеют размер до 0.25 мм, размер включений около 0.1 мм. Описываемые включения двухфазовые, газово–жидкие с различными соотношениями газ–жидкость: иногда однофазовые – жидкие.

Жидкая фаза (определения Ф.П. Мельникова) – углекислота (изучался переход включений жидкости при замораживании в твердое состояние). Наблюдались деформированные включения жидкой углекислоты, показывающие, что захват капель происходил в момент, когда стекло было еще вязким, а быстрое охлаждение стекла препятствовало капле углекислоты приобрести сферическую форму.

Состав газовой фазы определялся дважды. В 1986 г – в Ленинграде, в лаборатории ВНИГРИ Э.М. Прасоловым (табл.3):

Таблица 3

H_2	CH_4	N_2	Ar	CO_2	
7.2	5.7	25.2	1.4	60.4	$0{,}3\times10^{-3}$ см^3

Второй раз состав газовой фазы был определен в Ростове на Дону, в лаборатории Ростовского университета Э.С. Сианисяном (см.табл.4):

Таблица 4

H_2	N_2	CO_2	H_2O	SO_2	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	
сл.	0.3–1	40.0	500	сл.	8–10	сл.	Сл.	в 100 г в мм^3

Хроматографический анализ выделившихся при декрепитации газов свидетельствует об идентичности их состава, но несколько различном их содержании. Основными компонентами оказались H_2O и CO_2.

Декрептограммы образцов, полученных с помощью декрепитометра ВД 6 с хроматографической приставкой, свидетельствуют о присутствии в основном 2–х генераций включений, декрепитирующихся в интервалах температур 130 – 260 и 420 – 450 град.

Таким образом, как нам представляется, в позднем миоцене (около 6,4 млн. лет) на территории вулканического плато (окрестности современного оз. Севан) имели место извержения вулканов, в т.ч. эксплозии плинианского типа, поставлявшие пирокластический материал в восточном направлении, где в рассматриваемое время существовал мелководно– морской бассейн. Большое количество поданного материала подавляло бассейновую седиментацию и, таким образом, пирокластика формировала отдельные, дискретные горизонты.

Какие же палеотермо– и барометрические реконструкции дает нам изучение включений газовой и жидкой сред, обнаруженных нами в стеклах?

Во–первых, дает ли нам наш фактологический материал ответ, какова могла

быть глубина очага, подававшего в выводной канал кислую магму (как показано выше, состав пирокластики обозначен как кислый – дацит–риолитовый)? Да, дает – определения состава газовой фазы и корреляция содержания в ней CO_2/CH_4=10 является характеристикой, как известно, именно магматических пород (Подклетнов, 1987). Известно также и то, что флюидные компоненты такого состава внутри газовых пузырьков были найдены на глубинах 2.900– 4.980 км. В опубликованной в 1998 г. работе Б.Ю. Слезина уточняется, что "глубина очага не может быть меньше нескольких км (в среднем 5 км), с учетом возможных теплопотерь". Итак, все начиналось в очаге.

Во–вторых, раз состав магматической массы, породившей кислое стекло, можно, по–видимому, соотнести с кремнеземом, то, как известно, последний превращается в вязкую жидкость при Т=1713 град.

В–третьих, раз имела место эксплозия – плинианское извержение (Щербакова, 1999) то, что же происходило перед ней? Конечно, начиналось все с того, что газы поднимались к поверхности, магма вскипала, возникал эффект «магматической губки». Известна Т (700– 850 град.), при которой подготовленная к эксплозии масса размягчается – это достигается при соотношении стекло/газ=100/1.

Подготовленная к эксплозии масса стекловата – это пенностекло. Что же препятствовало расплаву образовывать центры кристаллизации? Конечно, только быстрое охлаждение, при котором возникает т.н. «барьер нуклеации».

Теперь вопрос, на какой стадии развития магматического, предэксплозивного процесса мигрирующие газы, воды и углеводородные смеси могут частично задерживаться в стеклах? Наши наблюдения деформированных включений жидкой углекислоты (см. выше) подтверждают, что захват капель происходил в вязком стекле. Затем имело место быстрое охлаждение, препятствовавшее капле углекислоты приобрести сферическую форму. Сам факт – наличие углекислоты – свидетельство о том, что внутри включений давление составляло около 70 атмосфер.

Кстати, как отмечается, факт захвата углекислоты типичен для поверхностных условий Любопытно замечание Ю.Б. Слезина (1998), о том, что для магмы очень высокой вязкости неравномерно предположение о «равновесности роста пузырьков при снижении давления» И далее – «результатом неравновесности роста пузырьков будет высокое давление в них». 70 атмосфер достаточно велико.

Известно, что в процессе охлаждения в стекле могут образовываться две несмешивающиеся жидкости. И далее, по мере охлаждения стекла ниже критической температуры несмешиваемости происходит мгновенное разделение фаз – жидкой и газообразной.

Состав газовой фазы позволяет связывать их подачу с собственно магматическим процессом, ибо перечень компонентов магматогенный, да и наличие углеводородных газов – этана, пропана и бутана указывает на извлечение их из недр Земли.

В–четвертых, изучаемое нами извержение завершилось эксплозивным взрывом. Как известно, термин «эксплозия», обозначает явление вулканического взрыва, обычно сопровождаемого выбросами большого количества пирокластического материала и газа. Магма рассматривается как взрывчатое вещество высокой удельной энергии ($5Ч10^4$ Дж/кг (Токарев,1983)). Для плинианских извержений скорость выхода вулканических газов составляет 500–600 м/сек (Федотов,1982). Взрывы плинианского типа подают материал на высоту 10–30 км (Wilson L et al.,1978). Расходы показали, что давление в магме перед взрывом составляет 10^7 Па. Таким образом, перепад давления между основанием тефрово–газового столба и его вершиной, где давление равно атмосферному, а, следовательно, быстрое охлаждение, что способствует их размельчению и быстрому преобразованию. Рассеяние пирокластики во время эксплозив-

ных извержений контролируется режимом атмосферных ветров – для плинианских – это порой высоко тропосферные ветра.

Из литературных источников мы узнали, что в эксплозивном облаке уменьшается степень защищенности катионов и механическое повреждение решетки. Известно также и то, что наименьшая прочность стекла связывается с Т=200 град.

Последний вопрос – вопрос о декрепитации в указанных выше интервалах Т=130– 260 град. (1) и 420–450 град. (2). Не исключено, что Т=400 град. отвечает температуре разложения содержавшейся в газовой фазе органики – этана, пропана и бутана.

Хотя, впервые газово–жидкие включения в природных стеклах позднего миоцена Азербайджана до нас были обнаружены П.П. Авдусиным (1935), хотя впервые в составе газовой фазы магматических пород битуминозные вещества были описаны, правда в обсидианах Армении и Грузии, еще в 1972 г. М.Е. Яковлевой и Л.И. Потаповой, наши данные интересны тем, что мы обеспечили высокую степень изучения этого феномена. Данные интересны тем, что доказывают попадание углеводородов в стекла при эксплозиях с последующим включением их в осадочный процесс. Любопытно и то, что пирок ластиты с газово–жидкими включениями позднего миоцена предшествуют накоплению нефтепродуктивной толще Азербайджана.

Список литературы

Авдусин П.П. Пирокластические осадки в третичном комплексе северо–восточногоАзербайджана//Нефтяное хозяйство, 1935, 10, с. 7–17.

Ермаков Н.Г., Долгов Ю.А. Термобарогеохимия.//Недра , М.1979, 271 с.

Мархинин Е.К. Явления крупномасштабного выноса дисперсных Углеводородов в вулканическом процессе. //Дегазация Земли и Геотектоника. Тез.докл.II Всесоюзн.совещания, Наука, М.1985, с.79–80.

Подклетнов Н.Е. Синтез полиароматических углеводородов и аминокислот В условиях, моделирующих вулканический процесс //Вулк. и сейсмология, № 2, 1987, с. 44–51.

Слезин Ю.Б. Механизм вулканических извержений (стационарная модель) // Научный мир, 1998, 127 с.

Фролов В.Т., Щербакова М.Н. К построению актуалистической модели Эксплозитвно–осадочного процесса //Вестн.Моск.ун–та, сер.4, геология, 1991, № 6, с. 33–40.

Чумаков И.С., Бызова С.Л., Ганзей С.С. К геохронологии мэотиса и понта Восточного Паратетиса //Докл.АН, 1988, т.303, № 1, с. 178–181.

Щербакова М.Н., Мельников Ф.П. Газово–жидкие включения в тефре среднего понта Азербайджана //Вулканизм и связанные с ним процессы. Вып.3, Петропавловск–Камчатский, 1985, тез.докл. VI Всесоюзн. вулканологического совещания, с.73–74.

Щербакова М.Н., Мельников Ф.П., Прасолов Э.М., Сианисян Э.С. Стадии эксплозивного стеклообразования //Ежегодная научная Конференция «Ломоносовскиечтения», тез.докл., М., 1996, с.73–74.

Щербакова М.Н., Мельников Ф.П. Эксплозивное стеклообразование и Формирование газово–жидких включений.//Тез.докл.IX Межд. Конференции по термобарогеохимии, 1999, Александров, ВНИИСИМС, С.44–46.

Яковлева М.Е., Потапова Л.П. Включения битуминозных веществ в обсидиане //АН СССР, тр.минерал.музея им. А.Е.Ферсмана, вып.21, 1972, с.205–209.

Shchtrbakova M.N., Melnikov F.P., Prasolov E.M. The gas–liquid inclusions In the natural glasses of Azerbaijan. //Second international conference on Natural classes, Prague, 1987, p.149–154.

Wilson L. et al. The control of volcanic column heights by eruption energetics and Dynamics // J. of Geophysical Research. 1978, vol. 83, № B4, p.1829–1839.

МГУ им. Ломоносова,
Москва, Россия

ЭВОЛЮЦИЯ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ БАЗАЛЬТОВ КЛЮЧЕВСКОГО ВУЛКАНА

П.Ю. Плечов, Н.Л. Миронов, М.В. Портнягин

Введение

Высокоглиноземистые базальты (ВГБ) являются типичными представителями островодужных вулканических серий. Выделенные К. Тилли в качестве самостоятельного типа базальтовых магм с содержаниями Al_2O_3 до 18 мас. % (Tilley, 1950), ВГБ впоследствии детально изучались с использованием различных петрологических подходов. Большинством исследователей принята в настоящее время точка зрения, согласно которой ВГБ образуются в результате глубокого фракционирования низкоглиноземистых примитивных магм в условиях повышенных парциальных давлений H_2O (например, Арискин и др., 1995), хотя альтернативные модели также развиваются рядом исследователей (например, Kelemen, 1990).

Основной целью данной работы было определение физико–химических условий кристаллизации минералов высокоглиноземистых базальтов. Это включало оценку температуры и давления кристаллизации магм, изучение эволюции химического состава расплавов, в том числе содержания летучих компонентов, выявление путей эволюции данной магматической системы на поздних этапах кристаллизации. Результаты основаны на детальном изучении магматических включений в минералах–вкрапленниках (оливинах, клинопироксенах и плагиоклазах) ВГБ потока Апахончич Ключевского вулкана.

Объект исследования

Ключевской вулкан располагается в Центральной Камчатской Депрессии и является одним из наиболее активных и продуктивных базальтовых вулканов в мире. Типичными продуктами его исторических извержений являются высокоглиноземистые базальты. Также распространены более древние высокомагнезиальные базальты (до 12 мас.% MgO) и промежуточные по составу разности пород.

Изученные в работе образцы были отобраны в ходе совместных полевых исследований МГУ и ИВ ДВО РАН в 1996 году из потока высокоглиноземистых базальтов Апахончич (извержение 1946 г.). В работе использовались монофракции минералов, отобранные из шлихов русла сухой речки на поверхности потока Апахончич.

Составы минералов и расплавных включений в них определялись методом микрозондового анализа (энерго–дисперсионная приставка LinkSystem–10000).

Петролого–минералогическая характеристика ВГБ потока Апахончич

Минералы вкрапленники в базальтах представлены двумя генерациями. Ранняя генерация представлена крупными кристаллами (1–5 мм) и гломеропорфировыми сростками оливина (Fo_{91-78}) и клинопироксена ($\#Mg_{86-78}$). Cpx заметно преобладает над оливином. Оливин часто имеет неровные резорбированные контуры. Вторая

генерация вкрапленников представлена мезовкрапленниками оливина (Fo_{77-70}), клинопироксена ($\#Mg_{77-70}$) (авгит, реже пижонит) размером 0.1–0.7 мм и крупными вкрапленниками плагиоклаза (0.5–1 мм) состава An_{55-83}. Вкрапленники поздней генерации в большом количестве содержат расплавные включения.

Основная масса породы сложена микролитами плагиоклаза (An_{50-30}), пижонитом (En_{66-68}), титаномагнетитом и кислым стеклом (68–71 мас.% SiO_2).

Расплавные включения

Расплавные включения изучались во вкрапленниках оливина (Fo_{71-79}), клинопироксена ($Mg\#_{70-81}$) и плагиоклаза (An_{47-84}).

Включения в оливинах чаще всего имеют изометричную либо элипсобразную форму (Рис.1 а, б). Больших скоплений не образуют. Наиболее распространены одиночные включения, реже встречаются группы по 2–3 включения. Также встречаются включения неправильной, заливчатой формы. Размер первичных РВ колеблется от 20x10 до 150x40 мкм, для большинства характерен размер 40–60 мкм в диаметре. Большинство включений 2–х фазные и состоят из стекла и флюидного пузырька, но встречаются и частично раскристаллизованные включения с *Cpx, Pl, Amf* и рудным минералом (*Ti–Mt*) в качестве дочерних кристаллических фаз.

В целом, для оливинов существует зависимость между составом оливина–хозяина и наличием в нем РВ. Включения наиболее многочисленны для железистых оливинов (в нашем случае Fo_{80-70}), в более магнезиальных оливинах включения встречаются значительно реже.

РВ в *Cpx* обычно имеют неправильную изометричную или удлиненную форму, иногда с отрицательной огранкой (Рис.1 в, г). Размер колеблется от 25x20 до 120x140 мкм. Наиболее распространены РВ размером 30–50 мкм в диаметре. По зерну распределены хаотично, часто образуя скопления по несколько десятков размером 10–20 мкм. Встречаются зерна *Cpx* с несколькими зонами обогащенными включениями. Чаще всего РВ двухфазные (стекло и газовый пузырек), объем пузырька обычно составляет менее 5% от объема включения. В частично раскристаллизованных РВ дочерние фазы представлены рудным минералом, плагиоклазом и амфиболом.

РВ в плагиоклазах образуют 2 группы по морфологическим особенностям (Плечов и др., 2000). РВ первой группы представлены ксеноморфными включениями размером »15 мкм, часто располагаясь в центральных частях кристаллов группами по несколько десятков включений (Рис. 1. д). Вторая группа представлена включениями, более поздними по времени образования, располагающимися группами по зонам роста плагиоклаза (Рис. 1. е). Включения этого типа имеют вытянутую, таблитчатую форму. Вокруг таких включений наблюдаются каймы более основного по сравнению с минералом–хозяином плагиоклаза (на 7–10 номеров An) и в целом группы таких включений располагаются в зонах кристалла плагиоклаза более основного состава.

Физико – химические условия кристаллизации минералов – вкрапленников ВГБ

Состав расплавов

Для восстановления состава расплавов, из которых кристаллизовались минералы ВГБ, были использованы составы стекловатых расплавных включений, то есть

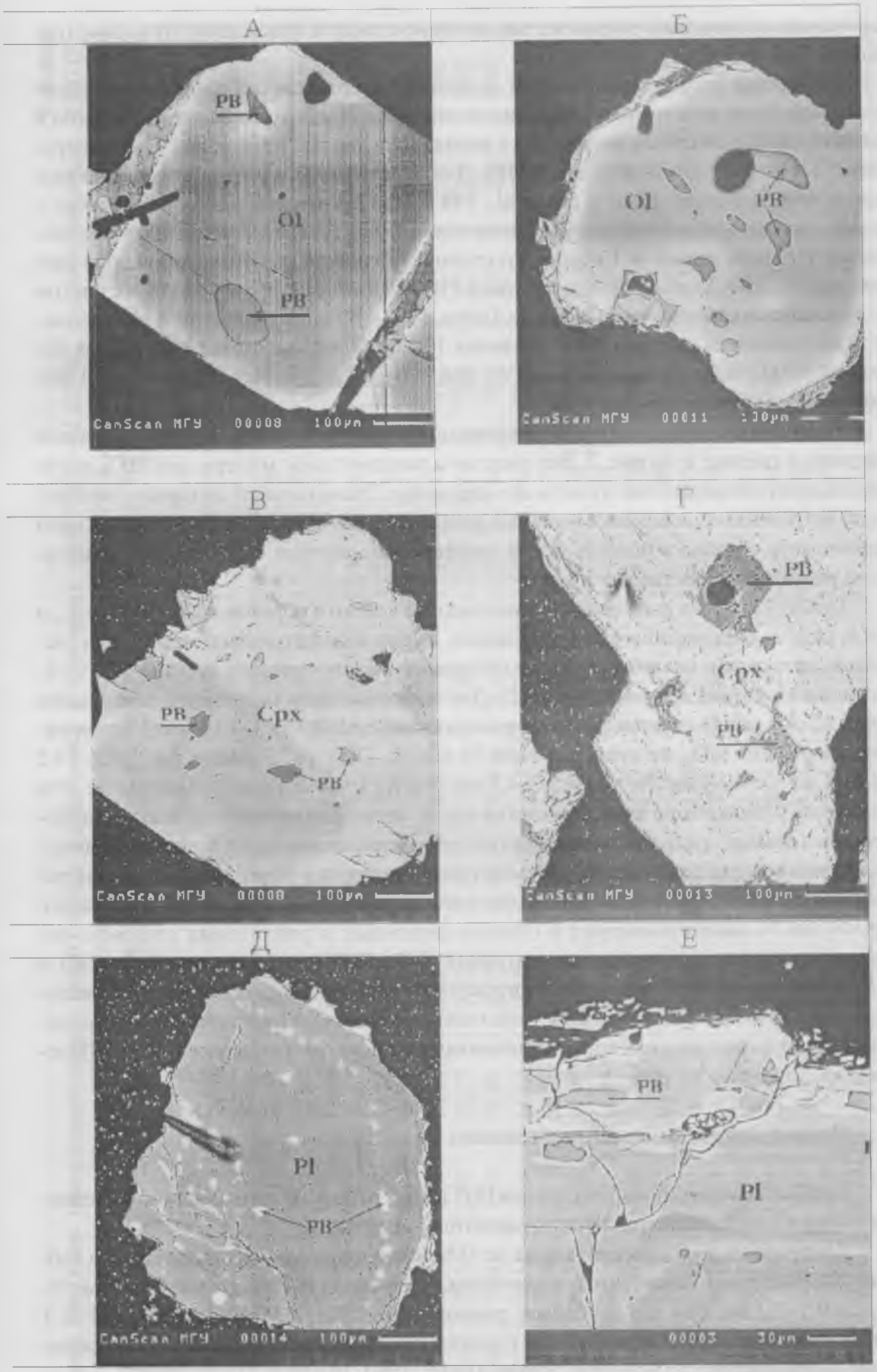


Рис. 1. Расплавные включения в оливинах (А,Б), клинопироксенах (В,Г) и плагиоклазах (Д,Е).

включений, состоявших только из закалочного стекла и флюидного пузырька (например, Рис. 1, а, б, г).

Коррекция составов расплавных включений до равновесия с минералом–хозяином была проведена методом моделирования фракционного сплавления оливина и клинопироксена со стенок включения в расплав с помощью прикладного пакета программ "Петролог" (Danyushevsky, 1998). Для включений в оливине использовалась модель Форда с соавторами (Ford et al., 1983), для включений в клинопироксене – модель Арискина с соавторами (Арискин и др., 1986). Расчет производился для безводных условий, давления 1 кбар и фугитивности кислорода, соответствующей равновесию Ni–NiO. Корректировка составов РВ в плагиоклазе производилась с учетом водонасыщенности системы (Pletchov, Gerya, 1998). В целях сравнения в работе также использовались составы РВ в оливинах Fo_{87-90} из лав высокомагнезиальных базальтов (ВМБ) Ключевского вулкана по данным работ (Sobolev, Chaussidon, 1996; Хубуная, Соболев, 1998).

Полученные в соответствии с изложенной выше методикой составы расплавов показаны в таблице и на рис. 2. Все расплавы равновесные с минералами ВГБ могут быть охарактеризованы как известково–щелочные. Значительный интервал концентраций петрогенных окислов в изученных расплавах расширяет поле базальтовых магм Ключевского вулкана в область более дифференцированных андезитовых, дацитовых и риолитовых составов.

Около 30 % всех расплавов, установленные главным образом в оливине Fo_{76-79} и в виде редких включений в клинопироксене, имеют концентрации петрогенных элементов, полностью соответствующие составам ВГБ Ключевского вулкана и, в частности, лавам потока Апахончич (рис. 2). Для этих расплавов характерны содержания MgO=5.7–4.6 мас.% отрицательно коррелирующие с Al_2O_3=17.1–19.8 мас.%, умеренные содержания SiO_2, не превышающие 54 мас.%, TiO_2=1–1.3 мас.%, FeO_t=9.2–10.2 мас.%, CaO=7.9–9.4 мас.%, Na_2O=3.2–4.5 мас.% и K_2O=0.8–1.1 мас.%. Остальные 70% изученных расплавов не имеют аналогов среди пород Ключевского вулкана. Наиболее примитивные среди них характеризуются содержаниями MgO, близкими с высокоглиноземистыми расплавами, но имеют систематически более низкие концентрации Al_2O_3 менее 17 мас.% и повышенные концентрации SiO_2, TiO_2 и FeO. Расплавы с MgO<4 мас.% эволюционируют в область дацитовых и риолитовых составов, что сопровождается повышением концентраций SiO_2, K_2O и понижением FeO, CaO и TiO_2. Содержания Na_2O в дифференцированных расплавах ведут себя несистематически, варьируя от 2.5 до 4.9 мас.%. Собственно риолитовые расплавы были установлены только во включениях во вкрапленниках плагиоклаза и описаны в работе (Плечов и др., 2000).

Оценка содержания воды в расплавах

Прямых измерений концентрации H_2O в этой работе не проводилось, и сделанные оценки основаны на различных расчетных методах.

Содержания воды, рассчитанные по (Миронов и др., в печати), показаны в таблице. Для расплавов, равновесных с оливином, содержание H_2O составило 0.9–5 мас.%, с *Cpx* – 0.1–2.2 мас.% и для расплавов, равновесных с *Plag* с MgO>4 мас% – 0.4 –1.1 мас.%. Дополнительные оценки были сделаны на основе составов расплавных включений в плагиоклазе по моделям (Sisson, Grove, 1993; Pletchov, Gerya, 1998).

Суммируя имеющиеся данные можно отметить, что содержания воды в расплавах ВГБ очень сильно варьируют, причем эти вариации значительно перекрывают

Таблица

Таблица составов представительных расплавных включений в оливинах (OLG213 – OLG278), клинопироксенах (PXG15 – PXG82), плагиоклазах (PLI45–PLI87) из высокоглиноземистых базальтов (ВГБ); РВ в оливинах из магнезиальных базальтов (МБ) Ключевского вулкана (L1–L16 данные Хубуная, Соболев,1998) и средний состав ВГБ потока Апахончич.

Number	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO_t	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Fo	% Ol	H_2O мас.%	T
РВ в оливинах												calc	
OLG245	50,54	1,17	19,75	9,58	0,17	4,63	8,85	4,13	1,04	76,6	2,4	*4,7*	*1046*
OLG227	51,24	1,10	19,09	9,46	0,14	4,63	9,36	3,93	0,89	76,4	6,9	*5,0*	*1034*
OLG224	50,20	1,31	19,00	9,37	0,00	5,04	9,41	4,52	0,98	79,2	2,8	*3,9*	*1077*
OLG278	50,27	1,18	18,65	10,03	0,26	5,21	9,22	3,93	1,07	77,9	3,1	*3,4*	*1085*
OLG243	51,35	1,21	18,52	10,12	0,09	4,83	8,61	4,10	1,01	76,3	1,5	*3,5*	*1078*
OLG231	51,51	1,10	18,24	9,86	0,12	5,48	9,28	3,42	0,84	78,2	7,7	*3,2*	*1092*
OLG252	53,16	1,07	18,18	9,43	0,18	4,96	8,23	3,72	0,94	77,3	0,5	*3,2*	*1088*
OLG235	52,55	1,05	18,17	9,52	0,28	5,37	8,80	3,21	0,91	78,1	4,7	*3,1*	*1091*
OLG234	53,81	1,15	17,80	9,17	0,02	5,02	8,15	3,75	1,00	78,1	2,2	*2,9*	*1102*
OLG228	53,32	1,04	17,72	9,54	0,16	5,19	8,32	3,64	0,93	77,8	0,1	*2,7*	*1105*
OLG253	53,49	1,09	17,62	9,63	0,18	5,10	7,93	3,82	0,99	77,5	0,9	*2,3*	*1114*
OLG232	52,21	1,20	17,07	10,67	0,21	5,68	8,73	3,28	0,78	77,2	10,2	*1,8*	*1125*
OLG236	54,74	1,11	16,96	9,21	0,12	4,46	7,70	4,44	1,10	76,5	2,8	*2,8*	*1097*
OLG230	56,02	1,46	16,11	8,26	0,20	4,49	8,16	3,73	1,43	78,1	2,7	*3,0*	*1086*
OLG238	53,71	1,32	16,07	10,61	0,25	5,07	7,51	4,17	1,09	76,1	1,9	*0,9*	*1145*
OLG233	54,59	1,05	16,02	10,02	0,18	4,58	8,73	3,73	0,93	74,4	5,3	*3,1*	*1074*
OLG225	54,29	1,53	15,97	11,06	0,18	4,35	6,80	4,22	1,39	72,7	1,0	*1,2*	*1127*
OLG214	56,36	1,69	15,70	9,75	0,11	3,38	6,31	4,61	1,87	71,1	3,2	*2,2*	*1089*
OLG216	53,97	1,32	15,49	10,61	0,17	5,78	7,22	4,01	1,24	78,4	4,8		
OLG213	55,31	1,43	14,93	11,09	0,15	4,02	7,19	4,14	1,51	70,8	2,2	*1,6*	*1105*
OLG221	53,09	1,29	14,80	12,20	0,21	5,74	7,55	3,73	1,17	75,4	6,6		
OLG217	56,90	1,70	13,68	11,16	0,09	4,40	6,21	3,91	1,74	72,5	3,7		

Таблица (продолжение)

PB в клинопироксенах										#Mg	%Cpx		
PXG57	54,98	1,10	17,25	7,98	0,00	5,14	8,77	3,76	0,92	80,4	2,5	*2,2*	*1081*
PXG25	54,17	1,35	14,54	10,89	0,32	5,13	8,66	3,60	1,13	76,1	7,5		
PXG58	56,31	1,08	16,20	7,87	0,00	5,10	9,21	3,36	0,76	80,8	7,1	*2,1*	*1090*
PXG80	53,94	1,16	16,31	10,45	0,00	5,07	7,97	3,85	1,07	75,8	7,5	*0,3*	*1124*
PXG78	53,92	1,17	15,87	10,00	0,00	5,05	8,60	4,22	0,99	77,0	5,5	*0,3*	*1133*
PXG23	54,38	1,64	14,41	10,77	0,00	4,98	8,53	3,82	1,27	76,0	7,9		
PXG79	55,59	1,35	15,54	9,73	0,00	4,98	8,24	3,43	0,98	76,9	4,7	*0,6*	*1123*
PXG81	54,37	1,32	16,30	9,87	0,00	4,97	7,78	4,16	1,07	76,5	4,0	*0,1*	*1130*
PXG82	54,72	1,55	14,53	11,12	0,00	4,87	7,82	3,62	1,56	74,7	11,6		
PXG24	55,00	1,48	14,53	10,50	0,00	4,65	8,54	3,75	1,35	75,0	5,7		
PXG63	54,01	1,17	16,16	10,40	0,00	4,37	8,56	3,97	1,17	73,0	3,6	*1,7*	*1082*
PXG64	54,98	1,50	16,02	9,75	0,00	4,27	7,35	4,31	1,64	74,0	0,6		
PXG26	57,78	1,39	15,20	7,62	0,00	4,20	8,16	4,26	1,28	78,7	2,3	*0,7*	*1126*
PXG65	57,12	1,17	15,73	8,63	0,00	3,72	7,41	4,43	1,62	73,6	7,1	*0,8*	*1107*
PXG15	60,38	1,78	15,82	5,58	0,00	3,23	6,38	4,26	2,47	78,7	3,6	*0,7*	*1106*
PXG70	67,23	1,11	15,19	3,46	0,00	1,90	3,48	4,58	2,99	76,7	6,4	*0,3*	*1104*
PXG73	66,25	1,62	15,94	3,04	0,00	1,27	3,32	4,92	3,59	70,0	4,0	*1,5*	*1040*
										An (PL)	% Pl		
PB в плагиоклазах													
PLI86	55,18	1,77	15,02	10,80	0,22	4,29	7,66	3,53	1,44	59,0	0,0	*1,3*	*1130*
PLI87	55,54	1,29	16,04	9,49	0,05	3,88	7,63	4,44	1,44	63,5	0,0	*1,8*	*1120*
PLI59	65,50	0,91	12,17	7,68	0,30	2,15	5,18	2,87	3,24	80,0	5,0		
PLI58	65,05	1,05	12,95	7,09	0,00	1,93	5,58	3,16	3,19	83,0	5,0		
PLI45	74,60	0,65	13,16	2,64	0,00	0,44	2,33	2,49	3,70	63,3	10,0		
PLI63	73,34	0,49	14,46	1,87	0,00	0,39	2,84	4,06	2,56	62,2	10,0		
PLI61	72,79	0,56	14,77	1,94	0,00	0,35	2,95	3,96	2,66	67,1	15,0		
PLI62	73,49	0,51	14,78	1,84	0,00	0,31	3,07	3,42	2,58	70,3	15,0		

Таблица (окончание)

РВ в оливинах из МБ Ключевского вулкана										Fo (Ol)	Olv%	H_2O	Tq
L2	49,26	0,82	13,71	8,95	0,10	13,49	10,56	2,42	0,69	88,5		Measured	1205
L3	47,71	0,89	14,08	9,13	0,13	13,38	11,65	2,37	0,66	89,5			1220
L4	49,87	0,67	14,17	8,65	0,10	13,30	10,82	2,12	0,29	88,1			1220
L1	49,87	0,85	14,54	8,60	0,13	13,17	9,80	2,51	0,52	90,4			1205
L5	49,94	0,71	13,30	8,19	0,21	12,54	12,85	1,88	0,39	89,4		*1,2*	
L15	49,66	0,86	14,71	8,26	0,11	12,04	11,56	2,27	0,52				
L6	49,71	0,82	14,10	7,77	0,15	11,61	13,22	2,18	0,44	89,8		*1,7*	
L14	50,30	0,85	15,21	9,20	0,11	8,84	12,62	2,43	0,46				
L13	50,19	0,90	15,33	8,12	0,15	8,65	13,83	2,30	0,53				
L10	50,62	0,89	15,54	7,14	0,16	8,29	14,71	2,18	0,47	89,7		*2,0*	
L7	50,83	0,92	15,90	7,72	0,10	7,99	13,70	2,36	0,48	88,7		*1,7*	
L16	49,86	0,96	17,03	6,34	0,07	7,82	14,66	2,66	0,59				
L8	52,67	0,96	16,34	7,63	0,14	7,60	11,64	2,40	0,62	87,3		*2,6*	
L9	52,70	1,00	16,37	7,77	0,10	7,32	11,72	2,32	0,70	87,3		*2,3*	
L12	52,27	0,88	16,69	7,70	0,14	6,26	13,21	2,34	0,50	87,7		*1,7*	
L11	52,95	1,15	17,22	7,33	0,11	6,13	11,63	2,85	0,64	88,3		*1,6*	
Средний состав базальтов потока Апахончич													
Apah	53,26	1,08	17,52	8,55	0,16	5,62	8,45	3,25	1,14				

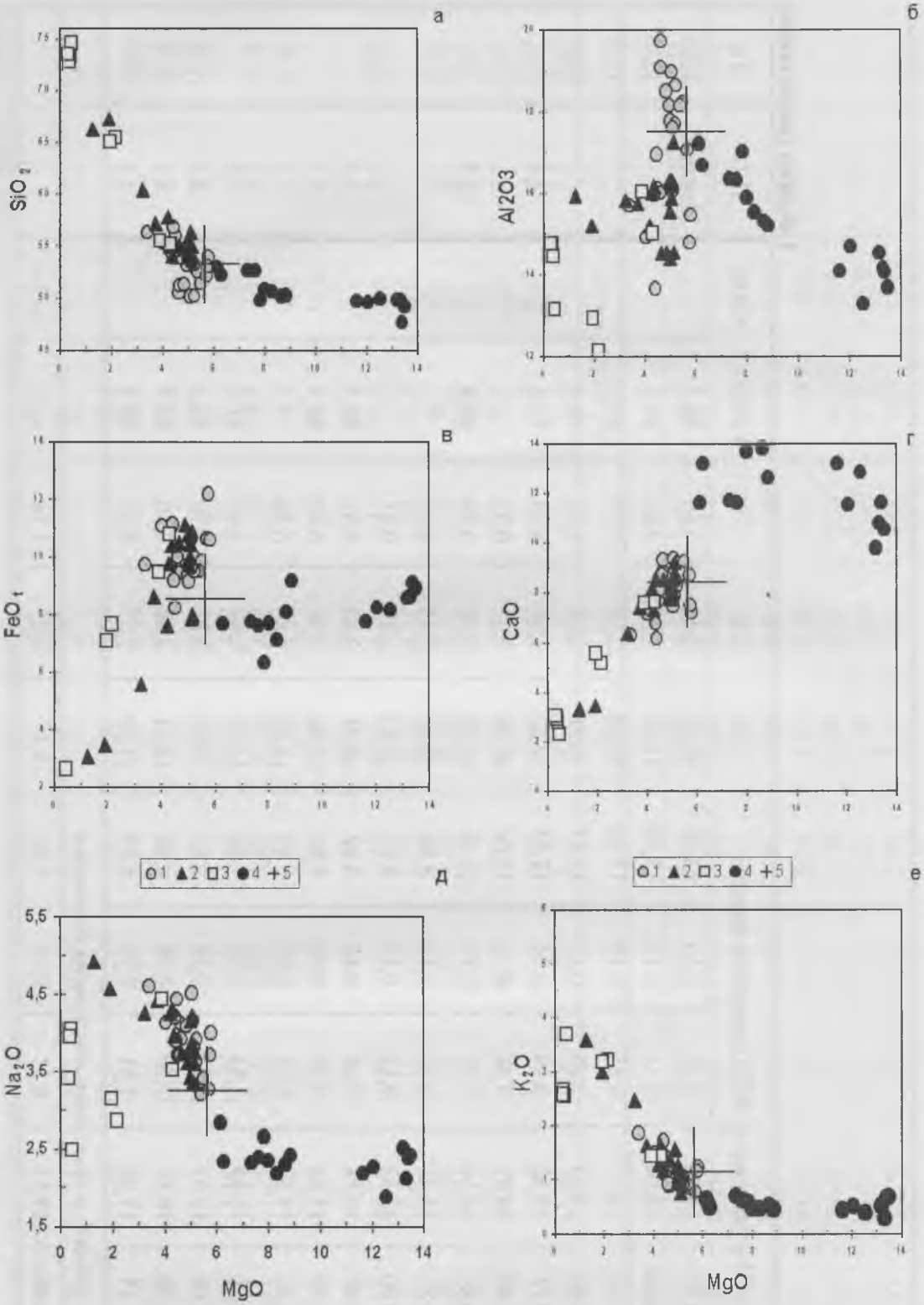


Рис. 2. Диаграммы, отражающие закономерности и особенности эволюции базальтов Ключевского вулкана по данным изучения РВ в минералах.

а,б,в,г,д,е - вариационные диаграммы по содержанию MgO ;

Расплавные включения в минералах высокоглиноземистых базальтов (ВГБ) Ключевского вулкана (1-3) 1 - в оливинах ; 2 - в клинопироксенах; 3 - в плагиоклазах ; 4 - расплавные включения в оливинах из магнезиальных и высокомагнезиальных базальтов Ключевского вулкана (данные Хубуная, Соболев,1998)

5 - средний состав базальтов потока Апахончич

типичную погрешность наших оценок – 0.5–1 мас.%. Максимальные концентрации до 5 мас.% прогнозируются для высокоглиноземистых расплавов в оливине и высококремнистых расплавных включений в плагиоклазе. Часть низкоглиноземистых расплавов напротив не несет признаков значительных количеств H_2O в их составе. Между этими крайними по содержанию H_2O расплавами существуют все промежуточные разности.

Температура кристаллизации

Температуры кристаллизации оливина, клинопироксена и плагиоклаза ВГБ были оценены на основе расчетных псевдоликвидусных температур равновесия этих минералов с конкретными расплавами. Влияние H_2O на ликвидусные температуры оценивалось в соответствии с данными (Арискин и др., 1995), исходя из сделанных выше оценок ее содержания в каждом конкретном расплаве. Оцененные температуры кристаллизации оливина из ВГБ составили 1030–1145°C (Fo_{71-79}), *Cpx* – 1040–1135°C ($\#Mg_{70-81}$) и для *Plag* (An_{59-64}) – 1120–1130°C. Температурные интервалы кристаллизации *Ol* и *Cpx* близки, что отражает совместную кристаллизацию этих минералов. Близкие оценки температур были получены с помощью Ol–Aug геотермометра (Loucks, 1996) по твердофазным включениям в оливине и клинопироксене.

Давление кристаллизации

Данные барометрии по составу клинопироксена (Nimis, 1998) свидетельствуют о том, что кристаллизация и эволюция изученных расплавов происходила в малоглубинных и приповерхностных условиях, при давлениях не превышавших 3–3.5 кбар (в среднем около 1.5 кбар). Учитывая тот факт, что клинопироксен является фазой постоянно присутствующей на ликвидусе изученных магм, то полученные оценки давления адекватно отражают условия кристаллизации расплавов во всем изученном интервале составов минералов.

Оценка давления кристаллизации по давлению насыщения расплава водным флюидом (Альмеев, Арискин, 1996) для расплавов, близких к насыщению или водонасыщенных (к таковым можно отнести большинство наших расплавов), также показывает, что кристаллизация происходила при низких давлениях <2 кбар (в среднем – 0.7 кбар).

Обсуждение результатов

Условия образования высоко–глиноземистых магм Ключевского вулкана

Принципиальным результатом работы является находка высокоглиноземистых расплавов, захваченных в виде расплавных включений во вкрапленниках ВГБ. Этот результат прямо свидетельствует о том, что образование ВГБ связано с существованием высокоглиноземистых магм, и не может быть объяснено процессами кумуляции плагиоклаза, что предполагалось в ряде работ (например, Crawford et al., 1987). Высокоглиноземистые расплавы были обнаружены в относительно железистых оли-

винах Fo_{76-79}. Расплавы характеризуются низкими содержаниями MgO~5 мас.% и напротив высокими отношениями CaO/MgO~1.7. По этим признакам они отличаются от высокоглиноземистых продуктов частичного плавления мантии (Kinzler, Grove, 1992) и от продуктов высокобарического фракционирования мафических базальтовых магм в "сухих" условиях (Кадик и др., 1990). Наиболее адекватно составы высокоглиноземистых расплавов Ключевского вулкана отвечают составу продуктов фракционирования базальтовых магм в присутствии воды, приводящей к задержке кристаллизации плагиоклаза и образованию остаточных высокоглиноземистых жидкостей (Kersting, Arculus, 1994; Арискин и др., 1995). Оцененное в работе содержание воды в высокоглиноземистых расплавах Ключевского вулкана составляет 3–5 мас.%, температуры кристаллизации 1030–1145°С и давление не превышает 3.5 кбар (~1.5–2 кбар). Эти результаты полностью соответствуют экспериментальным оценкам работы (Sisson, Grove, 1993) и, вероятно, могут рассматриваться как характерные для островодужных ВГБ в целом. В рамках этой модели полученные оценки содержания H_2O в высоко–глиноземистых магмах также хорошо согласуются с высокими исходными содержаниями воды в родоначальных высокомагнезиальных магмах Ключевского вулкана – 2–3 мас.% по данным (Sobolev, Chaussidon, 1996; Хубуная, Соболев, 1998).

Кристаллизация плагиоклаза и роль дегазации на заключительных этапах эволюции магм Ключевского вулкана

Возможным объяснением колебаний содержания H_2O в низкомагнезиальных расплавах может служить модель, в которой исходные магмы имели постоянно высокое содержание H_2O, а вариации ее содержаний возникали на позднем этапе кристаллизации магматической системы в результате низкобарической дегазации расплавов.

Реализацию подобного режима кристаллизации в природе можно представить следующим образом. На раннем этапе фракционирование системы протекает в высокобарических условиях (P>2–3 кбар) в магматической камере или в процессе медленной декомпрессии (Арискин и др., 1995). При достижении определенного момента в эволюции системы стабильный режим ее кристаллизации сменяется на быстрый подъем магм к поверхности. Магмы, испытывающие декомпрессию, быстро достигают уровня насыщения H_2O и начинают терять ее во флюидную фазу. При дальнейшей декомпрессии расплавов содержание H_2O будет контролироваться главным образом давлением кристаллизации (например Альмеев, Арискин, 1996). В зависимости от скорости декомпрессионной кристаллизации, которая может варьировать для различных порций магм, траектории кристаллизации расплавов будут также различны. Медленная декомпрессия (~0.3 кбар/моль) способна привести к образованию высокоглиноземистых расплавов с высоким содержанием H_2O. Напротив, быстрая декомпрессия (~0.6 кбар/моль) приводит к образованию практически "сухих" расплавов при том же уровне фракционирования. Таким образом, согласно этой модели кристаллизация плагиоклаза в ВГБ происходила в широком диапазоне P_{H_2O}–T условий и, вероятно, за весьма короткий промежуток времени.

Массовое отделение флюида от расплава должно быть фактором способствующим быстрому подъему порций магмы к поверхности вулкана и проявлению извержений эксплозивного типа. Последний факт находит безусловное подтверждение в вулканологических наблюдениях (Набоко, 1949).

Заключение

1) Систематическое исследование магматических включений во вкрапленниках базальтов Ключевского вулкана позволило определить физико–химические условия кристаллизации расплавов, что легло в основу предлагаемой модели эволюции высокоглиноземистых магм Ключевского вулкана.

2) Вкрапленники ВГБ – оливин (Fo_{71-79}), клинопироксен ($\#Mg_{70-81}$) и плагиоклаз (An_{47-84}) – кристаллизовались из расплавов широкого спектра составов в диапазоне температур 1145–1030 °С и давлениях, не превышающих 3–3.5 кбар. Главным летучим компонентом расплавов была H_2O. Наиболее ранние минералы–вкрапленники кристаллизовались из расплавов с содержанием MgO~5–6 мас.% и варьирующими содержаниями Al_2O_3=16–20 мас.% и H_2O=0–5 мас.%. Вариации содержания воды в расплавах являлись главным фактором, контролировавшим фазовые соотношения на ликвидусе кристаллизующихся расплавов. Глубокая дифференциация магм сопровождалась накоплением SiO_2 до 73–75 масс.%. Риолитовые расплавы были установлены в виде расплавных включений во вкрапленниках плагиоклаза.

3) В рамках предложенной модели заключительного этапа эволюции магм Ключевского вулкана кристаллизация минералов ВГБ происходила в условиях быстрого декомпрессионного подъема магм к поверхности вулкана. Вкрапленники ВГБ формировались в близповерхностных условиях и их кристаллизация сопровождалась активной дегазацией расплавов и понижением содержания H_2O.

Список литературы

1. *Альмеев Р.Р., Арискин А.А.* ЭВМ–моделирование расплавно–минеральных равновесий в водосодержащей базальтовой системе // Геохимия. 1996. № 7. С. 624 – 636.
2. *Арискин А.А., Бармина Г.С.* Френкель М.Я. ЭВМ–моделирование кристаллизации базальтовых расплавов в условиях заданной фугитивности кислорода // Геохимия, 1986. № 11. С. 1614 – 1627.
3. *Арискин А.А., Бармина Г.С., Озеров А.Ю., Нильсен Р.Л.* Генезис высокоглиноземистых базальтов Ключевского вулкана // Петрология. 1995. Т. 3. №5. С. 496 – 521.
4. *Кадик А.А., Луканин О.А., Лапин И.В.* Физико–химические условия эволюции базальтовых магм в приповерхностных очагах // Москва. 1990. 346 с.
5. *Миронов Н.Л., Портнягин М.В., Плечов П.Ю., Хубуная С.А.* Заключительные этапы эволюции магм Ключевского вулкана (Камчатка) по данным изучения расплавных включений в минералах высокоглиноземистых базальтов // Петрология, в печати.
6. *Набоко С.И.* Новый побочный кратер Ключевского вулкана, прорвавшегося 23.10.1946 г. // Бюлл. Вулкан. Ст. 1949. №16. С. 12–16.
7. *Плечов П.Ю., Миронов Н.Л., Плечова А.А., Хубуная С.А.* Особенности химического состава и образования расплавных включений в плагиоклазах потока Апахончич, влк. Ключевской (Камчатка) // Геохимия. 2000. №1.
8. *Хубуная С.А., Соболев А.В.* Первичные расплавы известково–щелочных магнезиальных базальтов Ключевского вулкана (Камчатка) // Докл. Акад. Наук. 1998. В. 360. № 1. С. 100–102.
9. *Crawford A.J., Fallon T.J., Eggins S.* The origin of island arc high–alumina basalts // Contrib. Mineral. Petrol. 1987. V.97. P. 417–430.
10. *Danyushevsky L.V.* The effect of small amounts of H_2O on fractionation of mid–ocean ridge magmas // Abstr. AGU Spring Meeting. 1998. EOS 79, No 17/ suppl. P. 375.
11. *Ford C.E., Russel D.G., Graven J.A., Fisk M.R.* Olivine–liquid equilibria: temperature,

pressure and composition dependence of the crystal/liquid cation partition coefficients for Mg, Fe^{2+}, Ca and Mn // Journal of Petrology 1983. V. 24. P. 256 – 265.
12. *Kelemen P.B.* Reaction between ultramafic rock and fractionating basaltic magma // J. Petrology. 1990. V.31. P. 51–98.
13. *Kersting A.B., Arculus R.J.* Klyuchevskoy Volcano, Kamchatka, Russia; the role of high–flux recharged, tapped, and fractionated magma chamber(s) in the genesis of high–Al_2O_3 from high–MgO basalt. // Journal of Petrology. 1994. V.35. N.1. P.1–41.
14. *Kinzler R.J., Grove T.L.* Primary magmas of mid–ocean ridge basalts. 1. Experiments and methods. 2. Applications // Journal of Geophysical Research. 1992. V. 97. I. B5. P. 6885–6926.
15. *Nimis P.A.* Clinopyroxene geobarometry of magmatic rocks. Part 1 – an expanded structural geobarometer for anhydrous and hydrous, basic and ultrabasic systems // Contrib. Mineral. Petrol. 1998. V. 133. I 1–2. P. 122–135.
16. *Pletchov P.Y., Gerya T.V.* Effect of H_2O on plagioclase–melt equilibrium. // Experiment in GeoSciences. 1998. V.7. N 2. P. 7–9.
17. *Sisson T.W., Grove T.L.* Experimental investigations of the role of H_2O in calc–alkaline differentiation and subduction zone magmatism // Contrib. Mineral. Petrol. 1993. V. 113. Is. 2. P. 143–166.
18. *Sobolev A.V., Chaussidon M.* H_2O concentrations in primary melts from island arcs and mid–ocean ridges: Implications for H_2O storage and recycling in the mantle // Earth and Planetary Science Letters. 1996. V. 137. P. 45–55.
19. *Tilley C.E.* Some aspects of magmatic evolution // Quart. J. Geol. Soc. London. 1950. V. 106. P. 37–50.

МГУ, геологический ф–т
ГЕОХИ РАН

ПЕТРОЛОГИЯ ПОРОД КАМБАЛЬНОГО ВУЛКАНА ПО ДАННЫМ ИЗУЧЕНИЯ РАСПЛАВНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ

С.А. Тетроева, П.Ю. Плечов

Введение

Камбальный вулкан является наиболее южным из действующих вулканов Камчатки. Его изучение представляет особый интерес, поскольку может дать информацию о переходных типах вулканизма между Камчаткой и Курильской островной дугой.

В данной работе приведены результаты исследования природно закаленных стекловатых расплавных включений и твердофазных включений в минералах-вкрапленниках из базальтовых потоков вулкана Камбальный и из горизонта кристаллокластических тефр. Включения изучались в оливине, клинопироксене, плагиоклазе и кварце. По данным изучения этих включений был получен состав расплава и по серии сопряженных термодинамических моделей рассчитаны физико-химические условия кристаллизации в магматическом очаге Камбального вулкана.

Авторами были опробованы несколько базальтовых потоков и горизонт кристаллокластических тефр на южном склоне вулкана. Продукты вулканизма Камбального вулкана представлены порфировыми базальтами и андезито-базальтами, содержащими 30-40% вкрапленников плагиоклаза, оливина и пироксена. По химическому составу породы вулкана Камбальный являются низкокалиевыми толеитовыми базальтами. Однако наиболее поздние кристаллокластические тефры преимущественно сложены плагиоклазом (An_{38-47}), кварцем и кислым стеклом (74-78% SiO_2).

По данным петрографического изучения шлифов и твердофазных включений в минералах можно выстроить следующий порядок кристаллизации:

Fo_{77-79}+An_{89-92}→Fo_{67-70}+CPx(#Mg70–74) +An_{72-84}→CPx(#Mg67–70)+ PL(An_{72-60}) → CPx(#Mg65–67) + An_{56-60} + Pig (основная масса).

Ранний парагенезис (Fo_{77-79} – An_{89-92}) сходен с минеральным составом алливалитов (оливин–анортитовых включений), изученных на соседних вулканах [Фролова и др., в печати]. Однако, в продуктах извержения Камбального вулкана алливалиты не встречены. Затем к ним присоединяется CPx и происходит тройная котектическая кристаллизация OL (Fo_{67-70})–CPx(#Mg70–74)–PL(An_{72-84}). Возможно, в это же время идет кристаллизация вкрапленников OPx(En_{74-65}), правда, количество OPx очень незначительно. После этого кристаллизация OL заканчивается, и продолжается совместная кристаллизация CPx(#Mg67–70) и PL(An_{72-60}). На этом кристаллизация вкрапленников завершилась, и оставшийся расплав закристаллизовался в виде основной массы, представленной парагенезисом CPx(#Mg65–67) – PL(An_{56-60}) – OPx (в виде Pig).

На приведенных гистограммах (рис. 1) отражены вариации составов OL и CPx (по магнезиальности) и PL (по содержанию анортитового компонента). Состав оливина варьирует в пределах от Fo_{79} до Fo_{60} (в выборку входят как составы вкрапленников, так и твердофазные включения OL в других минералах), пик гистограммы отвечает Fo_{67-69}. Клинопироксен в базальтах вулкана Камбальный имеет составы в диапазоне от #Mg64 до #Mg77, максимуму на гистограмме отвечают CPx с #Mg69–73. Пла-

Рис. 1. Гистограммы составов оливина, клинопироксена (по магнезиальности) и плагиоклаза (по содержанию анортитовой компоненты).

гиоклаз в изученном материале представлен двумя типами: 1) вкрапленники PL из базальтовых потоков Камбального вулкана (а также твердофазные включения во вкрапленниках других минералов); 2) плагиоклаз из горизонта кристаллокластической тефры. Состав PL из базальтовых потоков изменяется в пределах An_{57} – An_{93}, а из горизонта тефры – от An_{35} до An_{49}. Среди основных и средних плагиоклазов выделяется несколько пиков, которые соответствуют котектической кристаллизации OL – PL (An_{86-89}) и началу совместной кристаллизации PL – CPx (An_{62-68}).

На графиках (рис. 2) показаны составы сосуществующих OL – CPx и OL – PL (по данным твердофазных включений одного минерала в другом). В качестве точки отсчета на этих графиках (соединенной пунктирной линией) выбран оливин ($Fo_{68.03}$), который отвечает наиболее распространенному составу оливина среди изученных вкрапленников. На пересечениях с соответствующими линиями получаются составы CPx (#Mg71.4) и PL ($An_{84.4}$). Состав клинопироксена, полученного таким способом (и равновесного с наиболее распространенным оливином), отвечает наиболее распространенному среди составов вкрапленников.

Рассмотрим физический смысл пиков на приведенных гистограммах темноцветных минералов. По сравнению с базальтовыми (и более кислыми) расплавами, вкрапленники оливина и клинопироксена обладают значительно большей плотностью. Это означает, что подавляющая часть образующихся вкрапленников темноцветных минералов должна эффективно оседать на дно магматической камеры (кумулировать).

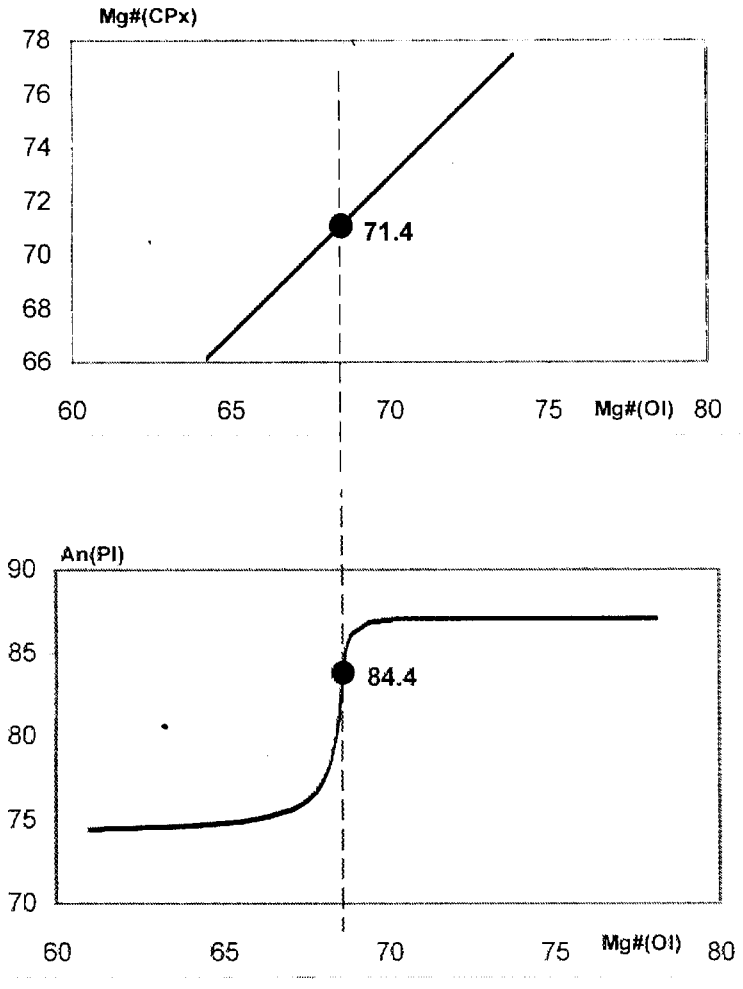


Рис. 2. Составы сосуществующих оливина - клинопироксена и оливина -плагиоклаза по данным твердофазных включений.

Если часть ранних вкрапленников оливина и пироксена остается во взвешенном состоянии, то они достаточно быстро должны переуравновешиваться с расплавом (вследствие быстрой диффузии Mg и Fe). Быстрое переуравновешивание подтверждается практическим отсутствием зональных вкрапленников оливина. Таким образом, при спокойной кристаллизации в любой части магматической камеры (но не в кумулятивных горизонтах, в которых расплав находится в подчиненном количестве) будут преобладать вкрапленники темноцветных минералов, равновесных с окружающим их расплавом. Во время извержения магма поднимается из очага на поверхность и несет с собой те вкрапленники, которые были сформированы в магматическом очаге под вулканом. При этом, подъем магмы сопровождается массовой кристаллизацией, что часто приводит к образованию субфенокристов и микролитов основной массы. Но, поскольку вкрапленники (крупные кристаллы) цветных минералов при этом процессе не образуются, кристаллизация при извержении практически не влияет на распределение пиков на приведенных гистограммах. Таким образом, можно сделать очень важный для дальнейших рассуждений вывод о том, что пики на гистограммах, построенных по составам вкрапленников темноцветных минералов, отражают составы минералов, которые кристаллизовались из очагового расплава непосредственно перед извержением. Такой подход позволяет определить физико химические условия в очаге, отслеживать динамику развития магматического очага во времени и т.д.

Вышеприведенные рассуждения не относятся к вкрапленникам плагиоклаза, поскольку 1) кристаллы плагиоклаза зачастую легче расплава, из которого они кристаллизуются (они могут кумулировать в верхних частях очага и захватываться магмой при извержении) 2) плагиоклаз способен образовывать крупные кристаллы даже во время извержения (экспериментально показано, что скорость роста плагиоклаза может достигать 100 мкм в час).

Для оценки физико–химических параметров очага Камбального вулкана был проведен расчет состава расплава в тройной оливин–клинопироксен–плагиоклазо-

Таблица 1

Расчет условий котектической кристаллизации

	Модель	Расплав	Ol (Fo)	Cpx (Di)	Pl (An)	T, °C	P, Кбар	fO2	H_2O (w%)
1	Эксперимент	есть	68,03	71,4	84,4	1130	–	–	–
2	Ford (1983)	задан	66,54	–	–	1126,3	0,001	QFM	–
3	Ford (1983)*	задан	68,01	–	–	1127,8	1	QFM+1	–
4	Арискин (1986)	задан	69,09	–	–	1130,5	1	QFM+1	–
5	Арискин (1986)*	задан	68,04	–	–	1135,5	1	QFM+0.5	–
6	Roedder (1970)	задан	70,82	–	–	1129,1	1	QFM+1	–
7	Roedder (1970)*	задан	68,88	–	–	1134,3	1	QFM	–
8	Weaver (1990)1	задан	64,17	–	–	1107	1	QFM	–
9	Арискин (1986)1	задан	–	68,98	–	1119	1	QFM+1	–
10	Арискин (1986)2	задан	–	67,25	–	1124	1	QFM	–
11	Арискин (1986)3	задан	–	68,43	–	1130,6	2	Ni–NiO	–
12	Nielsen (1979)	задан	–	75,88	–	1102,9	1	QFM	–
13	Weaver (1990)2	задан	–	71,13	–	1090,5	2,8	QFM	–
14	Weaver (1990)3	задан	–	–	68,52	1198,9	0,5	QFM+1	–
15	Арискин (1990)	задан	–	–	51,12	1135,9	1	QFM+1	–
16	Drake (1975)	задан	–	–	63,15	1164,4	1	QFM+1	–
17	Данюшевский (1999)1	задан	67,61	69	–	1137,1	2,76	QFM+1	–
18	Данюшевский (1999)2	задан	67,61	69	60,61	1137,1	2,77	QFM+1	1,125
19	Данюшевский (1999)3	задан	67,07	68,44	60,75	1138	2,68	Ni–NiO	1,107
20	Данюшевский (1999)4	задан	68,73	70,17	–	1135,6	2,96	QFM+1.5	–

Таблица 1 (окончание)

21	Данюшевский (1999)5	задан	67,61	69	68,52	1137,2	2,77	QFM+1	1,125
22	Loucks (1996)	–	68,03	71,4	–	1129	1,1	–	–
23	GeoPath (1990)1	задан	–	–	–	1121	–	–	–
24	GeoPath (1990)2	–	68,03	71,4	–	1057	–	–	–
25	Плечов (1998)	задан	–	–	84,4	1130	0.5–1	–	2.08–3.14
26	Алмеев (1996)	задан			84,4	1130	0,2		1,2
	Summary	*см.табл*	*68,03*	*71,4*	*84,4*	*1130*	*0.5–2.5*	*QFM–QFM+1*	*1.2–3.14*

Состав расплава Ol–CPx–Pl котектики:

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O
53,24	1,43	14,48	13,78	0,32	4,57	7,85	3,26	1,07

Примечания к таблице 1:

2 – по модели Форда [Ford et al., 1983] рассчитано какой оливин и при какой температуре будет кристаллизоваться из данного расплава при давлении 0,001 Кбар и буфере QFM.

3 – расчет по тойже модели (2), но буфер и давление подобраны таким образом, чтобы рассчитаный состав оливина был максимально приближен к составу в эксперименте .

4 – состав оливина и температура рассчитаны по модели Арискина [Ariskin et al., 1986] при кислородном буфере QFM+1.

5–модель таже (4), но буфер QFM+0.5–для приближения состава оливина к экспериментальному.

6 – оливин и температура рассчитаны по модели [Roedder,Emslie,1970].

7 – расчет проведен с изменением кислородного буфера, в тех же целях, что (3 и 5).

8 –по модели [Weaver,Langmuir,1990] рассчитаны состав и температура кристаллизации оливина из данного расплава при давлении 1Кбар и буфере QFM.

9–11 – по модели Арискина [Ariskin et al., 1986] произведен расчет состава клинопироксена и температуры при данном расплаве, но с изменением других исходных данных (P, буфер).

12 – расчет клинопироксена и температуры по [Nielsen,Drake,1979] при P=1Кбар и буфере QFM из заданного расплава.

13,14 – модель как в (8), но рассчитываются состав клинопироксена (13), плагиоклаза (14) и температура при различных давлениях и буфере.

15 – расчет состава плагиоклаза и температуры кристаллизации по [Арискин,Бармина,1990].

16 – рассчитывается то же, что в (15) по модели [Drake,1975].

17,20 – по модели [Danyushevsky,1999] из данного расплава и при заданом буфере (QFM+1 или QFM+1.5) получаем составы оливина и клинопироксена, T и P кристаллизации.

18,19 – по модели [Danyushevsky,1999] для расчета кристаллизации всех трех минералов получаем составы этих минералов и значения T, P и водонасыщенности расплава, при которых идет кристаллизация. Задаем состав расплава и различные буферы (QFM+1 или Ni–NiO).

21 – расчет подобный 18, но по модели [Danyushevsky et al.,1996].

22 – по модели [Loucks,1996] из состава сосуществующих оливина и клинопироксена рассчитана температура кристаллизации.

23 – расчет температуры кристаллизации для данного расплава по программе GeoPath.

24 – по программе GeoPath для сосуществующих оливина и клинопироксена посчитана температура.

25 – по модели [Pletchov, Gerya, 1998], задавая состав плагиоклаза, T и P, для данного расплава получаем оценку водонасыщенности расплава.

26 – по данному расплаву, составу плагиоклаза, T и водонасыщенности, используя модель [Almeev, Ariskin,1990], получаем давление в заданной системе.

Таблица 2

Представительные составы стекловатых расплавных включений с составами минерала-хозяина

N	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Cr_2O_3	NiO	P	Cl	мин.-хозяин	№ мин.
m1	60,09	1,28	14,49	9,96	0,14	2,93	6,69	3,14	1,30	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	CPx	68,1
m21	68,69	0,94	16,67	2,10	0,10	0,77	3,29	4,23	1,84	0,06	0,24	0,85	0,21	CPx	69,3
m25	54,71	1,11	15,74	11,91	0,26	4,38	6,93	3,38	0,93	0,16	н.о.	0,37	0,13	CPx	71,0
m27	62,17	0,92	15,29	7,79	0,27	2,00	5,65	4,03	1,31	н.о.	н.о.	0,44	0,15	CPx	70,9
m44	57,52	1,35	15,55	10,77	0,04	3,39	6,20	2,63	1,56	0,03	0,15	0,62	0,20	CPx	71,4
m59	52,94	1,29	15,00	13,26	0,26	3,72	7,85	3,81	1,10	н.о.	0,09	0,57	0,12	Ol	68,03
m62	49,67	0,88	19,54	9,80	0,27	5,42	10,37	2,96	0,44	н.о.	0,01	0,49	0,15	Ol	78,1
m65	47,89	1,29	21,85	10,54	0,06	3,04	10,49	3,60	0,63	н.о.	н.о.	0,45	0,17	Ol	74,4
m74	57,16	1,06	13,05	13,70	0,17	3,24	6,90	3,22	0,91	н.о.	н.о.	0,44	0,15	Ol	62,0
m80	50,38	0,81	18,08	12,38	0,36	4,09	9,70	2,80	0,47	н.о.	0,25	0,56	0,12	Ol	74,2
m81	54,67	1,73	13,22	13,84	0,28	3,25	7,93	3,19	1,03	0,14	0,29	0,36	0,05	Ol	65,2
m87	52,10	1,43	16,68	12,25	0,11	3,33	8,00	4,25	1,00	0,17	н.о.	0,54	0,14	Ol	66,7
m123	50,97	1,55	11,91	17,14	0,36	5,60	7,40	2,67	1,30	0,24	0,26	0,46	0,15	Pl	86,6
m124	54,69	1,64	12,82	13,98	0,14	4,51	6,57	3,18	1,30	0,31	0,22	0,51	0,14	Pl	74,2
m126	53,23	1,67	12,42	14,40	0,28	5,04	7,24	3,29	1,31	0,30	0,02	0,57	0,22	Pl	84,4

m - стекла расплавных включений
Cpx, Ol, Pl - минерал-хозяин

вой котектике (Fo_{68}–$Di_{71.4}$–$An_{84.4}$). Балансовые расчеты по стеклам расплавных включений в одновременно кристаллизовавшихся минералах показали, что на стенки включений кристаллизовалось не более 10% минерала–хозяина для плагиоклаза, 8% – для клинопироксена и 4% – для оливина. Это позволило рассчитать составы расплавов по расплавным включениям в оливинах и клинопироксенах путем обратного фракционирования до равновесия с минералом–хозяином.

Зная состав расплава и составы сосуществующих минералов, можно проводить расчет и оценку параметров кристаллизации. Существуют различные методики расчетов условий кристаллизации, основанные на вычислении какого–нибудь конкретного параметра (или группы параметров) из различных исходных данных. Были рассчитаны условия тройной котектической кристаллизации по 26 различным термодинамическим моделям, применимым к данному парагенезису. Во многих рассмотренных моделях в качестве исходных данных используется состав котектического расплава и данные по составам минералов; результат представляется в виде рассчитанных (в зависимости от модели): котектических составов минералов; температуры кристаллизации; давления (при кристаллизации породы); содержания H_2O в расплаве. Фугитивность кислорода вводится в качестве исходных данных и подбирается таким образом, чтобы результаты расчетов были максимально приближены к наблюдаемым (в природе и в эксперименте) значениям (в определенных моделях так же подбирается давление). Результаты расчетов приведены в виде сводной таблицы (табл. 1). Расчеты 2 – 21 были выполнены в программе Petrolog, модели 22, 25, 26 рассчитывались по алгоритмам, приведенным в авторских статьях, вычисления 23, 24 проводились в программе GeoPath. Для сравнения с расчетными данными был проведен термометрический эксперимент по гомогенизации расплавных включений в оливине ($Fo_{68-68.5}$). Были выбраны те же самые зерна, в которых изучались составы стекловатых РВ, легшие в основу балансовых расчетов. Температура гомогенизации этих включений (1130±10 ^{0}C) хорошо согласуется с результатами расчетов.

Суммируя результаты расчетов, приведенных в таблице, получим, что магматический очаг Камбального вулкана был малоглубинным (давление в пределах 0,5–2,5 Кбар) камере при содержании H_2O в расплаве – 2–3 % вес., температура магмы в очаге перед извержением соответствовала 1130^{0}C, кислородный буфер – QFM или NNO.

Авторами были изучены природно закаленные стекловатые расплавные включения (РВ) в оливинах, плагиоклазах и пироксенах из базальтов, а также в плагиоклазах и кварце из кристаллокластических тефр. Представительные составы РВ приведены в таблице 2 (с составом соответствующего минерала–хозяина).

Расчет состава расплава из состава расплавных включений проводился обратным фракционированием по модели Форда [Ford et al., 1983] для оливинов и Данюшевского для клинопироксенов [Danyushevsky, 1999]. Для расплавных включений в плагиоклазах применялся метод нормирования состава по Al_2O_3 путем прибавления минерала–хозяина.

Изменения состава расплава в ходе кристаллизации (с повышением содержания SiO_2) приведены на диаграммах (рис. 3). Из них видно, что расплавы, захваченные разными минералами, образуют единые тренды по всем компонентам. Содержание MgO, CaO, FeO в расплаве закономерно уменьшается в процессе эволюции, а содержание K_2O – увеличивается. Na_2O не образует никакого четко выраженного тренда и имеет разброс значений от 2 до 5%. Содержание Al_2O_3 имеет тенденцию к понижению (20 –12%), затем выходит на приблизительно постоянный уровень (ок. 14 – 16%), а на уровне SiO_2=68% накапливается до 15%, что связано с перерывом крис-

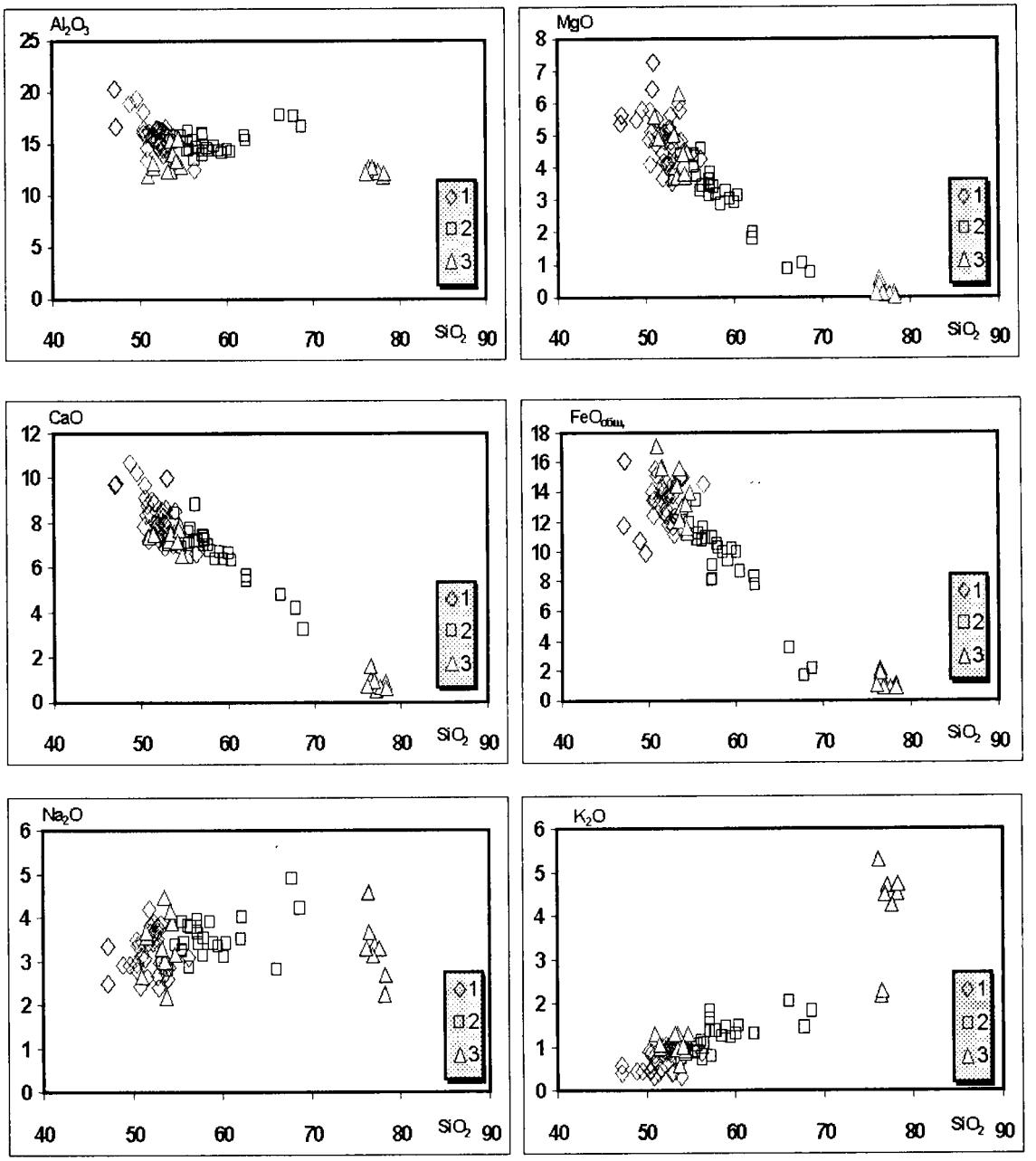


Рис. 3. Составы расплавов (вес.%) по данным расплавных включений в минералах базальтов Камбального вулкана. *1 - включения в Ol. 2 - включения в CPx. 3 - включения в Pl.*

таллизации Pl. Составы расплавов из кислых плагиоклаза и кварца образуют отдельную группу и значительно отличаются от расплава базальтов. Наряду с высокой кремнекислотностью (76–79% SiO_2), они отличаются гораздо более высоким содержанием K_2O (4–5%) и пониженным содержанием Na_2O.

Выводы

1. Разработанная методика комплексного изучения твердофазных и расплавных включений позволяет оценивать равновесные парагенезисы магматических очагов под вулканами. Применение термодинамических расчетов для выделенных парагенезисов дает возможность оценивать физико–химические

параметры состояния магматической камеры непосредственно перед извержением. Благодаря этому, возможен петрологический мониторинг и палеореконструкции состояния магматических очагов под вулканами.

2. Термометрические эксперименты и термодинамические расчеты показали, что под Камбальным вулканом существовал малоглубинный (0,5–2,5 Кбар) очаг, температура магмы составляла 1130?С, фугитивность кислорода соответствовала буферу QFM или NNO. Содержание воды в этой магме оценивается в 2–3 вес.%.
3. Линейные тренды составов расплавов, полученных по стекловатым включениям в минералах, и их совпадение с данными петрохимии свидетельствуют об относительно простой истории фракционирования. Участие процессов смешения магм, контаминации, разноуровневой дифференциации крайне незначительно.

МГУ им. М.В. Ломоносова,
Геологический факультет

УДК 548.4.

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ РАСПЛАВНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В МИНЕРАЛАХ И ОСНОВНОЙ МАССЕ ПОРОД ВУЛКАНА ГОРЕЛЫЙ (ЮЖНАЯ КАМЧАТКА)

Л.Н. Хетчиков, В.А. Пахомова, А.А. Чащин, Э.Г. Одариченко

Введение

Особенности состава расплавов, их физико-химические параметры петрографами обычно определяются по петрогеохимическим характеристикам магматических пород. В связи с развитием термобарогеохимии в настоящее время оценка особенностей расплавов, формирующих магматические породы, производится на основе изучения расплавных включений в минералах этих пород, причем, в большинстве случаев считается, что состав силикатных стекол включений соответствует составу исходных расплавов. Петрография пород вулкана Горелый (юг Камчатки), данные по эволюции магматизма приведены в ряде работ [2,3, 4,5,6,7,8], но расплавные включения в минералах до наших исследований не изучались. На вулкан Горелый мы обратили внимание потому, что вулканиты представлены здесь широким спектром пород - базальтами, андезито-базальтами, андезитами, дацитами, риодацитами, формирование которых происходило в течение длительного времени в плейстоцене и голоцене. Вулкан относится к типу сложных кальдерных вулканоструктур. В его строении принимают участие две постройки - древняя (Q_{2-3}) и современная (Q_4).

В истории развития вулкана установлено три крупных этапа его деятельности [3,4,7]. Первый этап (средний плейстоцен) связан с образованием древней постройки, имеющей щитообразную форму диаметром 20-25 км и сложенную базальтами, андезито-базальтами, андезитами и дацитами. Среди пород, относящихся к древней постройке, включения изучались нами только в плагиоклазах вкрапленников из андезитов и дацитов. На втором этапе (поздний плейстоцен) в вулканической деятельности Гореловского центра происходит серия катастрофических извержений кислой пирокластики. В результате этих извержений формируется обширное игнимбритовое плато площадью 500 км^2 [9], а в центральной части щитового вулкана появляется кальдера размером 13x12 км. Практически вслед за извержением игнимбритов на внешних склонах и кромках кальдеры образуются шлаковые конуса андезито-базальтового состава, а также экструзии андезито-дацитов и дацитов (посткальдерный период). Включения в минералах пород этого периода изучались только из дацитов. В третий этап вулканической активности (поздний плейстоцен-голоцен) образована современная постройка, занимающая центральную часть кальдеры и представляющая собой вулканический хребет субширотного простирания. Преобладающими типами пород этого этапа вулканизма являются базальты и андезито-базальты, менее распространены андезиты. Расплавные включения изучены здесь в плагиоклазах из базальтов, андезито-базальтов и андезитов. В единичных случаях проанализированы включения во вкрапленниках оливина и пироксена. Во всех изученных породах анализировался состав стекла их основной массы.

Методика исследований

Изучению включений в минералах предшествовало определение петрографического состава пород, их химический анализ, газово-хроматографический анализ вкрапленников некоторых минералов. После этого, в плоскопараллельных полированных пластинках, толщиной 0,2-0,3 мм, проводилось изучение расплавных включений в минералах под микроскопом при 200-1000 кратном увеличении. Определялись форма, размеры, фазовый состав, количество и закономерности распределения включений в минералах. Выделялись участки с несомненно первичными и подходящими по размерам включениями, для микрорентгеноспектрального анализа. Последний выполнялся (аналитик В.И.Сапин) на рентгеновском микроанализаторе JXA-5A. При этом, кроме силикатного стекла включений, анализировался и минерал-хозяин. Анализ минерала осуществлялся при фокусировке зонда около 2 мкм, а анализ силикатных стекол во включениях и основной массы пород при расфокусированном зонде до размеров 20-30 мкм. В качестве эталонов использовались проанализированные химически однородные по составу минералы.

Краткая петрографическая характеристика пород

Как уже отмечалось, петрография пород вулкана Горелый детально рассмотрена в ряде работ [5,6,8,9], поэтому ограничимся только краткой характеристикой изученных нами образцов.

Среди базальтов и андезито-базальтов современной постройки вулкана Горелый наиболее широкое распространение получили лавы с плагиоклаз-оливин-пироксеновым парагенезисом минералов-вкрапленников. Макроскопически это темносерые или черные породы с массивной или пузырчатой текстурой, главным вкрапленником в которых является плагиоклаз. Вкрапленники темноцветных минералов - оливина, клинопироксена и ортопироксена распространены неравномерно: одни потоки весьма насыщены оливином и клинопироксеном, но в них мало ортопироксена, в других - содержание оливина незначительно, а ортопироксена достигает 7-8 %. Фенокристаллы плагиоклаза, отвечающие по составу лабрадору, имеют обычно удлиненно-призматическую форму и размеры от 1 до 4 мм. Некоторые, более крупные кристаллы, обнаруживают слабую зональность нормального типа, причем промежуточные зоны нередко резорбированы. Плагиоклаз обычно содержит включения вулканического стекла. Мелкие вкрапленники и лейсты в основной массе представлены лабрадором или андезином.

Клинопироксены в породах образуют крупные таблитчатые или шестоватые фенокристаллы и мелкие ксеноморфные зерна в основной массе пород. Минерал классифицируется как авгит, в некоторых случаях как субкальциевый авгит или пижонит. Вкрапленники клинопиросена часто содержат включения рудного минерала и вулканического стекла. Во многих лавовых потоках наблюдаются клинопиросен-плагиоклазовые гломеропорфировые срастания. Состав ортопироксена колеблется от бронзита до гиперстена. При этом, содержание волластонитового компонента в фенокристах не превышает 2-4 %, возрастая в микролитах основной массы до 7 %.

Оливин в породах представлен небольшими изометричными фенокристаллами и еще более мелкими выделениями в основной массе. По составу он отвечает хризолиту или гиалосидериту. Некоторые вкрапленники оливина обнаруживают прямую или обратную зональность и содержат обильные выделения рудного вещества.

В магнезиальных андезито-базальтах в оливине в виде включений обнаружен хромистый магнетит. Довольно часто оливин образует гломеропорфировые скопления вместе с плагиоклазом.

Основная масса базальтов и андезито-базальтов состоит из буро-коричневого или черного силикатного стекла и погруженных в него микролитов перечисленных выше минералов. Структура основной массы гиалопилитовая или толеитовая.

Расчеты по методике А.Кудо и Дж.Уэйла [10] показали, что кристаллизация фенокристов плагиоклаза в андезито-базальтах происходила при температуре 1213-1228 °С при "сухих" условиях и 1166-1071 °С - при давлении воды 0,5 Кбар. Расчеты по двупироксеновому геотермометру Д.Линдсли [11] показали, что температуры кристаллизации пироксенов в андезито-базальтах составляют 1102-1115 °С.

Андезиты - породы черного или темносерого цвета с редкопорфировой или афировой струтурой и массивной, пористой или пузырчатой текстурой. Основным минералом вкрапленников является плагиоклаз, менее распространены клино- и ортопироксен, в некоторых разностях - оливин.

Плагиоклаз образует чаще мелкие (0,5-1 мм), реже более крупные (до 5 мм) таблитчатые, удлиненно-таблитчатые, шестоватые кристаллы. По составу относительно крупные кристаллы относятся к лабрадору (52-59 An). Некоторые из них обнаруживают прямую зональность, ядра их состоят из лабрадора, а краевые зоны сложены более кислым лабрадором или андезином (44-46 An). Более мелкие кристаллы по составу обычно близки к краевым зонам крупных фенокристов и представлены андезином. Кристаллы плагиоклаза нередко содержат пойкилитовые включения вулканического стекла, зерна клинопироксена, иголочки апатита, рудный минерал. В андезитах некоторых потоков наблюдаются гломеропорфировые скопления плагиоклаза с клино- и ортопироксенами.

Клинопироксен иногда являются вторым по распространенности после плагиоклаза минералом в породе. Он образует мелкие (до 0,5 мм) таблитчатые кристаллы, обнаруживающие под микроскопом отчетливое двойникование. В других случаях отмечаются только единичные длиннопризматические или игольчатые кристаллы клинопироксена с видимым под микроскопом двойникованием или с пятнистым погасанием. По составу минерал отвечает авгиту.

Ортопироксен присутствует в андезитах в незначительном количестве в виде мелких слабо зональных вкрапленников шестоватой, таблитчатой и игольчатой формы. По составу относится к бронзиту. Под микроскопом, также как у клинопироксена, у некоторых вкрапленников ортопироксена наблюдается пятнистое погасание.

Оливин обнаружен в андезитах современной постройки в виде мелких вкрапленников, более редких по сравнению с пироксенами. По составу классифицируется как хризолит или гиалосидерит.

Основная масса андезитов сложена вулканическим стеклом с меняющимся количеством микровыделений плагиоклаза (наиболее распространен), пироксена, оливина и рудных минералов. Структура основной массы гиалопилитовая, микропойкилитовая, участками пилотакситовая.

Согласно расчетам, по методике А.Куно и Дж.Уэйла, по температурам кристаллизации в андезитах выделяется две группы вкрапленников плагиоклазов. К первой из них относятся вкрапленники лабрадора с $T_{кр}$ от 1220-1250 °С ("сухая" система), до 1150-1190 °С (при давлении воды 0,5 кбар). Вторую группу образуют микрофенокристы андезина с $T_{кр}$ от 1130-1160°С("сухая" система) до 1070-1090°С (при$Рн_2о$=0.5 Кбар) Расчеты по двупироксеновому геотермометру, проведенные с помощью компьютерной программы QUILF [1], показали, что кристаллизация пироксенов происходила

от 960 до 1120 °С. Температура гомогенизации двухфазовых расплавных включений в мелких вкрапленниках плагиоклаза (видимо, андезин) в андезитах современной постройки составляет 950 °С, а в более крупных вкрапленниках (видимо, лабрадор) достигает 1180 °С. Для двухфазовых включений во вкрапленниках андезитов древней постройки определены колебания темиператур гомогенизации в пределах 1080-1100 °С.

Дациты - черные или темно-серые стекловатые породы, иногда со столбчатой отдельностью. Текстура пород обычно массивная, структура редкопорфировая. Во вкрапленниках встречаются плагиоклаз, ортопироксен и клинопироксен.

Плагиоклаз образует единичные кристаллики шестоватого и таблитчатого габитуса, а также угловатые оскольчатые выделения. По составу он относится к андезину. Центральные части зональных кристаллов обычно представлены более основными его разностями (30-38 % An) по сравнению с периферическими (30-34 % An). Вкрапленники по краям резорбированы под воздействием вулканического стекла основной массы. Некоторые из них содержат включения этого стекла, а также рудных минералов и апатита. Нередко плагиоклаз совместно с орто- и клинопироксеном образует гломеропорфировые обособления.

Ортопироксен представлен мелкими кристалликами шестоватой формы и классифицируется по составу как бронзит (Wo2.7-3%, Fs24-26%, En73-76%). Отдельные кристаллики содержат включения рудного вещества.

Клинопироксен чаще относится к числу мало распространенных минералов и встречается в виде мелких таблитчатых кристалликов, отвечающих по составу авгиту(Wo42-44%, Fs12-14, En40-43%).Основная масса дацитов состоит из серого силикатного стекла, в котором погружены микролиты плагиоклаза, реже ортопироксена, и выделения рудных минералов.

Согласно плагиоклазовому геотермометру А.Кудо и Дж.Уэйла кристаллизация вкрапленников плагиоклаза в дацитах происходила в температурном интервале 1130-1180 °С при "сухих" условиях и 1070-1130 °С - при давлении воды 0,5 кбар.

Особенности расплавных включений в плагиоклазах пород

Расплавные включения обнаруживаются, главным образом, в плагиоклазах, вкрапленники которых широко распространены во всех типах пород. Поэтому, плагиоклазы и содержащиеся в них включения явились основными объектами исследований.

В плагиоклазе базальтов расплавные включения встречаются только в некоторых врапленниках, а в других они не обнаружены. Наиболее распространенными являются минеральные включения, представленные апатитом и пироксеном (?), а также комбинированные включения, в составе которых в разных объемных соотношениях содержатся силикатное стекло, газовый пузырек и один или несколько кристалликов минералов, среди которых в разных вакуолях определены апатит, пироксен, магнетит.

Менее распространены типичные расплавные двухфазовые включения, которые подразделяются на две группы. К первой из них относятся включения, обычно приуроченные к центральным частям вкрапленников и состоящие из прозрачного силикатного стекла, одного или нескольких газовых пузырьков, занимающих до 15-20 % объема вакуолей. В некоторых вкрапленниках устанавливаются микроскопические обособления (рои), состоящие из мельчайших включений, в каждом из кото-

рых при увеличении 800-1000 раз удается различить микролиты неизвестного минерала и флюидную фазу между ними.

В отмеченных выше сравнительно крупных включениях обращает на себя внимание концентрически-зональное строение газовых пузырьков, состоящих из узких зонок, окруженных по периферии темным ободком, занимающим до 30 % общего объема газа. Газово-хроматографическим анализом плагиоклазов (здесь и далее нагревание до 1100 °С, аналитик Н.П.Коновалова) в составе газов установлено преобладание паров воды (более 90 %), высокое содерджание CO по сравнению с CO_2, небольшие концентрации водорода, отсутствие азота и CH_4 (табл. 3).

Включения второй группы, приуроченные чаще к периферическим частям кристаллов плагиоклаза, состоят из бурого стекла и одного или нескольких газовых пузырьков, занимающих до 25 % объема вакуолей. В некоторых препаратах удалось установить, что эти включения являются более поздними по времени образования по сравнению с включениями первой группы.

В плагиоклазах андезито-базальтов, также как и в плагиоклазах базальтов, относительно широким распространением пользуются комбинированные включения, состоящие из силикатного стекла, флюидной фазы, апатита, изредка рудного минерала, состоящих в различных объемных соотношениях. Встречены также редкие включения, в составе которых содержатся бурое и прозрачное силикатное стекло, минеральные фазы и небольшой газовый пузырек на периферии вакуоли.

Двухфазовые расплавные включения в центральных зонах вкрапленников представляют собой удлиненно-овальные или прямоугольные вакуоли, состоящие из прозрачного силикатного стекла и газового пузырька, занимающего от 10 до 20 % их объема. Размер включений колеблется от нескольких мкм до десятков мкм. Кроме того, встречается и другой тип вакуолей прямоугольной формы, 80 % объема которых занимает флюидная фаза, а по периферии располагается прозрачное силикатное стекло.

Двухфазовые расплавные включения, идентичные по форме и размерам, распространены в периферических зонах вкрапленников плагиоклаза, но в отличие от центральных частей, они сложены бурым стеклом, а газовый пузырек занимает до 30 % объема вакуолей. Бурое стекло окаймляет и крупные включения, содержащие в своем составе до 80 % флюидной фазы. Обнаружено, что в краевых зонах некоторые из них, размером десятки и сотни мкм, приурочены к микротрещинам в кристаллах.

Газово-хроматографические анализы плагиоклазов показали, что в составе флюидной фазы включений преобладают пары воды (более 95 %), мало CO_2 (обычно менее 1 %), более высокое содержание CO (чаще выше 2 %) и водорода (1-2 %), и обычно не обнаруживается азот и CH_4 (табл. 3).

В плагиоклазах андезитов установлены расплавные двухфазовые, комбинированные и минеральные включения. Двухфазовые включения обычны для ядерных частей вкрапленников. Они характеризуются овально-удлиненной, реже линзовидной формой и состоят из прозрачного силикатного стекла и газового пузырька, занимающего около 10 % объема вакуоли. Размеры включений колеблются от нескольких мкм до 20-30 мм. Во внешних зонах вкрпаленников, помимо двухфазовых, более широко распространены комбинированные включения, весьма разнообразные по фазовому составу. Они представлены содержащимися в разных объемах прозрачным и бурым силикатным стеклом, минеральными обособлениями, одним или несколькими газовыми пузырьками. В качестве минеральных обособлений чаще всего присутствует апатит, реже - рудные минералы. Газовые пузырьки имеют такое же зональное строение, как отмечалось выше для включений в плагиоклазах базальтов.

Совместно с комбинированными в периферических зонах вкрапленников встречаются однофазовые включения, сложенные только силикатным стеклом, а также минеральные включения, представленные, в основном, апатитом.

Видимо, более поздними являются расплавные включения, приуроченные к залеченным трещинкам в кристаллах плагиоклаза. Эти включения характеризуются резкими колебаниями в содержании газовой фазы (от 10 до 90 % объема вакуолей) и иногда присутствием, кроме основного крупного газового пузырька, многочисленных мелких газовых пузырьков по периферии вакуоли на ее границе с минералом-хозяином.

Газово-хроматографический анализ показал (табл. 3), что по составу летучих компонентов включения в плагиоклазах заметно отличаются от плагиоклазов базальтов и андезито-базальтов по меньшему содержанию паров воды и более высоким концентрациям водорода, CO и CO_2.

Вкрапленники плагиоклаза в дацитах также содержат три типа включений, как и рассмотренные выше плагиоклазы из андезитов. Двухфазовые расплавные включения обычно располагаются по зонам роста кристаллов, причем, они более обильны в периферических зонах вкрпаленников. Включения обычно прямоугольные или квадратные по форме и имеют размеры от нескольких мкм до первых десятков мкм. Они состоят из прозрачного силикатного стекла и газовых пузырьков зонального строения, занимающих 30-50 % объема вакуолей. В некоторых, хотя и редких, включениях обнаружена третья фаза в виде выделений кубической формы не определенного пока минерала. В периферических частях вкрапленников плагиоклаза встречены, приуроченные иногда к залеченным трещинкам, более крупные, неправильные по форме, включения, состоящие из коричневатого или бурого силикатного стекла и зонального газового пузырка, занимающего от 10 до 40 % объема вакуолей.

Комбинированные включения располагаются по всей площади вкрапленников, имеют размеры от десятков до сотен мкм и обычно угловатые ограничения. В их составе в различных объемных соотношениях определены силикатное стекло, апатит, рудный минерал и газовый пузырек.

Минеральные включения представлены апатитом, пиросеном (?), рудным веществом.

По составу летучих компонентов (табл. 3) включения в плагиоклазах дацитов отличаются высоким содержанием паров воды (более 96 %) при весьма низкой концентрации CO_2 (десятые доли %).

Состав силикатных стекол расплавных включений и основной массы пород

Результаты анализов силикатных стекол расплавных включений в плагиоклазах и единичных определений в оливине и пироксене приведены в табл. 1, а силикатных стекол основной массы пород - в табл. 2. Как видно из результатов анализов силикатные стекла как расплавных включений, так и основной массы пород, существенно отличаются по составу от минералов, содержащих включения, и от валового состава пород. При этом, некоторые компоненты содержатся в силикатных стеклах в более высоких, другие - в более низких концентрациях по сравнению с минералами и породами. Обращает на себя внимание высокое содержани SiO_2 в силикатных стеклах всех проанализированных образцов. По этому показателю близки между собой силикатные стекла расплавных включений в плагиоклазах базальтов и андезито-ба-

зальтов, содержание SiO_2 в которых колеблется в пределах 61-63 % (в плагиоклазах 51,8-55,46 %), и только в одном включении в андезито-базальте превышает 67 %.

Андезиты по содержанию SiO_2 во включениях в плагиоклазах отчетливо подразделяются на две группы: включения в плагиоклазах пород современной постройки содержат этот компонент в пределах 57-58 % (в плагиоклазе около 55 %), а во включениях из андезитов древней постройки его содержание составляет 67-71 % (в плагиоклазе около 58 %). Примерно такие же особенности, как отмеченные выше, характерны для содержания SiO_2 в силиткатных стеклах основной массы базальтов, андезито-базальтов и двух групп андезитов (табл. 2).

Силикатные стекла включений в плагиоклазах дацитов и основной массы этих пород содержат от 70 до 76 % SiO_2, чем заметно отличаются от стекол более основных пород. В стекле включения в оливине из андезито-базальтов обнаружено 57,45 % SiO_2 (в минерале около 36 %), а во включении в гиперстене из андезита древней постройки - 70 % SiO_2 (в минерале - 54 %).

Кроме SiO_2 для силикатных стекол всех изученных включений в плагиоклазах характерны более высокие (для некоторых компонентов во много раз) (табл. 1), чем в минерале-хозяине, содержания TiO_2, FeO, MgO и K_2O, но более низкие концентрации Al_2O_3, CaO и Na_2O. Надо отметить, что как показали опыты по изучению силикатного стекла с известным содержанием натрия, часть его (до 65 %) может теряться в процессе микрозондового анализа. За счет этих потерь и испарения паров воды и других летучих веществ при анализе сумма компонентов для всех исследованных стекол оказалась меньше 100 %, при дефиците чаще всего 2-3 %, иногда - до 6 %.

Стекла включений в оливине и пироксене отличаются по своему составу от стекол в плагиоклазах. В них определены более высокие концентрации, чем в минералах, TiO_2, Al_2O_3, Na_2O, K_2O, но значительно более низкие (или даже отсутствие) MgO и FeO. Во включении в оливине отмечено высокое содержание CaO (более 6 %).

Силикатные стекла основной массы пород по содержанию отмеченных выше компонентов имеют некоторые особенности, отличающие их от стекол расплавных включений. В стеклах основной массы всех пород Al_2O_3, CaO и MgO обнаружены в значительно меньших концентрациях, чем в валовом составе пород. Особенно малое количество CaO и MgO свойственно стеклу основной массы андезитов древней постройки и дацитов. Заметно выше, чем в породах, содержание TiO_2 и FeO в стекле основной массы базальтов, андезито-базальтов и андезитов современной постройки, но в стекле андезитов древней постройки и дацитов эти компоненты содержатся в значительно меньших количествах, чем в валовом составе пород (табл. 2). Содержание Na_2O в большинстве проанализированных образцов ниже, и в редких случаях выше, чем в валовом составе пород. Постоянно отмечаются более высокие концентрации (в некоторых образцах в два раза) K_2O в стеклах основной массы пород.

Обсуждение результатов исследований

В настоящее время многие исследователи считают, что расплавные включения образуются за счет захвата растущими гранями кристаллов капелек исходных расплавов, а следовательно, составы последних и силикатных стекол включений идентичны. Однако наши исследования по изучению включений в минералах пород вулкана Горелый не подтверждают этих выводов. Как видно из материалов табл. 1, силикатные стекла включений существенно отличаются как от состава заключающих

Таблица 1

Химический состав (мас. %) минералов и содержащихся в них стекол расплавных включений

Минерал	Содержание окислов, масс %									
	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	MnO	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Сумма
Вкрапленник плагиоклаза (Pl_{57}) в базальте современной постройки	51,80	0,07	28,16	0,00	0,49	0,12	11,80	4,54	0,34	97,32
Силикатное стекло включения	63,52	1,64	13,46	0,00	5,92	2,87	3,94	2,35	4,52	98,22
То же	62,71	1,50	14,06	0,00	6,51	1,89	2,93	2,93	2,97	97,62
Вкрапленник плагиоклаза (Pl_{51}) в андезито–базальте современной постройки	55,46	0,06	27,36	0,03	0,76	0,08	10,12	5,15	0,49	99,73
Силикатное стекло включения	67,18	1,05	10,89	0,18	9,34	2,10	2,51	1,07	3,67	98,00
То же	62,65	0,92	12,34	0,17	8,22	2,76	4,21	3,25	3,88	98,48
Вкрапленник плагиоклаза (Pl_{50}) в андезито–базальте современной постройки	54,36	0,01	25,97	0,00	0,78	0,00	10,60	5,37	0,61	97,71
Силикатное стекло включения	62,71	3,12	11,73	0,21	10,62	0,41	4,02	1,46	4,15	98,43
То же	61,75	2,70	10,15	0,21	12,55	0,42	3,64	1,41	3,94	96,78
Вкрапленник оливина в андезито–базальте современной постройки	35,88	0,00	0,001	0,30	30,64	32,7	0,18	0,00	0,03	100,82
Силикатное стекло включения	57,43	1,87	4,10	0,00	8,20	81,60	6,10	1,53	3,58	94,41
Вкрапленник плагиоклаза (Pl_{55}) в андезито–базальте современной постройки	52,18	0,06	29,41	0,00	0,641	2,13	11,65	4,98	0,40	99,47
Силикатное стекло включения	59,57	1,51	9,51	0,00	3,34	4,31	5,79	1,20	4,04	99,29
Вкрапленник плагиоклаза (Pl_{45}) в андезите древней постройки	58,20	0,13	25,82	0,00	0,52	0,05	9,36	5,69	0,47	100,26
Силикатное стекло включения	66,98	0,98	9,40	0,11	2,88	0,70	0,71	0,33	4,14	97,33

Таблица 1 (окончание)

Минерал	Содержание окислов, масс %									
	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	MnO	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Сумма
Вкрапленник плагиоклаза (Pl_{40}) в андезите древней постройки	58.14	0.01	24.10	0.00	0.36	0.02	8.09	7.46	0.56	98.73
Силикатное стекло включения	71.20	0.76	10.61	0.00	2.68	0.58	0.65	1.08	4.50	97.07
Вкрапленник плагиоклаза (Pl_{50}) в андезите современной постройки	54,71	0,06	25,77	0,00	0,65	0,09	10,48	5,41	0,53	97,22
Силикатное стекло включения	58,71	1,60	13,61	0,00	7,10	1,91	4,25	1,49	3,92	97,59
То же	57,06	1,92	13,27	0,00	8,51	2,49	4,20	1,64	3,92	97,02
Тоже	57,67	1,84	13,08	0,00	8,42	2,41	4,45	2,31	4,01	94,19
Вкрапленник ортопироксена в андезите древней постройки	54,01	0,36	1,26	0,74	17,80	24,20	2,13	0,10	0,00	100,61
Силикатное стекло включения	70,00	0,66	16,82	0,03	1,07	0,00	0,50	3,72	6,53	99,41
Вкрапленник плагиоклаза (Pl_{35}) в даците древней постройки	59,48	0,01	25,10	0,00	0,36	0,08	7,65	7,50	0,49	100,65
Силикатное стекло включения	64,68	0,43	0,07	0,00	0,82	0,37	0,54	0,78	3,82	90,31
Тоже	73,21	0,43	10,97	0,00	4,80	3,44	1,75	0,43	1,28	96,30
То же	70,72	3,03	14,22	0,00	2,69	0,44	1,48	0,39	4,09	98,08
Вкрапленник плагиоклаза (Pl_{35}) в даците посткальдерного периода	57,92	0,03	24,06	0,00	0,40	0,03	7,44	7,40	0,44	97,73
Силикатное стекло включения	74,22	0,90	12,51	0,00	2,91	0,80	0,63	0,37	2,57	94,73
То же	76,03	0,53	12,74	0,00	1,68	0,05	0,68	1,20	3,51	96,43

Таблица 2

Химический состав (мас. %) изученных пород и их стекол основной массы

Порода	Содержание компонентов, масс. %													
	SiO_2	TiO_2	$A1_2O_3$	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	H_2O	п.п.п.	Сумма
Андезито–базальт современной постройки	54,46	1,19	17,71	1,44	5,46	0,15	5,44	7,30	3,41	1,50	0,57	0,37	0,61	99,61
Стекло основной массы породы	59,41	2,48	10,46	–	13,22	0,29	1,88	4,35	1,45	3,39	–	–	–	97,43
Тоже	58,57	2,62	13,75	–	10,25	0,23	1,44	4,62	3,54	3,71	–	–	–	98,73
Андезито–базальт современной постройки	54,20	1,08	16,50	2,62	5,87	0,16	5,23	7,55	3,66	1,87	0,44	–	0,56	99,73
Стекло основной массы породы	63,82	2,29	13,53	–	8,14	0,01	1,22	3,60	3,17	3,60	–	–	–	99,38
Тоже	63,52	2,79	12,93	–	7,57	0,01	1,00	3,21	1,88	3,43	–	–	–	96,26
Тоже	61,39	2,39	13,62	–	9,01	0,02	1,02	2,39	3,95	4,26	–	–	–	98,03
Андезито–базальт современной постройки	54,82	1,08	16,29	3,20	5,21	0,15	4,82	7,20	3,60	2,10	0,40	–	0,63	99,50
Стекло основной массы породы	58,92	1,91	13,77	–	9,92	0,00	2,76	5,36	2,07	3,76	–	–	–	98,48
Тоже	58,99	1,95	13,79	–	9,47	0,00	2,64	5,23	1,84	3,84	–	–	–	98,24
Андезит современной постройки	57,57	1,31	16,43	3,54	5,06	0,14	2,87	6,39	3,41	2,40	0,52	–	–	99,84
Стекло основной массы породы	56,86	1,89	11,56	–	9,02	0,00	2,68	5,22	1,67	3,17	–	–	–	92,07
Андезит современной постройки	56,51	1,36	16,05	3,03	5,81	0,15	3,00	6,18	3,65	2,56	0,63	0,08	0,56	99,57
Стекло основной массы породы	63,75	1,60	14,04	–	8,62	0,00	1,60	3,92	1,78	5,28	–	–	–	100,60

Таблица 2 (окончание)

Порода	Содержание компонентов, масс. %													
	SiO_2	TiO_2	$A1_2O_3$	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	H_2O	п.п.п.	Сумма
Андезит современной постройки	56,87	1,34	16,57	1,40	6,49	0,16	3,43	7,41	3,49	2,46	0,60	–	–	100,32
Стекло основной массы пород	60,89	1,54	13,87	–	8,45	0,00	1,45	3,81	2,57	5,05	–	–	–	97,71
Андезит древней постройки	61,88	0,97	16,80	1,37	3,69	0,14	1,92	4,10	4,42	2,63	0,41	0,16	0,67	99,84
Стекло основной массы породы	74,15	0,47	13,17	–	1,49	0,00	0,02	0,72	2,84	5,92	–	–	–	98,79
Тоже	74,86	0,35	10,66	–	1,12	0,00	0,00	0,10	2,02	6,28	—	–	–	95,20
Андезит древней постройки	62,58	0,86	16,53	2,74	2,55	0,12	1,72	4,96	4,52	2,31	0,26	0,07	0,57	99,77
Стекло основной массы породы	67,62	0,01	20,13	–	0,90	0,00	0,04	3,04	2,89	5,21	–	–	–	99,84
Тоже	70,33	0,63	14,71	–	1,49	0,00	0,14	1,46	2,83	4,59	–	–	–	96,15
Дацит	67,44	0,70	16,23	2,33	1,05	0,15	0,67	1,87	5,42	3,31	0,12	0,08	0,23	99,60
Стекло основной массы породы	72,06	0,56	12,39	–	1,08	0,00	0,12	0,69	5,37	5,08	–	–	–	97,31
Дацит	63,88	0,76	16,45	1,90	2,56	0,11	1,44	4,78	4,70	2,61	0,23	0,09	0,37	99,88
Стекло основной массы породы	72,36	0,59	14,00	–	0,72	0,12	0,00	1,16	3,59	3,98	–	–	–	96,40

Таблица 3

Состав газовой фазы (об. %) из плагиоклазов магматогенных пород вулкана Горелого

	Базальт			Андезито–базальт		
N_2	0,00	0,21	0,01	0,04	0,00	0,00
CO	6,25	4,23	2,04	2,11	1,79	2,85
CH_4	0,03	0,00	0,06	0,04	0,00	0,06
CO_2	1,17	0,50	0,53	0,75	1,24	0,65
H_2O	90,303	92,88	95,54	95,36	96,03	95,38
ΣV $см^3/кг$	1773,54	1969,25	1869,3	3527,12	3610,0	2619,54

	Андезит			Дацит		
N_2	0,00	0,11	1,63	0,01	0,03	0,19
CO	14,82	14,35	26,10	2,04	2,37	4,55
CH_4	0,02	0,00	0,24	0,00	0,00	0,27
CO_2	0,41	5,22	5,53	0,00	0,30	0,14
H_2O	83,74	73,31	56,70	97,04	96,27	97,76
ΣV $см^3/кг$	3428,8	282,57	930,78	4169,02	2318,75	1118,76

Примечание. Анализ выполнен на газовом хроматографе ЛХМ–8 Д. Аналитик Коновалова Н.П., ДВГИ ДВО РАН

их минералов, так и от валового состава пород. Отчетливо видно, что стекла включений в плагиоклазах всех пород характеризуются низким по сравнению с минералом-хозяином содржанием тех компонентов, из которых строится кристалл (Al_2O_3, CaO, Na_2O), и обогащением компонентами, не участвующими в строении кристаллов (TiO_2, FeO, MgO, K_2O). В силикатных стеклах включений в оливине и пироксене, в составе которых отсутствуют Al_2O_3 или CaO (в оливине), обнаружены высокие концентрации этих компонентов, но низкие содержания или отсутствие FeO и MgO. Только для SiO_2 отмечается более высокое содержание во всех включениях по сравнению с минералами-хозяевами и валовым составом пород. Эти данные позволяют заключить, что по мере роста кристаллов-вкрапленников магматический расплав обедняется теми компонентами, из которых формируются кристаллы, и обогащается другими компонентами, как бы отталкиваемыми растущими крис-

талламии накапливающимися перед фронтом кристаллизации. Этот тип расплавов и консервируется на гранях кристаллов в виде минеральных, комбинированных и двухфазовых расплавных включений. Таким образом, состав стекол расплавных включений отражает не истинный состав исходных расплавов, а только его "остаточную" часть после формирования кристаллов, т.е. силикатные стекла расплавных включений отражают состав примесных элементов, накапливающихся в зоне минералообразования. При этом, не все примесные элементы концентрируются в силикатных стеклах включений. Часть из них, например, фосфор, входит в состав апатита минеральных и комбинированных включений, обычно наиболее распространенных по количеству в плагиоклазах. В "остаточных" расплавах накапливаются и летучие компоненты, локализованные в виде газовых пузырьков во включениях. По общему объему этих пузырьков можно качественно судить о степени флюидонасыщенности расплавов. В частности, по особенностям комбинированных и двухфазовых поздних включений можно предполагать о накоплении этих соединений к концу процесса кристаллизации вкрапленников.

"Остаточный" характер состава силикатных стекол расплавных включений довольно отчетливо прослеживается по содержанию в них SiO_2. Так расплавные стекла проанализированных включений в плагиоклазах базальтов современной постройки отличаются заметно более высоким содержанием по сравнению со стеклами включений в плагиоклазах андезитов той же постройки. Если предполагать, что во включениях консервируются исходные расплавы, то образование базальтов нужно относить за счет более кислых расплавов по сравнению с андезитами, что явно невероятно. Почти идентичны по содержанию SiO_2 стекла большинства изученных включений в плагиоклазах базальтов и андезито-базальтов при заметной разнице в составе плагиоклазов-вкрапленников и самих пород. В тоже время, наблюдаются значительные различия по содержанию SiO_2 в стеклах включений в плагиоклазах андезитов древней и современной построек. Для более кислых древних андезитов с более кислыми плагиоклазами характерны и более высокие содержания SiO_2 в стеклах включений, заметно превосходящие концентрацию этого соединения в плагиоклазах и валовом составе пород. В современных же андезитах содержание SiO_2 в стеклах включений относительно низкое и почти не отличается от валового состава пород. В плагиоклазах древних андезитов встречены включения, в силикатном стекле которых определено более 71 % SiO_2. Такие и более высокие содержания SiO_2 характерны для включений в плагиоклазах дацитов и этим дациты резко отличаются от всех изученных пород вулкана.

Необходимо подчеркнуть и некоторые особенности по соотношению содержаний других элементов в стеклах включений и в валовом составе пород. По сравнению с последним в стекле включений всегда обнаруживаются более высокие концентрации компонентов, не участвующих в строении вкрапленников, например, K_2O, и более низкое содержание минералообразующих соединений вкрапленников, например, MgO и CaO. Содержание FeO и TiO_2 во включениях в плагиоклазах разных пород колеблется в заметных пределах и, скорее всего, находится в обратной зависимости от количества в каждом образце вкрапленников рудных и других, содержащих эти окислы, минералов.

Кристаллизация вкрапленников в породах происходила в магматическом очаге, который по данным геофизиков [7] в настоящее время располагается на глубине 2-х км от поверхности. Начинается она с образования ядерных частей кристаллов, представленных относительно основными плагиоклазами. По мере изменения термодинамических параметров, связанных, возможно, с продвижением расплавов к

поверхности, на ядерных частях кристаллов нарастают разной ширины каймы более кислых плагиоклазов. Таким образом образуются зональные кристаллы плагиоклазов, содержащие две генерации расплавных включений - раннюю и более позднюю, различающихся по форме, размерам и фазовому составу. При этом, поздние включения во вкрапленниках основных плагиоклазов или в их ядерных зонах нередко приурочены к залеченным трещинкам и могут быть приняты за вторичные. Однако они отражают продолжающийся процесс роста кристаллов и для зон кислых плагиоклазов относятся к явно первичным.

Стекло основной массы вулканических пород образуется после кристаллизации на глубине вкрапленников уже после излияния расплавов на поверхность земли или близко от нее. Поэтому, силикатное стекло основной массы пород так же как и стекла включений можно отнести к "остаточным" образованиям и они имеют много общих особенностей в своем составе Так стекла основной массы андезито-базальтов в большинстве проанализированных образцов имеют более высокое содержание SiO_2 по сравнению с андезитами той же современной постройки. Стекла основной массы андезитов древней постройки мало отличаются по составу от стекол основной массы дацитов. В стекле основной массы всех пород относительно много K_2O, но заметно меньше, чем в валовом составе таких компонентов как Al_2O_3, CaO, MgO, участвующих в строении вкрапленников. Содержание FeO и TiO_2 в стеклах основной массы пород не постоянно, но в андезито-базальтах и андезитах современной постройки оно выше, чем в валовом составе пород, а в андезитах древней постройки и дацитах эти соотношения обратные. Таким образом, определение состава стекол основной массы, также как и стекол включений, недостаточно для суждения о составе исходных расплавов. Состав пород во многом определяется составом и количеством минералов-вкрапленников и минеральных выделений в стекле основной массы. Однако, изучение стекол расплавных включений и основной массы дает возможность проследить изменения состава расплавов на разных этапах кристаллизации пород.

Заключение

В минералах пород вулкана Горелый обнаружены комбинированные, минеральные и двухфазовые расплавные включения, относящиеся к двум возрастным группам, различающиеся по форме, размерам и фазовому составу. Формирование двух групп включений связано с изменением физико-химических параметров в процессе роста вкрапленников, приводящим к проявлению их зонального строения.

Изучение состава стекол расплавных включений в минералах позволило сделать заключение, что в процессе роста врапленников происходит обеднение исходного расплава теми компонентами, за счет которых формируются кристаллы и наоборот, обогащение соединениями, не входящими в состав кристаллов. Эти, "примесные" соединения и консервируются на гранях растущего кристалла в виде микровключений. Силикатные стекла этих включений отражают в основном, подобный тип"остаточных" расплавов и поэтому не могут дать полного представления о составе исходного расплава.

Силикатные стекла основной массы вулканитов также относится к "осаточным" образованиям и по содержанию большинства элементов близко к составу силикатных стекол включений, но отличается от валового состава пород и, следовательно, отвечают только составу поздней части исходных расплавов.

Список итературы

1. *Авченко О.В.* Компьютерная программа QUILF для петрологов // Тихоокеан. геология. 1996, № 2. С. 150-153.
2. Геологическое строение зон активного кайнозойского вулканизма / Под. ред. В.С.Шеймовича, М.Г.Патока. М.: Недра. 1989. 204 с.
3. *Кирсанов И.Т.* Вулкан Горелый, его геологическое строение, последние извержения и состав продуктов // Вулканическая деятельность, ее механизм, связь с геодинамикой, прогноз извержений и землетрясений. Петропавловск-Камчатский. 1985. С. 32-33.
4. *Кирсанов И.Т., Мелекесцев И.В.* Вулкан Горелый // Действующие вулканы Камчатки. М.: Наука. 1991. Т. 2. С. 294-317.
5. *Мартынов Ю.А., Чащин А.А.* Породообразующие минералы основных эффузивов Мутновского геотермального района // Новые данные по петрологии магматических и метаморфических пород Камчатки. Владивосток: ДВО РАН СССР. 1989. С. 112-123.
6. *Мартынов Ю.А., Перепелов А.Б., Чащин А.А.* Геохимическая типизация базальтоидов Мутновского вулканического поля (Южная Камчатка) // Тихоокеан. геология. 1995, № 5. С. 72-83.
7. *Селянгин О.Б., Пономарева В.В.* Строение и развитие Гореловского вулканического центра, Южная Камчатка // Вулканология и сейсмология. 1999, № 2. С. 3-23.
8. *Чащин А.А.* Игнимбриты вулкана Горелого (Южная Камчатка): состав, условия формирования // Тр. ДВГТУ. 1991. Вып. 121, серия 4 (горно-геологическая). С. 142-148.
9. *Шеймович В.С.* Игнимбриты Камчатки. М.: Недра. 1979. 179 с.
10. *Kudo A.M., Weill D.F.* An igneous plagioclase thermometer // Contribs. Mineral. and Petrol. 1970, Vol. 25, № 1. P. 52-65.
11. *Lindsley D.H.* Pyroxene thermometry // Amer. Miner. 1983, Vol. 68, № 5-6. P. 477-493.

Дальневосточный геологический институт
ДВО РАН, г. Владивосток

УДК 548.4

РУДНЫЕ И РЕДКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В РУДООБРАЗУЮЩИХ (Sn, W) ФЛЮИДАХ

Т.М. Сущевская, Н.И. Присягина, Н.П. Старшинова, С.С. Матвеева

Определение уровней концентраций редких и рудных элементов в минералообразующих флюидах Sn, Sn–W, W месторождений, ассоциированных с гранитами, предпринято в связи с работой по физико– химическому компьютерному моделированию процесса осаждения и накопления касситерита и вольфрамита в гидротермальных системах. Исследование проводилось на материале крупных, хорошо изученных в геолого– геохимическом отношении месторождений. Это – оловорудное месторождение Солнечное в Комсомольском рудном районе (Хабаровский край), олово – вольфрамовые месторождения Иультин и Светлое (Чукотка) и вольфрамово – молибденовое месторождение Акчатау (Казахстан). Сравнительный материал получен по малопродуктивным и безрудным минерализованным зонам Комсомольского оловорудного района.

Методика анализа состава флюидных включений

Анализ состава флюидов включений в образцах кварца проводили по методике [10], что позволяет определить валовый состав раствора, отвечающий нескольким генерациям включений, обычно присутствующим в образце. В соответствии с этим получаемые данные характеризуют интервал процесса минералообразования. Для редких и рудных элементов, которые рассматриваются в нашей работе мы полагаем, что мы можем говорить лишь об уровнях их содержаний в минералообразующих растворах.

На предварительном этапе в рамках общепринятой методики было проведено дополнительное изучение оптимальных условий экстракции рудных элементов, в первую очередь Fe и Mn. Достаточно очевидно, что из–за сильного гидролиза экстракция этих элементов водой не даст достоверных результатов. Необходимые условия экстракции достигались при применении слабых растворов (0,001н и 0,01 н) соляной или винной кислот. Была также проведена серия опытов с добавлением в экстрагент хлорида лантана, который, как указывалось в работе Ботрелла и Ярдли [11] препятствует сорбции металлов на отрицательно заряженной поверхности кварца в суспензии.

Экстракция вещества включений в кварце осуществлялась как при сухом истирании пробы, так и при внесении экстрагирующего раствора. В методической части работы использовались три пробы кварца из рудных жил Иультинского месторождения и одна (2557) – из минерализованной зоны оловорудного месторождения Придорожное, (Комсомольский оловорудный район), по которым ранее был получен различными методами весь комплекс данных, характеризующих химический состав флюидов [8]. Аналитические данные (табл. 1) позволили сделать следующие заключения. Для максимально более полного извлечения Fe требуется большая кислотность

Таблица 1

Сравнительные данные по условиям экстракции растворов флюидных включений в кварце

Проба	Экстрагент, подготовка пробы	Компоненты в растворе, моль/кг H_20				
		Cu	Zn	Fe	Mn	B
105	0,001 М, растерто всухую	6,7E–4	3,0E–2	2,1E–3	5,8E–3	1,6E–2
105	0,001 М, растерто в HCl	1,6E–3	1,7E–2	6,7E–3	6,8E–3	4,7E–2
105	0,01 М HCl, растерто всухую	2,7E–4	1,4E–3	2,5E–2	6,8E–3	1,0E–1
105	0,01М винная кислота, растерто всухую	<1,0E–4	1,4E–3	3,2E–2	6,1E–3	2,3E–2
105	0,01 HCl+0,2 мг $LaCl_3$	–"–	2,1E–3	2,6E–2	5,9E–3	6,4E–2
121	0,001 М HCl, растерто в HCl	2,9E–3	1,8E–2	5,7E–3	5,7E–3	3,5E–1
121	0,01 М HCl, растерто всухую	<1,0E–4	2,0E–3	8,6E–3	2,9E–3	5,4E–1
121	0,01М винная кислота, растерто всухую	–" –	1,5E–3	7,8E–3	2,4E–3	2,9E–1
2011	0,01 М HCl, растерто всухую	–"–	2,3E–4	8,0E–3	4,3E–3	6,9E–2
2011	0,01 винная кислота, растерто всухую	–"–	6,0E–4	9,1E–3	4,2E–3	6,7E–3
2011	0,01 HCl +0,2 мг $LaCl_3$	–"–	9,2E–4	1,6E–2	4,9E–3	3,6E–2
2557	0,01 М HCl	2,3E–3	2,9E–2	3,6E–1	1,5E–1	7,4E–1
2557	0,01 М HCl +0,2 мг $LaCl_3$	<1,0E–4	2,9E–2	3,7E–1	1,4E–1	

Здесь и в последующих таблицах: а) 1,0 E–2 = 0,01, б) пропуск означает, что элемент не определен.

раствора по сравнению с другими металлами (Mn, Zn, Cu). Оптимальным является 0,01 н раствор соляной или винной кислот, тогда как вольфрам также хорошо извлекается 0,001 н HCl. Введение $LaCl_3$ никак не сказывается на интенсивности процесса экстракции. Близкие результаты получены при сухом и «мокром», т. е. с добавлением экстрагента, истирании. Исходя из этого, было принят вариант извлечения растворов включений посредством сухого истирания пробы и дальнейшей экстракции 0.01 н HCl.

Концентрации редких и рудных элементов во флюидах рассчитывали по результатам измерений, проведенных методом атомно–эмиссионной спектроскопии с индуктивно–связанной плазмой (АЭС–ИСП) [9,11], и данным по содержанию H_2O во включениях, полученным масс–спектральным [4] и хроматографическим методами [8].

К сожалению использованный вариант аппаратуры АЭС–ИСП анализа не позволял определять W в растворах. Определения же Sn при вскрытии и экстракции вещества включений крайне затруднены из–за гидролиза соединений олова и его соосаждения с Si. Попытки извлечения олова были предприняты нами в самых различных вариантах, однако полученные результаты были крайне нестабильными, и мы их здесь не приводим.

Результаты и их интерпретация

Установлено, что уровень концентрации всех измеренных металлов ощутимо выше в более соленых, более минерализованных флюидах (табл. 2–4), которыми в нашем случае являются минералообразующие растворы месторождения Акчатау. Это вполне закономерно, поскольку по данным исследования включений эти флюиды характеризуются очень высокими величинами солености (до 40 мас. % NaCl экв.) [1, 5]. Для остальных месторождений в табл.2, 3 мы привели наши данные по содержанию хлорида, а также для всех проб – концентрации Na и K, помогающие оценить соотношения макро– и микрокомпонентов. Из полученных данных следует, что имеется прямая корреляция содержания рассматриваемой группы металлов (Fe, Mn, Cu, Zn, Pb) с соленостью раствора. Это объясняется тем обстоятельством, что с увеличением суммарной концентрации (солености) раствора возрастает и концентрация в нем хлоридов. Поскольку комплексные формы этих металлов являются преобладающими в растворах, отвечающих по анионному составу и температуре минералообразующим флюидам Sn, Sn–W месторождений, содержание металлов тем выше, чем выше доля хлоридов в растворе [12].

Для вольфрама увеличение концентрации в растворе сопряжено с увеличением

Таблица 2

Концентрация некоторых рудных и редких элементов в растворах флюидных включений в кварце продуктивной стадии оловорудного м. Солнечное и продуктивных зон Комсомольского рудного района, моль/кг H_2O

Проба	B	Na	K	Fe	Mn	Zn	Cu	Pb	Cl
м–ние Солнечное									
1206	7,2E–2	0,24	0,16	3,0E–2	1,6E–2	4,8E–3	2,5E–3	7,4E–3	0,39
2663	7,1E–2	0,34	0,09	5,0E–2	8,4E–3	2,3E–3	5,2E–3	3,2E–3	0,30
2668	5,8E–2	0,65	0,15	2,4E–2	7,5E–3	3,5E–3	3,4E–4	<4,0E–4	0,28
м–ние Придорожное									
2557a	3,9E–2	2,74	0,65	2,6E–1	1,2E–1	2,2E–2	9,4E–4	8,1E–3	
Малопродуктивные зоны минерализации									
76	7,4E–2	0,90	0,27	1,3E–1	2,1E–2	5,5E–3	1,7E–3	2,1E–3	0,80
529	5,3E–1	4,29	1,17	2,4E–1	2,8E–2	1,2E–2	9,2E–3	7,1E–3	1,04
936	2,2E–1	1,04	0,44	6,1E–2	4,4E–2	6,6E–3	1,1E–3	4,8E–3	0,50
957	6,5E–2	0,97	0,26	2,5E–2	3,6E–2	4,2E–3	2,6E–4	1,6E–2	0,27

Таблица 3

Концентрация рудных и некоторых основных компонентов в растворах включений в кварце дорудных образований и рудных (Sn–W) жил месторождений Иультин, Светлое, моль/кг H_2O

Проба	B	Na	K	Fe	Mn	Zn	Cu	Pb	Cl
Иультин, дорудные образования									
92		5,98	5,05	9,1E–2	2,0E–2	3,1E–3	5,7E–4	7,2E–5	0,26
398	6,1E–2	1,45	1,22	4,9E–2	5,0E–3	1,2E–3			
416		3,27		1,9E–1	1,5E–2		2,4E–4		
558	5,9E–2	1,23	0,29	9,1E–3	6,5E–3	9,8E–4			0,21
111е	<9,0E–4	0,89		6,5E–2	1,1E–2	2,2E–3	2,9E–4	<3,0E–4	0,32
Иультин, жильные образования									
103в	4,2E–2			1,6E–1	1,6E–1	1,4E–3			0,24
112б	2,8E–2	0,53	0,10	1,2E–2	1,2E–2	2,3E–3	6,9E–4		0,66
Светлое, жильные образования									
116	6,7E–2	1,65	0,36	1,8E–4	2,1E–3	1,2E–3	1,6E–3		
119	1,2E–2	0,37	0,21		1,6E–3	6,1E–4			0,18
Светлое, пострудный кварц									
134		0,16	0,13	8,9E–3	3,2E–2	3,5E–4	3,0E–3		

концентрации фтора, поскольку из данных Колонина с соавторами следует, что основной формой его нахождения в условиях, соответствующих параметрам образования вольфрамитовых руд, является комплекс WO_3F [2,3].

Медь, свинец и цинк не являются ведущими рудными элементами для изученных месторождений, только на месторождении Солнечном халькопиритовая минерализация имеет повсеместное распространение. Исходя из этого можно полагать, что установленные уровни концентраций являются как бы нижним пределом их содержания в рудообразующих растворах каждого из рассматриваемых типов. Если иметь ввиду зависимость накопления этих металлов по мере увеличения в растворе концентрации хлорида, то в соответствии с этим в маломинерализованных растворах Иультина, Светлого и Спокойного концентрации Cu,Zn,Pb значительно ниже в сравнении с растворами на Акчатау и Солнечном.

Анализ данных по отдельным месторождениям позволяет сделать некоторые выводы, хотя для каждого из месторождений их недостаточно для полной картины эволюции рудообразующих растворов. Так, данные по месторождению Солнечное и малопродуктивным зонам Комсомольского оловорудного района (табл. 2) показывают, что содержания рудных элементов в минералообразующих растворах, сформировавших минеральные комплексы различной продуктивности в пределах этого района, значимо не различаются, что приводит к необходимости предполагать различия в условиях осаждения рудных минералов. Максимальные концентрации Fe (до 0,3 М) характерны для 1 М по хлориду высокотемпературных (400–300 °С) растворов, равновесных с турмалином. Кристаллизация арсенопирит–содержащих и других мине-

Таблица 4

Концентрация некоторых рудных и редких элементов в растворах включений в кварце грейзенов и жил вольфрамовых месторождений Акчатау и Спокойное, моль/кг H_2O

Проба	B	Na	K	Fe	Mn	Zn	Cu	Pb
Акчатау, ранний кварц								
1300/2	3,2E–1	15,6	2,08	9,9E–1	1,42	1,3E–1	5,2E–3	1,5E–1
1531/3	6,5E–3	2,20	0,58	9,5E–2	0,20	2,2E–2	2,7E–3	6,8E–3
Акчатау, кварц жильный								
52/11		2,36	0,43	1,5E–1	1,6E–1	1,7E–2	1,2E–3	4,0E–3
60/5		1,29	0,31	1,8E–1	2,1E–1	3,0E–2	9,4E–3	5,8E–3
1518/5	8,7E–2	4,7	0,65	2,4E–1	3,6E–1	4,1E–2	2,9E–3	8,4E–3
1531/3	6,5E–3	2,20	0,58	9,5E–2	2,0E–1	2,2E–2	2,7E–3	6,8E–3
1701/4		1,85	0,64	2,6E–1	1,5E–2	1,2E–22	2,0E–3	2,2E–3
Спокойное, кварц жильный								
22/33	2,4E–1	0,80	0,49	3,5E–2	2,5E–3	2,9E–4	8,3E–4	7,9E–3
710/3		0,53	0,22	1,3E–2			5,0E–4	

ральных сульфидных ассоциаций происходила из растворов с концентрацией Fe в интервале 0,3– 0.01 М. Концентрация Mn примерно на порядок ниже концентрации Fe, кристаллизация вольфрамит– содержащих минеральных ассоциаций характеризуется интервалом 0,02 –0,008 М. Надо отметить, что на Солнечном вольфрамит и шеелит присутствуют в составе основной продуктивной минеральной ассоциации (кварц– турмалин– касситерит) не повсеместно, и в целом на месторождении ведущими рудными элементами являются олово и медь. Вольфрамит является одним из двух главных рудных минералов на Иультинском и Светлинском месторождениях, и главным – на Спокойнинском и Акчатауском месторождениях. В растворах, сформировавших вольфрамит– содержащие минеральные ассоциации этих месторождений соотношение Fe/Mn существенно ниже того, что характерно для рудообразующих флюидов Солнечного месторождения, приближаясь к единице (табл. 3, 4). Кристаллизация вольфрамитового оруденения происходила на Иультине, Светлом и Спокойном из умеренно минерализованных растворов, содержавших сотые– тысячные моля на литр марганца, а на Акчатау – этот интервал составлял десятые –сотые моля на литр.

Из так называемых редких элементов в нашей работе представлены данные по бору. Из минералов бора для рассматриваемых месторождений характерен практически только турмалин, причем степень его развития чрезвычайно различна. Он широко распространен на Солнечном, как в дорудных метасоматитах, так и в продуктивных и постпродуктивных минеральных ассоциациях. В соответствии с этим полученные по флюидам Солнечного данные дают представление об интервалах концентраций бора, равновесных с турмалином ряда шерл– дравит (табл. 2). Для остальных месторождений в минеральных ассоциациях, кварц из которых мы изучали, турмалин отмечен не был, хотя и был установлен в поздних кварцевых жилах на Акчатау и в измененных вмещающих породах этих месторождений. Несмотря на это в минералообразующих растворах он присутствует и его концентрация достигает десятых моля на литр.

В заключение остановимся еще на одном моменте. В работах Рыженко с соавторами показано, что формирование состава природных вод и в том числе гидротермальных рудообразующих растворов в значительной степени определяется протеканием реакций вода (флюид) –порода: как магматогенный, так и метеорный флюид на своем пути в гидротермальную рудообразующую систему проходит через взаимодействие с вмещающими породами. Методами компьютерного физико– химического моделирования получены составы возникающих при этом флюидов [6,7]. Представляет интерес сравнить полученные нами составы минералообразующих растворов с этими данными. Оказывается, что найденные уровни концентрации Fe (0.001– 0.1 М) и Mn (0.001– 0.01 М) существенно выше того, что характерно для растворов, возникающих при взаимодействии воды и водных растворов с кислыми алюмосиликатными породами при параметрах рассматриваемого процесса (T≥300°C, P> 0.5 бар) [6]. Очевидно, следует предположить, что существовали и другие источники поступления этих основных рудных элементов в гидротермальные рудообразующие системы, которые как предполагает большинство исследователей, имели магматическую природу [3].

Таким образом, на основании анализа состава экстрактов из флюидов включений в кварце гидротермальных рудных (Sn,W) месторождений, ассоциированных с гранитами, установлены уровни концентраций ряда рудных (Fe, Mn, Cu, Zn, Pb) и редких (B) элементов в рудообразующих растворах при формировании вольфрамитового и касситеритового оруденения.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ N 97–05–65318 и N 98–05–65299.

Список литературы

1. *Дорошенко Ю.П., Пизнюр А.В., Боголепов В.Г. и др.* О термобарогеохимических условиях формирования некоторых редкометальных месторождений Центрального Казахстана. В кн.: Минералогия и генетические особенности месторождений Казахстана. 1975. Алма–Ата.
2. *Колонин Г.Р., Косалс Я.А.* Физико–химические условия молибден–вольфрамового рудообразования на месторождениях кварц– грейзеновой формации //Основные параметры природных процессов эндогенного рудообразования. 1979. Новосибирск. Наука.Т. 1. С.236– 252.
3. *Коротаев М.Ю., Лаумулин Т.М., Скублов Т.Т., Колонин Г.Р. и др.* // Геолого–генетические и физико– химические основы модели грейзеновой рудной формации. 1992. Новосибирск: Наука. 320 с.
4. *Лохов К.И., Морозова И.М., Левский Л.К.* Изотопная геохимия и космохимия// 1990. М.: Наука. С.177.
5. *Павлунь Н.Н., Симкив Ж.А.* Эволюция химизма минералообразующих растворов при формировании редкометальных руд месторождения Акчатау (Центральный Казахстан). Записки Всес. минералог. об–ва, 1982, вып. 1, с. 67–74.
6. *Рыженко Б.Н., Барсуков Викт.Л., Князева С.Н. и др.* Химические характеристики (состав, pH, Eh) системы порода/ вода. 1. Система гранитоиды/ вода // Геохимия. N 5. С.436– 454.
7. *Рыженко Б.Н., Коваленко Н.И., Барсуков, Викт Л.* Модель флюида,формирующего оловоносные грейзены // Геол. рудных месторождений. 1998. Т. 40. N 2. С.

114– 123.
8. *Сущевская Т.М., Рыженко Б.Н., Князева С.Н. и др.* Окислительно–восстановительный потенциал оловоносных гидротермальных растворов//Геохимия. 1978. N 8. С.1129– 1138.
9. *Сущевская Т.М., Дюришова Я., Ерохин А.М. и др.* Исследования хиимических характеристик минералообразующей среды при образовании оруденения касситерит– кварцевого типа // Геохимия. 1995. N 6. С.809–828.
10. *Хитаров Д.Н., Сущевская Т.М.* Анализ состава жидкой фазы включений в минералах гидротермального генезиса // Методы и аппаратура для исследований включений минералообразующих сред. 1980. М.: Наука. С. 80–109.
11. *Bottrell S.H., Jardley B., Buckley F.* A modified crush– leach method for the analysis of fluid inclusion electrolytes // Bull. Miner.1988. V.111. P. 279– 290.
12. *Jugster H.P.* Minerals in hot water // American Mineralogist. 1986. V.71. P.655– 673.

ГЕОХИ им. В.И. Вернадского РАН
МГУ им. М.В. Ломоносова, геологический факультет

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СЕРЫ И КИСЛОРОДА В ЦИРКОНЕ ИЗ КИМБЕРЛИТОВОЙ ТРУБКИ МИР

Ф. И. Касимова, Ф. П. Мельников

Исследовался циркон из концентрата кимберлитовой трубки Мир. Циркон ювелирного качества в ней присутствует в виде неправильных ксеноморфных выделений размером до 15 мм, в редких случаях несущих следы кристаллографической огранки. Окраска циркона от бесцветной до бледно–розовой, светло–буровато–коричневой и золотисто–коричневой. Количественно всегда преобладают буровато–коричневые зерна, наиболее редки бесцветные. Содержание ZrO_2 составляет до 65 мас. %. Другим важным компонентом является HfO_2, концентрация которой колеблется от 0.8 до 1.6 мас. %, содержание FeO от 0.00 до 0.17 мас. %, Zr/Hf=55.33–137.14, ZrO_2/SiO_2=1.93–2.07.

В составе цирконов положение примесной серы определяется гетеровалентным изоморфизмом (1)

$$Zr^{+4}Si^{+4} \rightarrow Ca^{+2}S^{+6}$$

Известно, что изотопные составы серы и кислорода являются индикаторными метками. Это и послужило причиной первых исследований значений изотопных составов серы и кислорода цирконов из концентрата кимберлитовой трубки Мир. Исследовались разноокрашенные разновидности минерала.

Измерения изотопного состава серы и кислорода производились по методу Мак–Кинни [11] и Чупахина [10] на усовершенствованном масс–спектрометре МИ–1309 [6]. Изотопный состав серы и кислорода приводится в виде величин $\delta^{34}S$ ‰ и $\delta^{18}O$ ‰, соответственно, представляющих собой отклонение $^{34}S/^{32}S$ и $^{18}O/^{16}O$ изучаемого образца от стандарта – метеоритной серы Каньон–Дьябло с $^{34}S/^{32}S$=0.0450045 и $^{18}O/^{16}O$ средне–океанической воды (SMOW)=1.008$^{18}O/^{16}O$(NBS-1)=0.002005. Точность изотопного анализа ±0.1‰. Анализы выполнены Л. П. Носиком (табл.).

Значения изотопов серы цирконов лежат в широком интервале 0–(+6.37)‰. Что свидетельствует о процессе фракционирования серы. Значения изотопов серы разноокрашенных цирконов из трубки Мир близки и сопоставимы со значениями $\delta^{34}S$ оливина из трубки Удачная [5] ("ядро" – 1.5‰, "скорлупа" – +4.7‰, рис.) с незначительным обогащением тяжелыми изотопами.

Выявлено наличие сульфатной и сульфидной серы в структуре циркона(для окисления серы сульфидов использовался CuO, восстановления сульфата – оксид ванадия).

По данным Л. П. Гриненко и А.В. Уханова [3]для ксенолитов верхней мантии трубки Обнаженная определяется интервал значений $\delta^{34}S$ +0.4 – (+2.1)‰. Обогащение тяжелым изотопом объясняется влиянием вторичных процессов в условиях низких температур с интервалом значений $\delta^{34}S$ == +4.3 – (+23.8) ‰. Однако определены два образца [7] гранатового пироксенита и эклогита – без каких–либо следов вторичных изменений с $\delta^{34}S$ =13.5‰ и 7.5‰, соответственно.

Определенные значения изотопного состава серы цирконов сопоставимы со значениями для метеоритов и лунных пород по Хёфсу Й. [9] (рис.).

Таблица

Значения изотопного состава серы цирконов из кимберлитовой трубки Мир

№ Обр.	$\delta^{34}S$, ‰		Цвет минерала
	CuO, 800°C	V_2O_5, 1100°C	
101	+3.82	+5.45	золотисто-желтый
19.\1	+0.72	+6.06	–"–
114	+0.72	+6.37	–"–
87\2	+5.88	+6.02	золотисто-коричневый
67	0	+3.25	бледно-розовый
1а	–	+0.72	коричнево-медовый
148	–	+6.31	медовый
135	–	+4.80	медовый
82	–	+4.82	медовый

Примечание: для образца №82 определен $\delta^{18}O$=10.33 – 14.58‰.

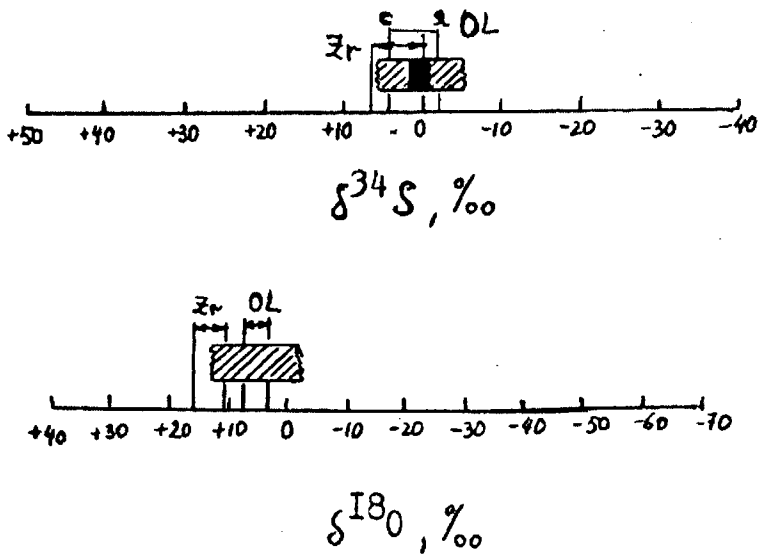


Рис. Распределение изотопов серы и кислорода в цирконах из кимберлитовой трубки Мир и оливине из трубок Удачная и Обнаженная [5, 7] (я–ядро, с–скорлупа). Заштрихована область значений для метеоритов и лунных пород по Хёфсу Й. [9]

Для образца №82 определен изотопный состав кислорода карбонатных включений. Кислород выделялся в виде CO_2 при прогреве до 900°C в вакууме при последовательном отборе через 1 час.

Первая порция кислорода со значениями $\delta^{18}O$=+10.89‰, по–видимому, представляет собой сумму вторичных и первичных включений карбонатов. Вторая порция со значениями $\delta^{18}O$=+14.58‰ связывается с выделением первичного карбоната. Третья с рэлеевским исчерпанием вещества при разложении карбонатов первичных

включений со значением $\delta^{18}O = +10.33‰$.

По Тейлору [12] циркон и оливин попадают в одну группу обогащенности кислорода исходя из кристаллохимических связей, которые оказывают влияние на относительное сродство к ^{18}O.

Однако, карбонаты по Тейлору [12] представляются более обогащенными ^{18}O.

Сравнение данных по интервалам значений показывает также заметное обогащение карбонатных включений циркона ^{18}O по сравнению с данными по оливинам. Значения ^{18}O для оливинов из перидотитов и пироксенитов из трубок Удачная и Обнаженная +2.6 – (+6.2)‰ (тр. Удачная) и +3.6 – (+5.8)‰ (тр. Обнаженная) [7].

Изотопно–кислородные характеристики карбонатных включений цирконов, однако, незначительно отрываются от интервала значений для лунных и метеоритных пород по Хёфсу Й. [9] и углистых хондритов по Фору Г. [8] (рис.).

Итак, представляется, что кристаллизация цирконов из кимберлитовой трубки Мир проходила в условиях верхней мантии. Процессы вызвавшие дифференциацию вещества верхней мантии, сопровождались изотопным фракционированием серы и кислорода.

Впервые в цирконах исследован изотопный состав серы и кислорода, который позволил утверждать их генетическую однородность, тогда как некоторыми исследователями цирконов кимберлитов [4] утверждается генетическая неоднотипность разноокрашенных цирконов. Предыдущими исследователями [2] по составу минералов включений клинопироксена, оливина, хромшпинелида в цирконе был доказан перидотитовый генезис цирконов из кимберлитовой трубки Мир. Полученные данные подтверждают сингенетичность указанных минералов–включений.

Интерес представляет также и наличие двух форм серы в составе цирконов.

Список литературы

1. *Годовиков А. А.* Минералогия. М. Недра. 1983. 642 стр.
2. *Гаранин В. К., Крот А. Н., Кудрявцева Г. П.* Сульфидные включения в минералах из кимберлитов. Ч. 1. , МГУ. 1988, 47с.
3. *Гриненко Л. Н., Уханов А. В.* Изотопный состав серы и ее содержания в ксенолитах верхней мантии из кимберлитовой трубки Обнаженная. Геохимия. 1977. №12. стр. 1872–1875.
4. *Краснобаев А. А.* Циркон как индикатор геологических процессов. М. . Наука. 1986. 145с.
5. *Минеев С. Д. Гриненко В. А.* Изотопный состав серы сульфидных включений в оливине из трубки Удачная. Всесоюзный симпозиум по геохимии . 1986. стр. 239–240.
6. *Носик Л. П.* Изотопные методы при изучения минералообразования. М. Наука., 1986. 215 стр.
7. *Уханов А.В., Рябчиков И. Д., Харькив А.Д.* Литосферная мантия Якутской кимберлитовой провинции . М. Наука . 1988. 270стр.
8. *Фор Г.* Основы изотопной геологии. М. Мир. 1989. 15стр.
9. *Хефс Й.* Геохимия стабильных изотопов. М. Мир. 1983. 156 стр.
10. *Чупахин М. С.* Разработка прецизионных методов измерения изотопных отношений легких элементов на масс–спектрометре МС–2М:Автореф. дис. канд. техн. наук. М. :ГЕОХИ АН СССР. 1958. 24с.
11. *Mc Kinney C. F., Mc Grea J. M., Epstein S. et al.* Improvements in mass

spectrometers for the measurement of small differences in isotope abundance rations. Rev. Sci. Instrum. 1950. v. 21. p. 724.
12. *Taylor H. P.* Oxygen isotope studies of hydrotermal mineral deposits. In:Barnes H. L. (ed)Geochemistry of hydrotermal mineral deposits . Holt . Rinehart and Winston Inc. New York. 1967.

НОВЫЕ ДАННЫЕ О СОСТАВЕ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В КВАРЦЕ УРАНОВОРУДНОЙ СТАДИИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ СТРЕЛЬЦОВСКОЕ И АНТЕЙ (ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)

Т. Л. Крылова, А. П. Алешин, А. Шабирон, Ж. Пиронон, В.И. Величкин, Б. Поти, М. Кюнэ

Стрельцовское урановорудное поле является уникальным как по запасам, так и по геологическим условиям локализации. Девятнадцать молибден–урановых месторождений с общими запасами более 220 тысяч тонн урана расположены в пределах небольшой кальдеры площадью всего около 140 км^2, залегающей на гранитогнейсовом основании. Рудные залежи локализованы как в осадочно–вулканогенных породах различного состава (липаритах, дацитах, базальтах, конгломератах J_3–K_1), так и в породах фундамента (метаморфических породах AR–PR_1 и гранитах PZ_1 и PZ_2). Вертикальный размах оруденения – от 50 до 900 м, при этом основная часть запасов сосредоточена в интервале глубин 200–600 м. Ниже 1000 м интенсивность развития гидротермальной урановой минерализации существенно снижается, однако отдельные проявления отмечаются до глубины 2500 м. Выделены три главных морфологических типа рудных тел, между которыми отмечаются переходы: жилообразный, штокверкоподобный и пластообразный. Основным фактором рудоконтроля является структурный.

Месторождения сформированы 133–135 млн. лет назад непосредственно после завершения континентального вулканизма и кальдерообразования [Геология Урулюнгуевского рудного ..., 1998]. Самые крупные из них Стрельцовское и Антей (рис. 1) расположены в общей глубинной крупной тектонической структуре и могут быть рассмотрены как единое месторождение. Месторождение Стрельцовское локализовано в осадочно–вулканогенных породах, Антей – в гранитах фундамента.

Рудоотложению предшествовало интенсивное развитие метасоматитов кислотной линии (гидрослюдизитов, аргиллизитов), которые широко распространены вдоль оруденелых и безрудных разломов и трещинных зон. Рудосопровождающие метасоматиты развиты более локально и представлены зонами альбитизации, гематитизации и хлоритизации. В пострудный этап проявилась аргиллизация пород преимущественно вдоль крупных прибортовых разломов, ограничивающих кальдеру.

Среди гипогенной рудной минерализации наиболее широко развит настуран нескольких генераций, менее широко распространен коффинит, браннерит и уранинит. В парагенезисе с настураном отлагались молибденит и иордизит.

Изучение флюидных включений на месторождениях Стрельцовского рудного поля проводилось многими исследователями [Никитин, 1977, Мельников и др., 1980, Мироненко, 1985, Хитаров и др., 1993]. По данным этих работ предполагается, что формирование настурановой минерализации происходило из близнейтральных гидрокарбонатных растворов при температуре 150–200 °С и давлении 25–250 МПа в условиях дегазации углекислоты.

Основной задачей работ, осуществляемых в настоящее время, является изучение физико–химических условий рудоотложения при формировании богатых, рядовых и бедных урановорудных тел в различных вмещающих породах путем изучения индивидуальных первичных флюидных включений.

Использованы методы микротермометрии и Рамановской спектроскопии.

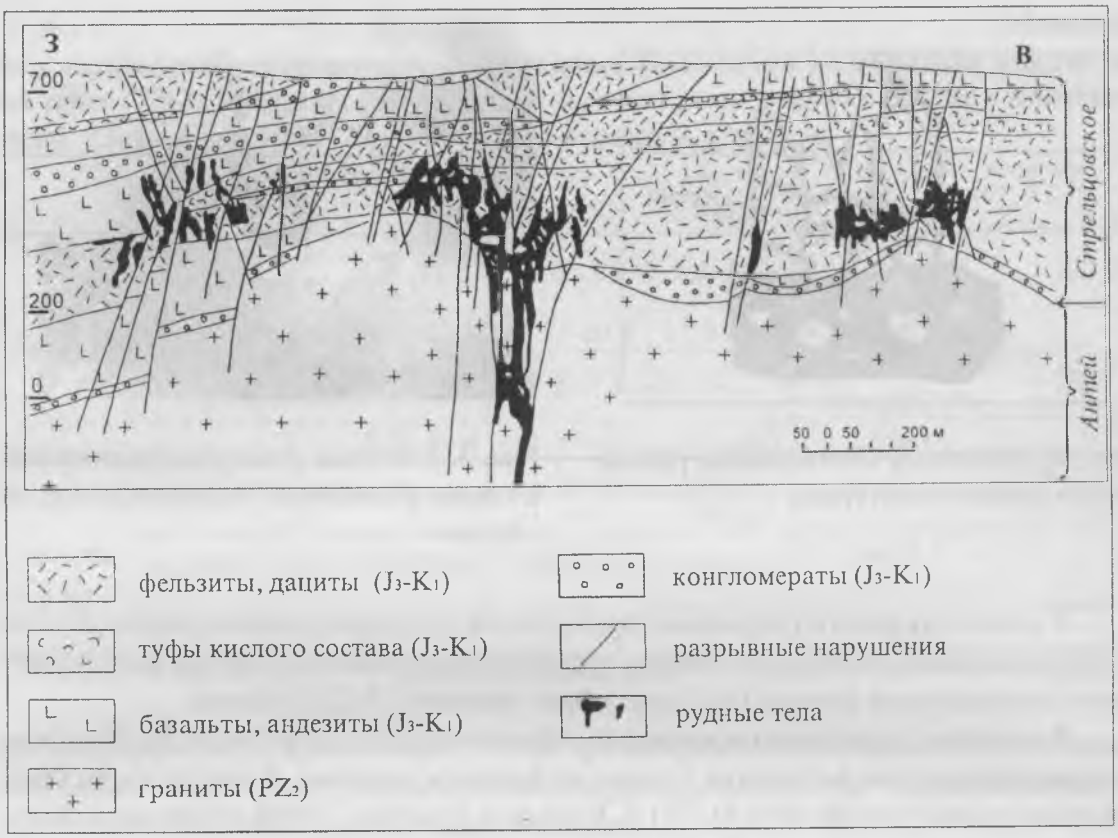


Рис. 1. Положение рудных тел в структуре месторождений Стрельцовское и Антей.

Микротермометрия в интервале температур от –196 до +600°С проводилась в CREGU (Франция) на термокриокамере Chaixmeca и в ИГЕМ РАН на термокриокамере Linkam–THMS600 (Англия), оснащенных длиннофокусными объективами 80х фирмы Olimpus (Япония). Результаты криометрии интерпретировались в соответствии с [Goldstein, 1994]. Рамановские анализы выполнены в CREGU на приборе фирмы DILOR XY.

Единственным минералом в парагенезисах урановорудной стадии, в котором можно изучать включения, характеризующие рудообразующие флюиды, является «гребенчатый» или «перистый» кварц. Его агрегаты образовались непосредственно после отложения основной массы урановой минерализации (крупно– и мелкосферолитового настурана), но до формирования тонких прожилков настурана поздней генерации (рис.2). В связи с этим для исследования выбирались флюидные включения, расположенные в основании призматических кристаллов кварца, как наиболее точно характеризующие рудоносные растворы.

Изучены образцы кварца из богатых и рядовых руд в дацитах с м–ния Стрельцовское с глубины 250 м, и из богатых, бедных и забалансовых руд в гранитах Антея с глубины 450 м.

Результаты изучения включений

Изученные образцы содержат флюидные включения (ФВ) размером 20–30 мкм, отдельные вакуоли достигают 50–60 мкм (рис. 3).

Рис. 2. Временное соотношение гребенчатого кварца и настурана.

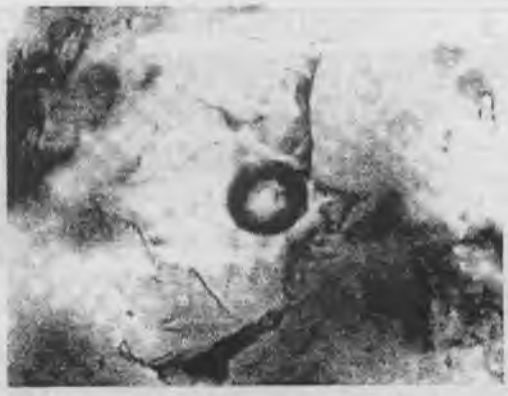


Рис. 3. Типичное флюидное включение в кварце из дацитов. Размер включения - 60 мкм.

В дацитах, в богатых и рядовых рудных телах (образцы, соответственно, 77–3 и St–85) в основании гребенчатого кварца присутствуют двухфазные (газ+раствор) включения неправильной формы, где газовая фаза занимает 15–25% объема.

В гранитах в гребенчатом кварце из забалансовых руд (обр. St–29, St–38) обнаружены аналогичные включения с таким же фазовым составом. В кварце из богатых и бедных рудных тел (St–56 и St–73) А. Шабирон [Shabiron, 1998] обнаружила флюидные включения трех типов:

а – двухфазные, газ+раствор, с газовой фазой более 60% объема;

б – двухфазные, газ+раствор, с газовой фазой 15–25% объема, подобные включениям в дацитах;

с – трехфазные, газ+раствор+твердая фаза в виде розетковидных сростков игольчатых кристаллов, которая была идентифицирована методом МЕВ как калиевая слюда.

Результаты микротермометрии (Таблица 1)

1. По данным криометрии, температуры плавления эвтектики (Тпл. эвт.) большинства изученных включений образцов в дацитах находятся в интервале от – 15 до –8°С, т.е. имеют значения, промежуточные между Тпл.эвт. системы $NaCl - H_2O$ (–20.8°С) и Тпл. эвт. карбонатных и сульфатных систем (< –3.3°). Эвтектика светлая, без характерной для чистых хлоридов бурой окраски. В процессе замораживания свободная углекислота в составе включений не обнаружена, однако при температуре около –60°С, характерной для вымораживания клатратов CO_2, в газовом пузырьке наблюдалось образование 1–2 кристалликов. Температуру плавления их установить не удалось, т.к. кристаллы в процессе нагревания исчезали в общей массе клатратов. На основании этих наблюдений можно считать, что растворы имели гидрокарбонатно–хлоридный состав.

В этих же образцах среди подобных включений, без видимой закономерности в локализации, присутствуют вакуоли с эвтектикой, соответствующей системе $NaCl–H_2O$.

Для включений в гранитах из образцов St–56 и 73–1 Тпл. эвт. установить не удалось. Тпл. эвт. в образцах из гранитов из забалансовых руд в целом характерны

Таблица 1

Результаты микротермометрии флюидных включений из образцов кварца в богатых (77–3) и бедных (St–85) рудах в дацитах и гранитах (St–56, – богатые руды, 73–1 – бедные, St–29, St–38 – забалансовые руды)

	№ обр.	n	Тпл. эвт., °С.	Тпл. льда,°С	вес. % NaCl	состав растворов	Тг,°С
Дациты	77–3[x]	9	–8.2/–11.2	–3.0/–8.5	5.0–12.3	NaCl + ($NaHCO_3$?)	>210
		3	–19.2/–23.1	–7.5/–10.4	11.1–14.4	NaCl	
	St–85[xx]	5	–15.1/–15.2	–7.2/–7.5	10.6–11.1	NaCl + ($NaHCO_3$?)	>200
		2	–19.9/–20.4	–11.5/–12.2	15.5–16.2	NaCl	
Граниты	St–56[x]	1	–	–1.1/–4.4	1.9–7.0	?	196–250
	73–1[x]	2	–	–1.1/–3.4	1.9–5.6	?	165–196
	St–29[xxx]	4	–15.7/–21.0	–4.3/–2Л	6.9–3.6	NaCl + ($NaHCO_3$?)	–
	St–38[xxx]	11	–20.5/–24.0	–5.2/–3.3	8.1–5.4	NaCl	–

[x] – образец из богатых руд, [xx] – образец из бедных руд, [xxx] – образец из забалансовых руд.

для растворов NaCl. Присутствие CO_2 при криометрии было замечено лишь в одном включении образца St–29, причем такое незначительное, что при 7 повторных замерах ее плавление наблюдалось только один раз.

2. Концентрации растворов (определяемые по Тпл. льда в вес.%, эквивалентных NaCl) в образцах из дацитов составляли 5–16%, причем средние значения для образца из рядовых руд выше, чем для образца из бедных руд (13.3 и 10.8 вес.% соответственно).

Для всех образцов из гранитов для всех трех типов включений установлена невысокая концентрация растворов в интервале 2–8 вес.% экв. NaCl.

3. Температуры гомогенизации (Тг) ФВ в кварце из дацитов измерить не удалось, т.к. включения декрепитируют перед моментом гомогенизации в интервале 200–210°С.

Интервал Тг в образце из богатых руд в гранитах составляет 200–250°С, в бедных рудах – 165–196°С. Эти значения получены по точкам перехода газ–раствор.

Полная гомогенизация включений типа «а» не установлена, т.к. включения декрепитируют до гомогенизации. Минерал–узник во включениях типа «с» растворить невозможно.

Результаты Рамановской спектроскопии (Таблица 2)

В составе газовой фазы включений CO, CH_4, H_2S и N_2 Рамановской спектроскопией не обнаружены.

Получены следующие результаты:

1. Углекислота в газовой фазе включений присутствует только в дацитах. В образце из бедных руд (St–85), ее количество достигает 30 мол.% от общего состава газов (рис.4, спектр 610). В образце из богатых руд (77–3) Рамановским анализом небольшое количество углекислоты (3%) обнаружено только в одном включении (№ 5, табл.2). В то же время, как говорилось выше, при криометрии во всех без исключения вакуолях вымерзали кристаллы клатратов CO_2. Это позволяет считать, что неко-

Таблица 2

Данные Рамановской спектроскопии включений в гребенчатом кварце в дацитах (обр. 77–3 и St–85) и гранитах (обр. St–56 и 73–1)

№	№ обр.	CO_2	H_2, мол. %	O_2, мол. %	O_2/H_2	примечание
1	77–3[x] дациты	–	16.67	83.33	5.0	графит, мало
2		–	2.34	97.66	41.8	графит
3		–	3.92	96.08	24.5	графит?
4		–	3.79	96.21	25.4	
5		3.08	3.95	92.97	23.5	графит
6		–	4.7	95.3	20.2	
7	St–85[xx] дациты	29.89	14.26	55.85	3.9	графит, много
8		28.47	14.70	56.83	3.9	графит, много
9		31.46	29.74	38.8	1.3	графит, много
10	St–56[x] граниты	–	8.5	91.5	11.4	
11		–	1.6	98.4	61.5	
12	73–1[x] граниты	–	100	–		

[x] – образец из богатых руд, [xx]– образец из бедных руд, (–) компонент не обнаружен

торое количество углекислоты присутствует во всех изученных включениях.

В кварце из гранитов (обр. St–56 и 73–1) углекислота не найдена.

2. В большинстве вакуолей в дацитах в процессе Рамановского анализа под лучом лазера образуется графит (табл.2).

3. В газовой фазе всех изученных включений присутствуют молекулярные водород и кислород при доминирующей роли кислорода (рис.4, спектр 610). Отношение O_2/H_2 варьирует в широких пределах. Для кварца из бедных руд в дацитах оно не превышает 4, в богатых рудах колеблется от 20 до 42. Два флюидных включения из богатых руд в гранитах имеют существенно различные значения этого отношения (№ 10, 11, табл.2)

Во включении размером 50 мкм в образце 77–3 (№ 1, табл.2, рис.3) свободные O_2 и H_2 обнаружены не только в газовой фазе, но и в растворе (рис. 4, спектры 604, 610, 607, 608). В этом же включении, а также во всех включениях образца St–85 в растворе обнаружена группа OH'.

В одном включении образца 73–1 (№12, табл. 2) присутствует только H_2.

Обсуждение результатов

1. Большинство работ по изучению состава флюидных систем на месторождениях Стрельцовского рудного поля относится к 70–80–м годам, когда состав флюидов определялся, в основном, валовыми методами водных вытяжек и газовой хроматографии. Методы требуют значительного количества вещества, что не гарантирует чистоты изучаемых проб. Немногочисленные данные по криометрии приводятся в литературе без минералогического описания изученных образцов, что затрудняет их использование, т.к. последними минералогическими исследованиями на месторождении выявлены несколько генераций гребенчатого кварца, формировавшихся в разное время (неопубликованные данные).

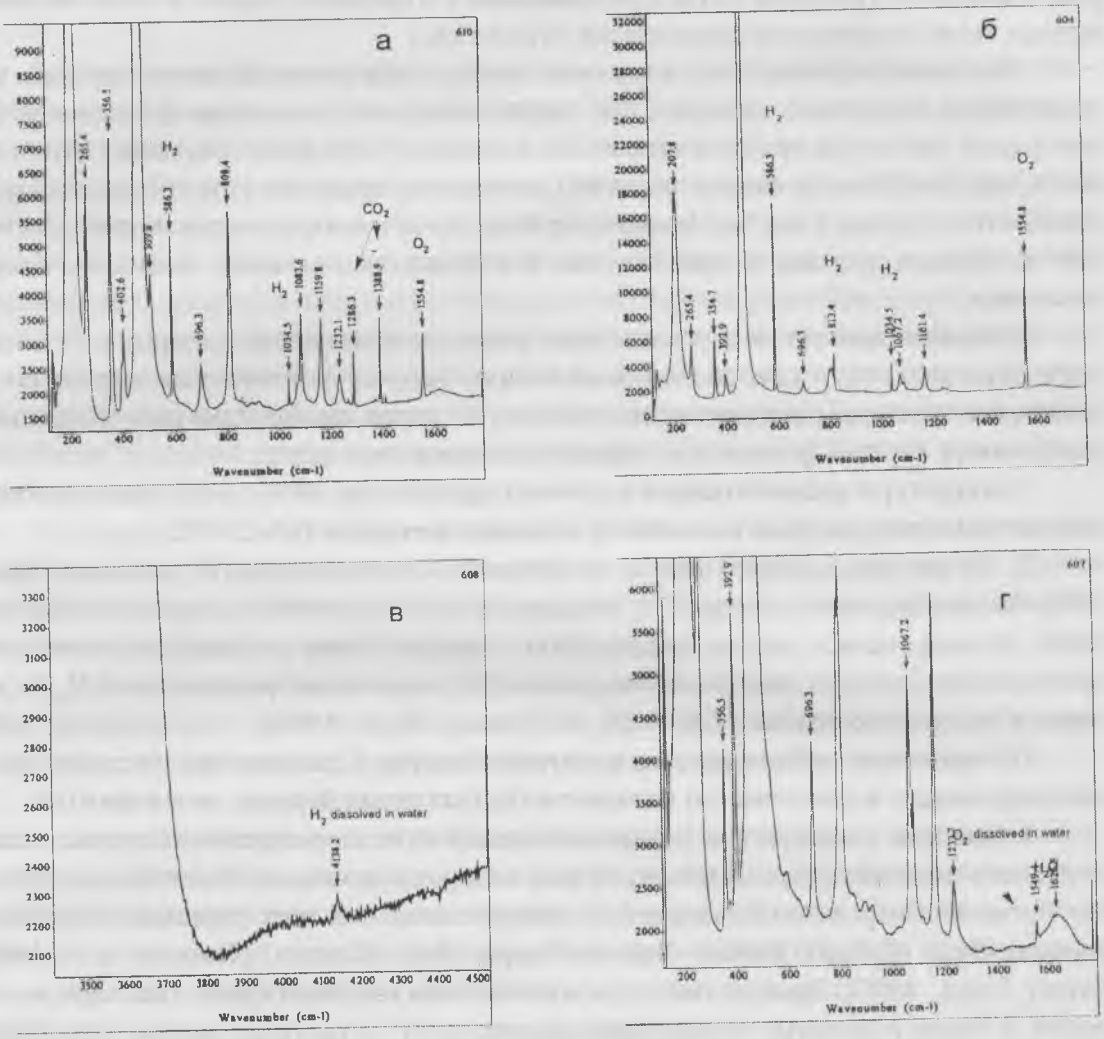


Рис. 4. Рамановские спектры флюидных включений в кварце из дацитов:
а – CO_2, H_2 и O_2 в газовой фазе включений из бедных руд (образце St–85, спектр 610);
б – H_2 и O_2 в газовой фазе включения из бедных руд (образец 77–3, спектр 604);
в, г – соответственно H_2 и O_2 в растворе включений (образец 77–3, спектры 608 и 607).

Таким образом, несмотря на значительное количество имеющихся результатов, их сопоставление и обобщение для выяснения конкретных условий рудоотложения оказывается практически невозможным.

Общим выводом всех предыдущих работ является предположение, что формирование урановых руд происходило из гидрокарбонатных растворов при незначительной роли Cl^- –иона. Была установлена тенденция снижения содержания углекислоты от нижних горизонтов месторождения к верхним и от вмещающих пород к рудным телам, а также от минералов, предшествующих отложению настурана – к настурану.

Основное внимание наших исследований было сосредоточено на определении CO_2 в индивидуальных включениях в кварце урановорудной стадии. Полученные результаты показывают, что количество углекислоты в составе флюидов не так значительно, как предполагалось ранее. Заметные количества ее, определяемые Рамановской спектроскопией и, отчасти, криометрией, характерны лишь для образцов из дацитов месторождения Стрельцовское с глубины 250 м, и в основном для бедных

руд. В кварце из гранитов Антея с глубины 450 м в богатых, бедных и забалансовых рудных телах углекислота практически отсутствует.

По данным криометрии хлор–ион, наряду с карбонатной составляющей, являлся одним из главных компонентов состава минералообразующих флюидов. Концентрации растворов при рудоотложении в дацитах в среднем составляет около 12 вес.%, экв. NaCl, тогда как растворы ФВ в кварце из гранитов отличаются меньшей соленостью – около 5 вес.%. Можно отметить, что концентрации растворов включений из бедных руд как в дацитах, так и в гранитах оказались несколько более высокими.

Учитывая присутствие углекислоты в составе включений в кварце из рудных тел в дацитах и отсутствие ее значимых количеств при рудоотложении в гранитах, а также существенное различие концентрации растворов, можно наметить тенденцию зависимости состава флюидов от характера вмещающих пород.

Температуры рудоотложения в дацитах превышали 200°С, для гранитов измеренные температуры гомогенизации составляют интервал 165–250°С.

2. На месторождении Окло во включениях с содержанием H_2 в газовой фазе 100% были обнаружены следы CH_4 и именно в этих включениях в процессе анализа также формировалась черная твердая фаза – графит. Такие наблюдения позволяют предполагать, что под действием лазерного луча происходит разложение CH_4 на углерод и водород по реакции $CH_4 = 2H_2+C$ [Savary, Pagel, 1997].

По–видимому, в большинстве включений кварца в дацитах присутствует органическое вещество; количество которого в бедных рудах больше, чем в богатых.

3. Впервые в составе флюидных включений на месторождениях Стрельцовского рудного поля обнаружены молекулярные водород и кислород. Ранее H_2 вместе или без O_2 были обнаружены Рамановской спектроскопией на трех урановых месторождениях: Окло (Габон), Раббит–Лейк и Клафф–Лейк (Канада) [Dubessy et al.,1988, Savary, Pagel, 1997]. Присутствие этих компонентов в газовой фазе и растворе включений, а также отдельные обнаружения радикала OH^- в растворе авторы этих работ считают следствием радиолиза воды и/или органического вещества под действием радиоактивного излучения.

Для первичных включений в кварце, отложение которого происходило одновременно с отложением основной массы настурана, можно считать, что радиолиз происходил внутри включения под действием урана, присутствующего в растворе (твердые фазы урановых минералов в вакуолях не обнаружены). Количественные расчеты показывают, что концентрации урана 200–300 ppm, предполагаемые в растворах на основании экспериментальных данных [Rankin et al., 1981, Наумов Г.Б. и др., 1984], достаточны для образования из воды количеств водорода и кислорода, обнаруженных в составе ФВ [Dubessy et al., 1988]. Вариации отношения O_2/H_2 для разных включений объясняются различной скоростью диффузии молекул этих компонентов сквозь решетку кристалла [Giletti, Yund, 1984, Mavrogenes, Bodnar, 1994].

Присутствие продуктов радиолиза в составе включений является доказательством того, что изученные включения содержат растворенный уран, а следовательно их состав характеризует состав рудоносных растворов.

Учитывая, что радиолиз воды может происходить в поровых водах, просачивающихся через руду, роль этого явления в формировании облика современных руд нуждается в дальнейшем изучении.

Выводы

1. Минимальные температуры отложения кварца, образовавшегося после отложения основной массы настурана, превышают 200°С при рудоотложении в дацитах и находятся в интервале 165–250°С при рудоотложении в гранитах.

2. Рудообразующие растворы в дацитах имели гидрокарбонатно–хлоридный состав. Обнаружены включения хлоридных растворов. Растворы при рудоотложении в гранитах имели существенно хлоридный состав. Хлор–ион, наряду с карбонатной составляющей, является одним из основных компонентов рудообразующих систем.

3. В дацитах рудоотложение происходило из растворов средней концентрации (около 12 вес% экв. NaCl). Обнаружена углекислота в составе газовой фазы включений, количество которой достигает 30 мол.% в бедных рудах. В гранитах в конце отложения основной массы настурана растворы и в богатых и бедных рудах были слабосолеными (2–8 вес.% экв. NaCl). Углекислота практически отсутствует.

Следовательно, состав рудообразующих флюидов, а именно, количество углекислоты и концентрация растворов, зависит от состава вмещающих пород. Значимые закономерные различия в составе флюидов при формировании рудных тел различных масштабов в настоящее время не обнаружены.

4. В составе рудообразующих флюидов в дацитах можно предполагать присутствие органического вещества. По косвенным признакам количество его в бедных рудах выше, чем в богатых. Подобная информация для гранитов отсутствует.

5. Впервые на месторождениях Стрельцовского рудного поля в составе флюидных включений обнаружены молекулярные водород и кислород, образовавшиеся за счет радиолиза воды и/или органического вещества. Следует предполагать, что источник ионизирующего излучения находится внутри включения, т.е. жидкая фаза изученных включений содержит растворенный уран. Таким образом, приведенные выше результаты характеризуют действительно рудоносные растворы.

Список литературы

1. *Лаверов Н.П., Величкин В.И., Шумилин М.В.* Урановые месторождения стран Содружества: основные промышленно–генетические типы и их размещение. Геол.рудн. месторождений, № 2,1992, стр. 1–21.
2. *Ищукова Л.П., Игошин Ю.А., Авдеев Б.В., Губкин Г.Н., Филипченко Ю.А., Попова А.И., Рогова В.П., Макушин М.Ф., Хоментовский Б.Н., Спирин Э.К.* Геология Урулюнгуевского рудного района и молибден–урановых месторождений Стрельцовского рудного поля . М., ЗАО "Геоинформмарк", 1998. 526 с.
3. *Мироненко М.В.* Физико–химическая модель гидротермального минералообразования на месторождении Антей. КНТС, вып. 93, 1985.
4. *Никитин А.А.* Физико–химические условия образования урановых месторождений, залегающих в осадочных толщах. В кн.: Геохронология и проблемы рудообразования. М., Наука, 1977, с. 151–157.
5. *Хитаров Д.Н., Кандинов М.Н., Агапова Г.Ф.* Использование результатов изучения флюидных включений и экспериментальных работ при решении теоретических и практических задач рудообразования. Отечеств, геология, 1993, №5, стр.88–94.
6. *Мельников И.В., Тимофеев А.В., Котов Е.И. и др.* Термобарогеохимические особенности гидротермальных урановых месторождений в фанерозойских складчатых областях. В кн.: Термобарогеохимия и рудогенез. Владивосток, 1980, стр. 210–217.
7. *Goldstein R.N., Reynolds T.J.* Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals. SEPM

short course 31,1994.
8. *Chabiron A.* Les Gisements d'Uramum de la caldera de Streltsovka (TranbaiKalie, Russie). – These Docteur de FUniversite H. Poincare, Nancy 1, France.'
9. *Dubessy J., Pagel M., Beny J.*–M. et al. Radiolysis evidenced by H_2–O_2 and H_2 – bearing fluid inclusions in three uranium deposits. – Geochem. at Cosmochem. Acta, 1988, Vol.52, pp. 1115–1167.
10. *Savary V., Pagel M.* The effect of water radiolysis on local conditions in the Ocio, Gabon, natural fission reactors 10 and 16. – Geochem. at Cosmochem. Acta, 1997, Vol. 61, pp. 4479–4494.
11. *Наумов Г.Б., Миронова О.Ф., Савельева Н.И., Данилова Т.В.* Концентрация урана в гидротермальньк растворах по данным изучения флюидных включений. Докл. АН СССР, 1984, т.279, №6, с. 1486–1489.
12. *Rankin A.N., Alderton D.N., Thompson M.* Determination of uranium carbon rations in fluid inclusion decrepitates by inductively coupled plasma emission spectroscopy. Mineral. Mag., 1981, 46, pp. 151–158.
13. *Giletti B.J., Yund R.A.* Oxygen diffusion in quartz. J. Geophys. Reseach, 1984, Vol.89, B6, pp. 4039–4046.
14. *Mavrogenes J.A., Bodnar R.J.* Hydrogen movement into and out of fluid inclusions in quartz: Experimental evidence and geologic implications. Geochem. at Cosmochem. Acta, 1994, Vol.58, pp. 141–148.

Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии
Российской Академии Наук (ИГЕМ РАН)
CREGU, Франция

ФЛЮИДНЫЙ РЕЖИМ ФОРМИРОВАНИЯ ОЛОВЯННОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ СЫРЫМБЕТ (СЕВЕРНЫЙ КАЗАХСТАН)

Т.Л. Крылова, Г.Д. Киселева, В.И. Величкин, А.В. Тимофеев

Уникальное по своим запасам и разнообразию минерального состава месторождение Сырымбет достаточно хорошо изучено геологически и минералогически (Маршукова и др., 1992; Павловский 1993; Сирина, 1994; Величкин и др., 1997; Kiseleva et aL, 1994; Tyuleneva et aL, 1994; А.А. Горшков, фонды ИГЕМ). В то же время практически отсутствуют данные о флюидном режиме формирования месторождения. Авторами изучение флюидных включений (ФВ) было начато несколько лет назад и в кратком виде эти результаты были представлены в ряде работ (Величкин и др., 1997; Крылова и др., 1999). В предлагаемой статье впервые детально описаны результаты исследования ФВ, которые позволили установить физико–химические условия образования месторождения Сырымбет и выявить некоторые особенности развития эндогенного процесса.

Геологическое положение и особенности геологического строения

Месторождение располагается в северо–западной части Кокчетавского срединного массива в пределах мощной Володарской зоны долгоживущих глубинных разломов, связанной, по–видимому, с мантийными очагами. Зона контролирует размещение осадочно–метаморфических пород венда и положение разновозрастных интрузивов и даек основного–кислого состава и их глубинных очагов, а также ряда месторождений и рудопроявлений U, Sn инекоторых других элементов (рис. 1).

Месторождение приурочено к линейно вытянутому блоку пород венда, представленных алевролитами, углеродсодержащими сланцами и доломитами. С северо–запада этот блок ограничивается дайкообразным телом габброидов кембро–ордовика, с юго–востока – мощным дайкообразным телом гранитов, гранит–порфиров и лейкократовых гранитов нижнего–среднего девона. Оруденение локализуется преимущественно в породах венда; в приконтактовой части гранитов отмечаются только маломощные оловорудные зоны (рис. 2).

Рудная залежь представляет собой линейный штокверк, в котором встречаются жилообразные тела. Залежь разведана на глубину до 900 м.

Эндогенный минералообразующий процесс

Минеральный состав руд необычайно разнообразен: в них установлено более 80 новообразованных минералов, в т.ч. редких и даже необычных для оловянных месторождений. Длительный процесс минералообразования протекал в три эндогенных этапа, в каждом из которых выделяется несколько стадий (Величкин и др., 1997).

I. Скарновый этап связан, по–видимому, со становлением зерендинского комплекса многофазных гранитоидов верхнего ордовика – нижнего силура (они встреча-

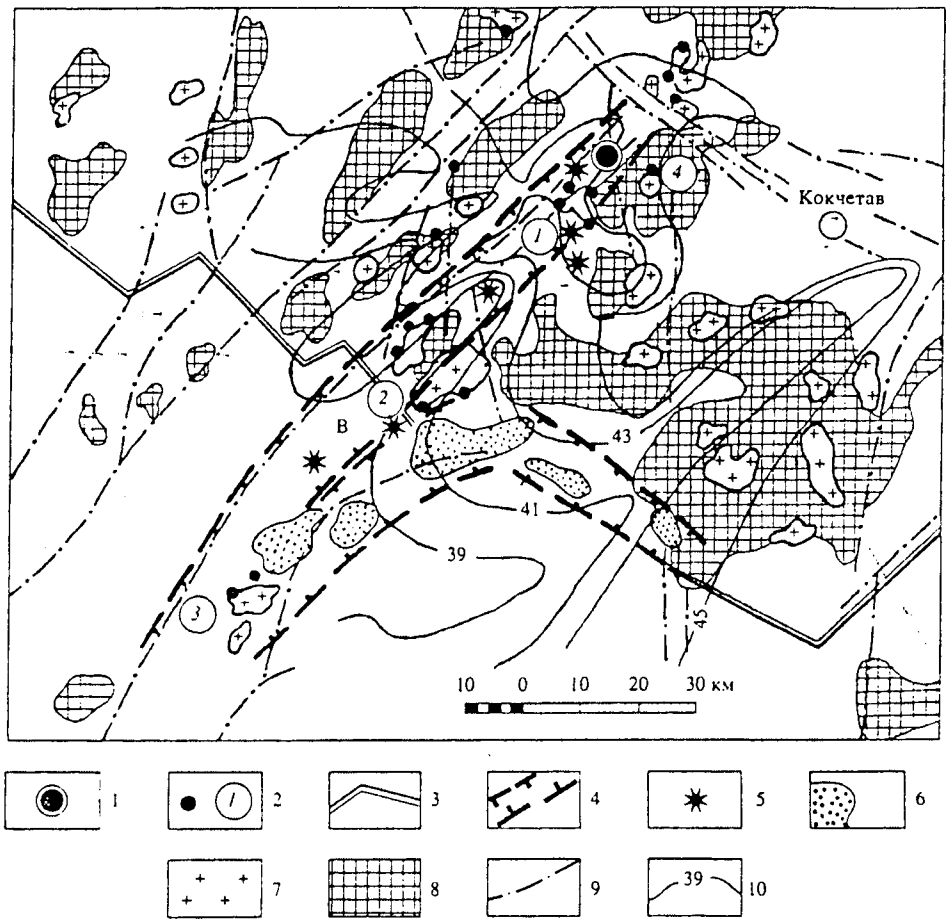


Рис. 1. Положение месторождения Сырымбет в региональных структурах (по Т.Н. Сириной, 1994).

1 – месторождение Сырымбет; 2 – месторождения и рудопроявления олова и рудные узлы: 1–Легаевский, 2– Золотоношенский, 3–Дальненский, 4 – Лавровский; 3 – контуры Кокчетавского срединного массива; 4 – девонские вулканогенно–грабеновые и рифтогенные прогибы, В – Володарская структурно– металлогеническая зона; 5 – проявления силур–девонского вулканизма; 6 – средне–верхнедевонские грабены; 7 – лейкократовые граниты нижнего–среднего девона; 8 – гранитоидные интрузии верхнего ордовика–нижнего силура; 9 – региональные разломы; 10 – изоглубины поверхности Мохоровичича.

ются на периферии месторождения). В нем выделяются стадии:

1. ранняя, собственно скарновая (основные минералы – пироксен, везувиан, гранат, магнетит);

2. наложенная, апоскарновая (амфибол, эпидот, цоизит, хлорит, пирротин, сфалерит, халькопирит).

В этот период происходит первичное накопление Sn, который образует примесь в силикатных минералах.

II. Грейзеново–гидротермальный этап проявлен очень интенсивно; именно он определяет современный облик руд и их оловоносность. Повидимому, флюиды этого этапа генетически связаны с Li–F лейкогранитами нижнего–среднего девона, обладающими повышенным содержанием Sn. Здесь выделяются стадии (в порядке формирования):

1. биотит–флюоритовая (+сидерофиллит);

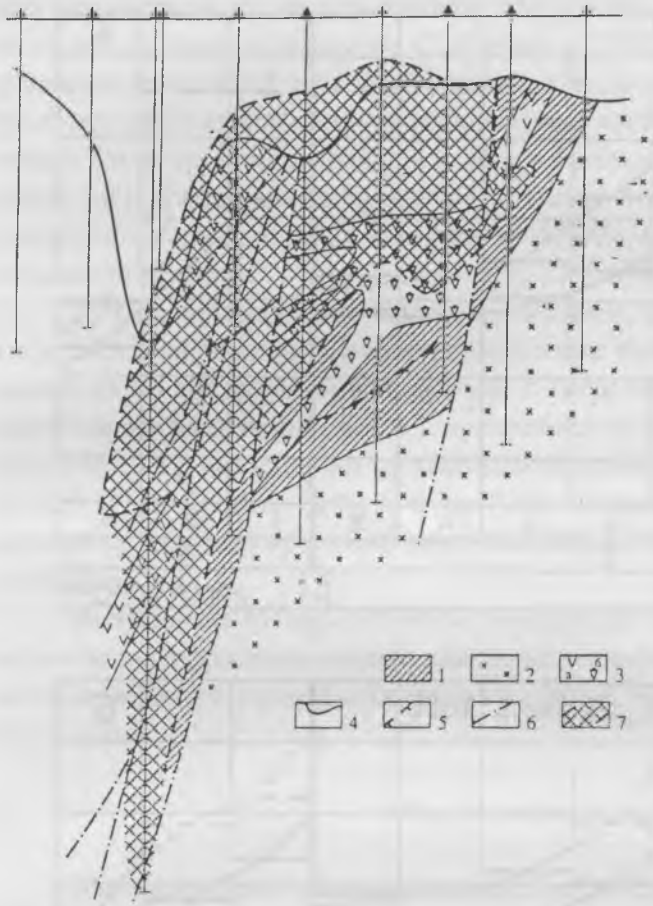


Рис. 2. Схематический геологический разрез центральной части месторождения Сырымбет (по Т.Н.Сириной, 1994).
1 – осадочно–метаморфические породы венда; 2 – граниты и гранит– порфиры нижнего–среднего девона; 3 – габброиды (а) и оруденелые метасоматиты по ним (б); 4 – граница коры выветривания; 5 – граница интенсивной биотитизации; 6 – разломы; 7 – контур оловянных руд с содержанием выше 0,1%.

2. кварц – топаз – касситеритовая (+ мусковит, берилл, турмалин, флюорит, селлаит); здесь отложилась основная масса касситерита;

3. кварц–вольфрамитовая (+топаз, минералы U, Th и РЗЭ);

4. кварц–молибденитовая (+серицит);

5. флюорит–топаз–касситеритовая (+даналит); касситерит является переотложенным минералом.

III. Гидротермальный этап, по-видимому, связан с завершающим периодом развития гранитоидного очага, который проявлен внедрением самых молодых интрузивных образований – даек аплитов. Здесь выделяются три стадии:

1. кварц–пирит–арсенопиритовая (+хлорит, серицит);

2. кварц–флюорит–полиметаллическая, крайне разнообразная по составу (+сульфиды Pb, Zn, Cu, Bi, In, сульфосоли Pb, Cu, Bi, арсениды Ni, Co, Fe, теллуриды Bi, самородные Au, As, Zn, Bi и др.);

3. карбонатная (Fe–Mg–карбонаты, магнезит, родохрозит, флюорит, марказит).

По минералого–геохимическим характеристикам месторождение можно отнести к своеобразному грейзеновому кварц–силикатно–сульфидно–касситеритовому типу.

Методы исследования ФВ

Исследования проводились комплексом методов в различных лабораториях после микроскопического изучения ФВ и определения их типа и генезиса. Гомогениза-

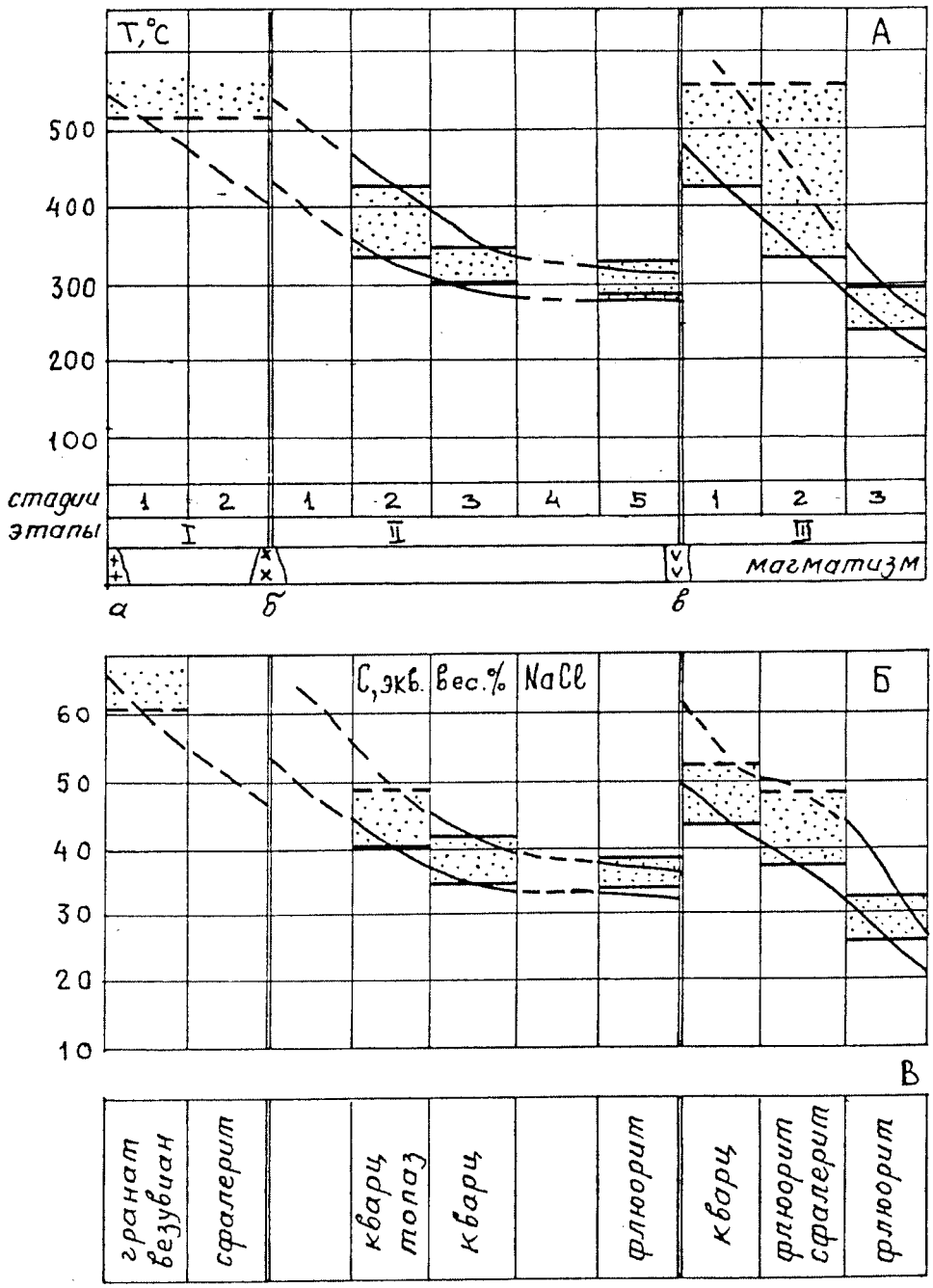


Рис. 3. Изменение температуры (А) и концентрации флюидов (Б) в процессе формирования месторождения Сырымбет; В – детально изученные минералы. Этапы (римские цифры) и стадии (арабские цифры) минералообразования: I – скарновый, 1 – скарновая, 2 – апоскарновая; II – грейзеново–гидротермальный, 1 – биотит–флюоритовая, 2 – кварц–топаз– касситеритовая, 3 – кварц–вольфромитовая, 4 – кварц–молибденитовая, 5 – флюорит–топаз–касситеритовая; III – гидротермальный, 1 – кварц–пирит–арсенопиритовая, 2 – кварц–флюорит–полиметаллическая, 3 – карбонатная. Магматизм: а – грано диориты верхнего ордовика–нижнего силура, б – лейкограниты нижнего–среднего девона, в – аплиты. Сплошные линии – измеренные (рассчитанные) величины, пунктирные – предполагаемые.

ция осуществлялась на термокамере УМТК–3М (Хотеев и др., 1985) в ИГЕМ, криометрия – на термокриокамере Chaixmeca в CREGU (Нанси, Франция). Солевой состав определялся также методом тройных водных вытяжек (ИГЕМ); анализ газовой фазы методом газовой хроматографии выполнялся в ИГЕМ и ГЕОХИ. Несколько включений было проанализировано методом Рамановской спектроскопии в CREGU на зонде MOLE. Данные, полученные в разных лабораториях различными методами, совпадают в той степени, в какой это возможно при работе с ФВ при разной чувствительности методов.

Для оценки давления были использованы данные по микротермометрии многофазных включений и литературные данные по соответствующим системам. Расчет давления по трехфазным включениям с твердой фазой, гомогенизация которых заканчивалась растворением NaCl, проводился по методу Э. Рёддера – И. Боднара (Реддер, 1987, т.1); давление по трехфазным включениям с углекислотой оценивалось по методу Ю.А. Долгова (Долгов и др. 1968). Значения давления, полученные разными методами для одновременно образованных минералов, отличались не более чем на 50 бар.

Визуально ФВ были изучены в минералах практически всех стадий минералообразующего процесса, однако далеко не все включения можно было довести до гомогенизации, т.к. предел нагревания в камере УМТК–3 составляет 550°С.

Результаты исследований

Минералы, в которых проводилась термокриометрия ФВ, приведены по этапам и стадиям на рис. 3.

I. Скарновый этап. В минералах этого этапа визуально изучены включения в гранате и везувиане скарновой стадии и в сфалерите апоскарнов.

В гранате присутствуют двухфазные включения состава газ+соль, где соль занимает >70% объема и сингенетичные им газовые или существенно газовые вакуоли. Водный раствор во включениях не виден, возможно, жидкость образует тонкие пленки по границам твердых фаз. При нагревании до 550°С во включениях наблюдается частичное растворение (плавление) соли, но гомогенизации включений достигнуть не удалось.

Отложение везувиана начинается одновременно с гранатом и завершается позже него. Везувиан содержит:

а – практически полностью солевые ФВ, содержащие 5–10% газа и почти невидимое количество раствора;

б – двухфазные трубчатые включения состава раствор+газ (40–50%). Один конец трубчатых вакуолей обычно примыкает к вакуолям округлой формы, выполненным агрегатом соли, который, в свою очередь, содержит собственные включения газового или существенно газового состава. Округлые вакуоли солевого состава встречаются и отдельно от трубчатых включений. В процессе нагревания трубчатые включения вскрываются в интервале 300–400°;

в – многофазные включения состава газ (5–10%)+раствор+изотропные и анизотропные твердые фазы (30–50%). Включения вскрываются до полной гомогенизации после растворения одного–двух кристаллов солей в интервале 350–380°С.

Сфалерит апоскарнов содержит существенно газовые (или газовые) включения, для которых термометрические прараметры получить невозможно.

Для проб смешанного состава (везувиан+гранат+сфалерит) методом газовой

хроматографии определен газовый состав. В газовой фазе, помимо воды, присутствуют N_2 (46–48 мол. %), CO_2(51–53 мол. %) и CH_4 (около 1 мол. %).

Таким образом, температурные характеристики для включений в этих минералах получить не удалось. В то же время присутствие большого количества солей, а также синегенетичные газовые и газово–солевые включения позволяют утверждать, что минералообразующая среда была гетерогенна и состояла из солевого расплава и малоплотного газового флюида, содержащего азот, углекислоту и метан.

II. Грейзеново–гидротермальный этап.

1. Кварц–топаз–касситеритовая стадия. Изучены включения в кварце, топазе и флюорите. В наиболее раннем кварце этой стадии особый интерес представляют сингенетичные включения с существенно различным соотношением фаз:

– трехфазные состава раствор+CO_2жидкая+CO_2газ (определено криометрией). Полная гомогенизация происходит в интервале 390–430°С двумя способами:

углекислота→раствор, раствор→углекислота. Включения характеризуют критическую область водно–углекислотной системы, что для температуры 400° соответствует давлению около 2000 бар;

– трехфазные состава раствор+газ+твердая фаза(>80%); достигнуть момента гомогенизации не удалось.

При захвате этих включений минералообразующая среда представляла собой гетерогенную систему, состоящую из солевого расплава и водноуглекислотного флюида.

ФВ в более позднем топазе, кварце и флюорите при самом различном соотношении фаз в целом однообразны. Это многофазные включения с изотропными кубическими или анизотропными кристаллами твердых фаз или с жидкой углекислотой. ФВ с жидкой CO_2 также обычно содержат очень мелкие кристаллики солей. Соотношение фаз для определенных типов включений и в пределах локальных групп постоянно и позволяет считать условия роста спокойными. В газовой фазе включений, по данным Рамановской спектроскопии и хроматографии, присутствует чистая углекислота. Минералообразующая среда была гомогенна и в различные моменты времени представляла собой либо водноуглекислотный флюид либо концентрированный водносолевой раствор.

В гребенчатых кварцевых прожилках с касситеритом в центральной части фазовый состав включений свидетельствует о вскипании растворов. Это выражается в том, что в одних зонах роста первичные сингенетичные включения содержат резко различные количества газа, углекислоты, раствора и твердых фаз.

2. Кварц–вольфрамитовая стадия. В кварце обнаружены трехфазные включения состава газ+раствор+твердая фаза в виде кубического кристалла, занимающего до 25% объема вакуоли. Соотношение фаз постоянно, углекислота отсутствует.

3. Флюорит–топаз–касситеритовая стадия. Флюорит содержит два типа включений с постоянным соотношением фаз:

– трехфазные состава газ+раствор+CO_2 жидкая;

– трехфазные состава газ+раствор+твердая фаза в виде кубических или игольчатых кристаллов.

Таким образом, грейзеново–гидротермальный этап начинал формироваться в условиях гетерогенной флюидной системы, состоящей из водносолевых расплавов–рассолов и водноуглекислотного флюида, которая впоследствии преобразовалась в обычные гидротермы с большим содержанием углекислоты и высокой концентрацией растворов. Отложению основной генерации касситерита предшествовало вскипание флюидов, по–видимому, с удалением углекислоты, т.к. включения в кварце пос-

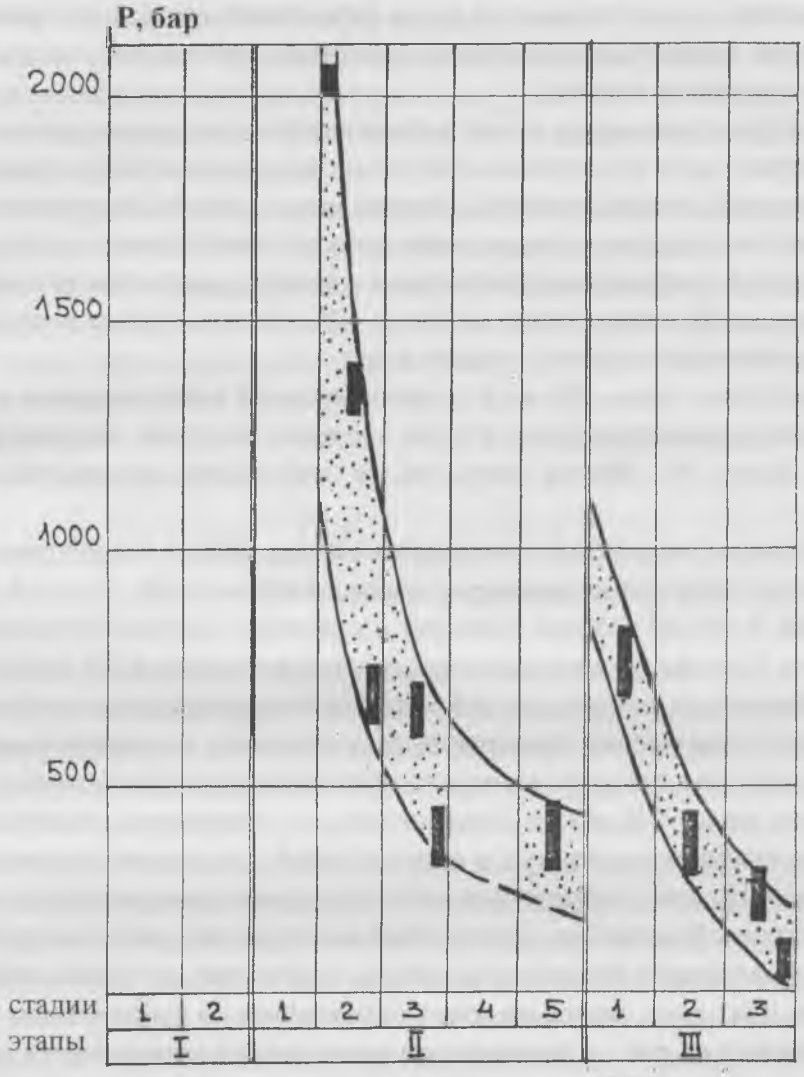


Рис. 4. Изменение давления в процессе формирования месторождения Сырымбет. Стадии и этапы минералообразования – см. рис. 3; вертикальные линии – измеренные интервалы.

ледующей, кварц–вольфрамитовой стадии углекислоты не содержат.

III. Гидротермальный этап. Фазовый состав ФВ в ранних минералах гидротермального этапа напоминает включения в гранате скарнов и в кварце кварц–топазового грейзена.

1. Кварц–арсенопиритовая стадия. В кварце присутствуют:

– многофазные включения, содержащие газ+раствор+твердую фазу (1–2 кристалла кубической формы), занимающую до 50 % объема, что свидетельствует о концентрации растворов, близкой к рассолам;

– трехфазные включения с жидкой углекислотой. Неравномерное соотношение фаз в этих включениях является признаком вскипания растворов.

2. Кварц–полиметаллическая стадия. В раннем флюорите этой стадии (зеленом, в отличие от фиолетового флюорита грейзеново–гидротермального этапа) наблюдается несколько необычных зон роста, которые содержат множество вакуолей, заполненных в основном твердыми фазами, местами имеющими кубическую форму, позволяющую предполагать их солевой состав. Газ и раствор присутствуют в различ-

ных соотношениях, но составляют не более 30% общего объема. Включения имеют расшнурованный характер, но однозначно свидетельствуют о том, что концентрация флюида была уникально высокой.

В чистом флюорите между этими зонами включения с равномерным соотношением фаз содержат один или несколько крупных кристаллов NaCl и гематита (определено Рамановской спектроскопией). Углекислота в этих ФВ отсутствует.

Для более поздних светлофиолетового флюорита и сфалерита характерны трехфазные включения с небольшим количеством жидкой углекислоты или небольшими кристалликами солей, занимающих не более 10% объема. Иногда в углекислотных включениях также присутствуют твердые фазы.

3. Карбонатная стадия. ФВ во флюорите, который является одним из наиболее поздних минералов минералообразующего процесса, содержат твердые фазы, занимающие не более 5% объема вакуолей, и небольшое количество свободной углекислоты.

Таким образом, включения в минералах ранних стадий гидротермального этапа необычны для гидротермальных растворов своей высокой, близкой к рассолам концентрацией, и только поздние флюорит и сфалерит содержат включения типичных растворов. В то же время концентрация этих растворов (>26 вес.%) довольно высока и необычна для поздних стадий большинства рудных месторождений.

Результаты определения температур гомогенизации, концентрации флюидных растворов и давления в процессе минералообразования приведены на рис. 3 и 4. Как уже отмечалось, не все ФВ можно было довести до температуры гомогенизации, поэтому верхняя граница температур и концентраций для начала процесса остается неопределенной. Но даже нижние значения этих параметров дают представление об условиях минералообразования. Присутствие многофазных включений во всех минералах рудообразующего процесса позволило достаточно детально охарактеризовать давление для двух этапов минералообразования, за исключением скарнового (рис. 4). В тексте и на рис. 4 температуры приводятся с поправкой на давление по данным [PotterJI, R.W., 1977].

В эндогенном процессе четко выделяются три этапа, полностью подтверждающие схему последовательности минералообразования. Смена этапов сопровождается скачкообразным повышением температуры и концентрации флюидов; в пределах этапов отмечается постепенное снижение этих величин (рис. 3). Для последнего этапа аналогичную тенденция имеет и давление (рис. 4).

В скарновый этап нижний предел температуры флюидов превышал 550°С. Концентрация растворов была весьма значительной – предположительно выше 60 вес.% экв. NaCl. В газовой фазе ФВ присутствуют азот, углекислота и незначительные количества метана.

В грейзеново–гидротермальный этап температура несколько падает: нижнее значение температур начальной стадии составляет интервал 3 80–43 0°С. Верхний предел для начала этапа не определен. Температура флюидов медленно понижается в течение этапа и завершение его происходит при температурах 290–325°С. Концентрация растворов (для включений без углекислоты) продолжала оставаться очень высокой по крайней мере в течение трех первых стадий этапа – <58–42 вес.%, экв. NaCl. В завершающие две стадии концентрация заметно падает – до 36–38 вес.%, экв. NaCl. В газовой фазе кроме воды присутствует только углекислота, содержание которой варьирует от 100 до 7–8 мол.%, а в кварц–вольфрамитовую стадию она исчезает совсем, появляясь позднее.

Для грейзеново–гидротермального этапа установлено падение давления – от

порядка 2 кбар в начале до 0.3–0.4 кбар в конце этапа.

Отложение основной генерации касситерита (первая, кварц–топаз–касситеритовая стадия) происходило в температурном интервале 400–3 40° С в период особенно резкого падения давления от 2 до 0.6 кбар. В этот момент происходило вскипание растворов и удаление углекислоты.

Начало гидротермального этапа характеризуется резким повышением температуры (нижний предел 420–500°С), концентрации (нижний предел – 47 экв. вес.% NaCl) и давления (до 0,6–0,7 кбар) растворов в первую, кварц–пирит–арсенопиритовую стадию и в начале кварц–флюорит–полиметаллической стадий. В дальнейшем происходит значительное понижение всех параметров: в конце второй и в третью стадии температура падает от 330– 60 до 240–260°С, концентрация – от 39–40 до 26 вес%, экв. NaCl, давление – от 0.3–0.4 до 0.15 кбар. Количество углекислоты во флюидах варьирует от 0 до 1–2 мол.%.

Обсуждение результатов

Результаты проведенного исследования позволяют выделить две характерные особенности флюидных систем при формировании месторождения: длительная сложная эволюция и уникально высокая солевая концентрация. Первая особенность определяется положением месторождения в зоне долгоживущих глубинных разломов, характеризующейся неоднократным проявлением интрузивного магматизма с образованием многофазных разновозрастных гранитоидных интрузий, источником которых является, по–видимому, единый глубоко расположенный (коровый) магматический очаг. Выделенные на месторождении 3 эндогенных этапа минералообразования связаны, скорее всего, с внедрением различных по составу гранитоидных магм.

Собственно говоря, уникально высокие концентрации флюидов тоже определяются тесной пространственной и генетической связью с гранитоидными очагами, отмечаемой для Sn и Sn–W месторождений. Исследования последних лет показывают, что рудогенерирующая способность гранитоидных систем возникает при гетерогенизации отделяющихся от магмы флюидов с образованием плотных солевых фаз, несущих основную рудную нагрузку, и малоплотных водных растворов (Маракушев и др., 1994, 1998).

По данным исследования ФВ можно достаточно четко проследить эволюцию фазового состава флюидов. Флюиды скарнового этапа были явно гетерогенными, состящими из солевого расплава и флюидной фазы (водного раствора–рассола); в этот период происходит первичное накопление Sn в виде примеси в минералах скарнов. Такой характер флюидной системы сохранялся и в первые две стадии грейзеново–гидротермального этапа, когда произошло отложение основной массы касситерита; минеральные ассоциации трех завершающих стадий формировались уже из гидротермальных растворов. В течение гидротермального этапа флюидная система представляла собой в основном водный флюид, хотя достаточно высокие температура, концентрация и давление при формировании первой, кварц–пирит–арсенопиритовой стадии, резко повышающиеся по сравнению с завершающей стадией предыдущего этапа, свидетельствуют присутствии рассолов (рис. 3, 4). Подобный скачок может объясняться активизацией магматической деятельности (внедрение аплитов) и поступлением новой порции флюидов, связанных с магматическим очагом на завершающей стадии его развития. В этот этап происходит только частичное переотложение раннего касситерита. Полученные данные позволяют достаточно надежно оце-

нить условия образования основной массы касситерита (кварц–топаз–касситеритовая стадия второго этапа). Изученный кварц этой стадии образует зальбанды прожилков, в центральной части которых отлагается касситерит, поэтому данные минералы можно считать если не парагенными, то уж во всяком случае близкоодновременными. Температура отложения касситерита составляла 410–340°С, концентрация флюидов – 40–52 вес%, экв. NaCl; давление резко падало – от 2 в начале стадии до 0,6 кбар в конце. Эти данные в общем совпадают с имеющимися в литературе сведениями по оловоносным грейзенам: так, температура образования грейзенов Рудных Гор оценивается в 390–270°С , хотя в отдельных случаях она может достигать 530–500°С (Рёддер, 1987, т. 2, с. 276). Отмечается, что растворимость Sn в системах с NaCl уменьшается на 2 порядка при понижении температуры с 370° до 300° С, что способствует отложению касситерита (Ren et. al., 1995); этот интервал хорошо согласуется с полученными данными по температуре образования минералов основной промышленной кварц–топаз– касситеритовой стадии.

Концентрация флюидов находится в пределах 40–52 вес%, экв. NaCl. По литературным данным она составляет широкий интервал – от 2–3 до 40–45 вес.% (Рёддер, 1987, т. 2, с. 276; Некрасов, Сущевская, 1986).

Давление при отложении касситерита на месторождении Сырымбет находится в интервале от более 2 до 0,6 кбар (касситерит отлагается позже изученных кварца и топаза, ближе к концу стадии, т.е. при пониженном давлении). Такие данные по другим аналогичным месторождениям немногочисленны; например, для месторождений Австралии максимум давления при образовании близкоодно временного с касситеритом кварца оценивается в 1,2 кбар, а минимум – в 0,4–0,5 кбар (Ren et al., 1995).

Следует отметить характерную особенность кварца основной промышленной стадии – присутствие в нем ФВ, свидетельствующих о вскипании растворов. С этим явлением можно связать понижение давления в течение кварц–топаз–касситеритовой стадии (рис. 4). Э.Рёддер подчеркивает, что «свидетельства "кипения" флюидов [на Sn–W грейзеновых месторождениях] обычны» (Рёддер, 1987, т. 2, с.275). Тем не менее это явление рассматривается достаточно редко, поэтому данный случай имеет несомненный интерес. Результатом вскипания флюидов является понижение температуры и увеличение pH и фугитивности кислорода, как следствие удаления кислотных и восстановительных компонентов в газовую фазу; последнее в сочетании с понижением температуры способствует отложению касситерита (Drummond, Ohmoto,1985; Halley, Walshe, 1995; Ren et al, 1995).

Заключение

Полученные данные позволяют сделать ряд выводов, касающихся условий формирования месторождения Сырымбет.

а. Месторождение сформировано в ходе длительного многоэтапного и многостадийного эндогенного процесса, связанного с неоднократным проявлением гранитного магматизма, источником которого являлся долгоживущий глубинный магматический очаг.

б. Значительная часть минеральных ассоциаций образовалась при высоких (от 300° до 550°С или даже выше) температурах из гетерогенных флюидов высокой солевой концентрации (до 60 и более экв. вес.% NaCl); в этот период флюиды состояли из высокоплотного солевого расплава и водного солевого раствора–рассола.

в. В ходе эндогенного процесса гетерогенная флюидная система сменяется гидротермальной с сохранением в высоких температур и солевых концентраций. В течение каждого этапа температура и концентрация постепенно уменьшаются, а каждый новый этап сопровождается скачкообразным повышением этих параметров.

г. Отложение основной массы касситерита происходит при понижении температуры с 410 до 340°С и падении давления с 2 до 0,6 кбар, сопровождающемся вскипанием флюидной системы. Эти факторы можно считать основными для отложения касситерита (такой важный фактор, как реакция флюидов с вмещающей средой, здесь не рассматривается).

Из сравнение с имеющимися в литературе данными по условиям образования оловоносных грейзенов следует, что на месторождении Сырымбет флюидная система отличалась более высокими температурами и очень высокими солевыми концентрациями. Определяющими при формировании такого месторождения с уникальными запасами следует считать:

тесную генетическую связь с длительно эволюционирующим гранитным очагом;

наличие гетерогенной флюидной системы, где в высокосолевых расплавах накапливается и переносится большое количество олова и других рудных компонентов комплексных руд;

благоприятную геолого–структурную обстановку; многочисленные тектонические нарушения; высокая проницаемость вмещающих пород;

неоднократная активизация разломов, облегчающая поступление в среду рудоотложения новых порций флюидов и способствующая сбросу давления в период отложения основной промышленной стадии минералообразования.

Чередование этапов проявления магматической и флюидной деятельности, многостадийный характер рудоотложения и необычайно высокие концентрации солей в минералообразующей среде свидетельствуют о генетической связи рудоносных флюидов с глубинным очагом лейкогранитных магм с редкометальной специализацией. Именно это привело к развитию длительного рудообразующего процесса, начавшегося уже на заключительной стадии активности магматического очага.

Месторождение Сырымбет можно рассматривать как хороший пример возможности изучения эволюции рудно–магматической системы при формировании уникальных оловорудных грейзенов – от внедрения гранитной магмы до завершающей низкотемпературной типичной гидротермальной стадии. Для этого необходимо провести дополнительно изучение флюидных включений в разновозрастных гранитных телах, определяющих появление каждого из этапов минералообразования.

Список литературы

Величкин В.И., Киселева Г.Д., Крылова Т.Л., Никонов Б.С. Геологические и физико–химические условия рудообразования с участием высококонцентрированных флюидно– солевых систем на уникальном месторождении Сырымбет (Северный Казахстан). – Осн. проблемы в учении о магматоген. рудн. месторожд. Тезисы докл. Междунар. симпозиума, посвящ. 100–летию акад. АТ. Бетехтина, Москва, апрель 1997 г. Москва, 1997, с. 27–29.

Долгов Ю.А., Базаров Л.Ш., Бакуменко И.Т. Метод определения давления во включениях с помощью совместного применения гомогенизации и криометрии. – Минералогич. термометрия и барометрия, 1968, Москва, Наука, т.II, с. 9–16.

Крылова Т.Л., Киселева Г.Д., Тимофеев А.В. Некоторые данные о флюидном режиме формирования уникального оловянного месторождения Сырымбет (Северный Ка-

захстан). – Тезисы докл. IX Междунар. конф. по термобарогеохимии (октябрь 1999г.), ВНИИСИМС, Александров, 1999, с. 188–191.

Маракушев А.А., Граменицкий Е.Н., Безмен Н.И. и др. Процессы рудной концентрации в магматических системах. – Эксперимент, проблемы геологии, Москва, Наука, 1994,с.182–245.

Маракушев А.А., Шаповалов Ю.Б., Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И. Экспериментальное моделирование рудогенерирующей способности гранитных магм. – Экспер. итеоретич. моделирование процессов минералоообразования, Москва, Наука, 1998, с. 104–118.

Маршукова Н.К., Доронкин Е.В., Бурова Т.А. Роль вмещающих пород в проявлении минералого–геохимической зональности на оловорудных месторождениях грейзенового геолого–промышленного типа. – «Новые данные по геологии месторождений олова» (сб. научн. трудов ВИМС). Москва, 1992, с. 104–119.

Некрасов И.Я., Сущевская Т.М. Физико–химические условия переноса и отложения олова. – Геология оловорудных месторождений СССР, т. 1, Москва, Недра, 1986, с. 209–236.

Павловский А.Б. Формационные и геолого–промышленные типы оловорудных месторождений. Отеч. геология, N 7, 1993, с. 41–50.

Рёддер Э. Флюидные включения в минералах, т.т. 1 и 2. – Москва, Мир, 1987.

Сирина Т.Н. Оловорудное месторождение Сырымбет (Северный Казахстан). Геол. рудн. месторожд., N 5, 1994, с. 443–454.

Хотеев А.Д., Шульц А.М., Сапожников Р.М. Компекс микротермокамер для изучения газово–жидких и расплавных включений в минералах. – Термобарометрия и геохимия рудообразующих флюидов (по включениям в минералах). Тезисы докл. VII Всес. сов.; Львов, 1985, ч.1, с. 54.

Drummond S.E., Ohmoto H. Chemical evolution and mineral deposition in boiling hydrothermal systems. – Economic geology, v.80, n. 1, 1985, p. 126–147.

Halley S.W., Walshe J.L. A reexamination of the Mount Bischoff cassiterite sulfide scarn, Western Tasmania. – Economic geology, v. 90, n. 6, 1995, p. 1676–1693.

Kiseleva G.D., Laputina I.P., Chukhrova O.F., Tyuleneva V.V. U–Th and Au–Bi–Te–Zn mineralization of the unique rare–metal – tin deposit Syrymbet (Republic of Kazakhstan). – 16th General Meet. IMA, September 1994, Piza, Italy, Abstr. vol., p.p. 205–206.

Potter, II, R.W. Pressure corrections for fluid–inclusions homogeniation temperatures based on the volumetric properties of the system NaCl–H20. – U.S.Geol. Survey J. Res., 1977, 5, p. 603– 607.

Ren S.K., Walshe J.L., Paterson R.G. et al. Magmatic and hydrothermal history of the porphyry–style deposits of the Ardlethan tin field. New South Wales, Australia. – Economic geology, v. 90, n. 6, 1995, p. 1620–1645.

Tyulenev V.M., Tyuleneva V.M., Kiseleva G.D., Laputina I.P., Chukhrova O.F. Mineralogical and geochemical peculiarities of the unique rare–metal – tin deposit Syrymbet (Republic of Kazakhstan). – 9th Symp. IAGOD, August 1994, China, Abstr. vol. 2, p.485–486.

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской Академии Наук (ИГЕМ РАН)

УСЛОВИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ФЛЮОРИТА В РЕДКОЗЕМЕЛЬНО–ФЛЮОРИТОВОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ ДУНКЕЛЬДЫК (ВОСТОЧНЫЙ ПАМИР)

А. Р. Файзиев, Ф. Ш. Искандаров, Ф. Г. Гафуров

Дункельдыкское месторождение расположено в пределах одноименного блока Рушанско–Пшартской зоны Восточного Памира и приурочено к разлому глубокого заложения, отделяющего его от Центрального Памира. Локализовано оно в породах Верхнедункельдыкского щелочного массива неогенового возраста и вмещающего его песчано–сланцевых отложений триаса, в которых наблюдаются мощные зоны катаклаза и милонитизации. Щелочной массив это многофазное субвулканическое тело грубо штокообразной формы, длина которого около 2,5 км, а ширина порядка 1,0 км. Сложен он сиенитами, бороланитами, фергуситами, сиенит–порфирами и др. В периферических частях массива нами в конце восьмидесятых годов были найдены карбонатитовые тела, которые как бы кольцом обрамляют его. Они образуют дайки и дайкообразные тела, мощность которых колеблется от 10–12 см до 3,5 м, а иногда и более.

Оруденение на Дункельдыке имеет сложный минеральный состав. Наиболее распространенными минералами, наряду с флюоритом, являются кальцит, ангидрит, целестин, апатит, флогопит, сфен, мусковит, пироксены, амфиболы, калишпат и другие. Менее развиты эвдиалит, цоизит, стронцианит, фторкарбонаты редких земель, бритолит, пирит, галенит, сфалерит, пирротин, халькопирит и другие.

Флюорит на месторождении является минералом, который встречается почти во всех минеральных парагенетических ассоциациях. Он встречается как акцессорный минерал щелочных пород (сиенитов, сиенит–порфиров), является существенной частью карбонатитов, находится в целестиновых и ангидритовых жилах и жилообразных телах, в скарноидах, эксплозивных и эруптивных брекчиях и других образованиях. Но основное количество плавикового шпата сосредоточено в штокообразных телах, многочисленных жилах, прожилках и гнездах преимущественно флюоритового состава, содержащих также карбонаты, окислы, сульфиды, сульфаты, фосфаты и силикаты.

Исследования флюидных включений во флюоритах показывают, что в них широко развиты эпигенетические и значительно реже сингенетические включения минералеобразующей среды. Размеры первичных включений колеблются от 0,005 до 0,8 мм, изредка достигают 1,5 мм. Форма вакуолей чаще изометрическая в виде отрицательных кристалликов–гексаэдров и очень редко октаэдров и тетраэдров. Реже включения округлые, удлиненные призматические и каплевидные. При комнатной температуре граница раздела первичных включений минерала–хозяина в большинстве случаев практически неразличима. Включения нередко фиксируются по отдельным кристалликам–узникам и пузырькам газа. Это объясняется весьма высоким показателем преломления растворов включений, приближающимся к показателям преломления флюорита.

По агрегативному состоянию первичные включения во флюорите бывают твердофазовые, кристаллогазовые, кристаллофлюидные и, исключительно редко, газовожидкие.

Твердофазовые включения отмечаются лишь во флюорите из эксплозивных брекчий. Они имеют каплевидную форму размером до 0,1 мм. В них наблюдаются тонкозернистые анизотропные кристаллические фазы, не имеющие определенную кристаллографическую огранку. Границы вакуолей заметны, показатель преломления твердых фаз включений больше, чем у минерала–хозяина. Газовая и жидкая составляющая в твердофазовых включениях даже при больших увеличениях микроскопа не фиксируются. Образование этих включений происходит, по–видимому, в процессе дегазации флюоритообразующего расплава при резком падении давления в результате взрывных явлений.

Кристаллогазовые включения встречаются значительно чаще, чем твердофазовые. Они характерны как для флюорита брекчиевых зон, так и минерала из жил и прожилков. Эти включения крупные (до 0,2–0,3 мм), объемистые. Иногда после полной гомогенизации они приобретают форму отрицательного куба. При комнатной температуре включения состоят из газовой фазы, двух– трех мелких изотропных и одного–двух анизотропных кристаллических фаз с соотношением соответственно 1,0:1,0:0,3. Гомогенизация кристаллогазовых включений происходит как в газовую фазу, так и в расплав, что свидетельствует о вскипании расплава.

Кристаллофлюидные включения являются наиболее распространенными среди первичных консерватов. Они отмечаются во флюоритах всех парагенетических минеральных ассоциаций. Эти включения имеют разнообразную форму, но наиболее характерными являются объемистые субизометрические закупорки. Распределены они по одиночке и группами. Границы вакуолей от расплывчатых неясных до заметных. В последнем случае показатель преломления содержимого вакуолей больше, чем у флюорита. В кристаллофлюидных включениях на долю газовой составляющей приходится порядка 5–10 % от объема вакуолей. Жидкая фаза по объему занимает около 10–15 %, а весь остальной объем включений занят твердыми фазами. Среди них одна группа твердых фаз имеет изометрическую форму преимущественно кубической огранки. При скрещенных николях они проявляют изотропию. Это галоиды натрия и калия. Другая группа фаз имеет как удлиненную, так и изометрическую форму. При скрещенных николях они анизотропны. Отдельные кристаллические фазы имеют перламутровую интерференционную окраску. Анизотропные фазы диагностируются как карбонаты и гидрокарбонаты натрия калия и кальция. При одном николе все кристаллы–узники бесцветные водяно–прозрачные.

Первичные газово–жидкие наряду с кристаллофлюидными включениями отмечены лишь во флюорите из зон брекчирования. В них соотношения газа к жидкости составляет 1,0:1,5–1,0:1,0. В кристаллофлюидных консерватах среди твердых фаз главенствующая роль принадлежит изотропным узникам, количество которых достигает трех. Они сравнительно крупные и имеют форму куба. Анизотропные фазы мелкие и плоские. Соотношение изотропных к анизотропным дочерним минералам составляет 6:1. Газовая фаза занимает 1:15 часть объема вакуолей. На долю водного раствора приходится до 30 % объема закупорки. Гомогенизация как газово–жидких, так и кристаллофлюидных включений происходит в сходных температурных условиях в жидкую фазу.

Помимо охарактеризованных первичных включений очень часто во флюоритах отмечаются твердые минералы–спутники вне флюидных включений. Они удлиненные, эллипсовидные и трубчатые с размерами до 0,03 мм в ширину. Вокруг этих твердых включений часто наблюдаются плеохроичные дворики, выраженные в виде темно–фиолетовой каемки. При одном николе минералы–спутники бесцветные, контуры их четкие. Показатель преломления их значительно выше флюорита. При скре-

щенных николях они имеют синюю интерференционную окраску. Диагностируются эти включения как фосфато–силикат редких земель и кальция–бритолит.

Вторичные включения во флюорите располагаются либо по плоскостям спайности и в трещинках, либо по всему объему флюорита без определенной закономерности. Вторичные включения характеризуются многообразием форм: трубчатые, каплевидные, овальные и неправильные. Размер их колеблется от 0,001 до 0,07 мм. Границы включений предельно четкие. Среди вторичных включений преобладают двухфазовые газовожидкие. Многофазовые консерваты встречаются значительно реже. Соотношение газа к жидкости в двухфазовых вакуолях колеблется от 1:3 до 1:10. В трех– и четырехфазовых включениях, помимо газа и жидкости, присутствуют изотропные и (или) анизотропные минералы, чаще всего полуограненной изометрической формы.

В целом сингенетические включения во флюорите из Дункельдыкского месторождения характеризуются обилием минералов–узников (галоидов, карбонатов, гидрокарбонатов, сульфатов, гидроокислов), высокими показателями преломления маточных флюидов, азональным расположением вакуолей в минерале–хозяине. Эпигенетические же включения бедны твердыми фазами или вовсе лишены их. Они характеризуются сравнительно низкими показателями преломления по отношению к минералу–хозяину и цепочкообразным расположением вакуолей.

Ниже приведем данные термометрических исследований флюорита из различных парагенетических минеральных ассоциаций.

В акцессорном флюорите из сиенитов анализированы первичные многофазовые кристаллофлюидные включения с газовой фазой. Границы вакуолей четкие. Полная гомогенизация включений наступает при 840–860°С в расплав. Вторичные включения в акцессорном флюорите двухфазовые газовожидкие с предельно четкими границами вакуолей. Гомогенизация их происходит в жидкую фазу при 240–300°С.

Во флюорите из карбонатитов флюидные включения отмечаются значительно реже. Они обнаружены и изучены в двух образцах. Первый отобран из маломощной (30 см) карбонатитовой жилы, где наряду с кальцитом встречаются среднезернистый желтовато–белый флюорит и редкие зерна пирита. Включения в этом флюорите кристаллофлюидные с нечеткими контурами вакуолей. Во включениях присутствуют до 7 твердых фаз, газовый пузырек и водный раствор. При нагревании сначала гомогенизируется газовая фаза при температуре 150–165°С, затем при 170–190°С растворяется наиболее легко растворимый изотропный минерал–узник. При дальнейшем нагревании наблюдается постепенное округление твердых фаз и при 315–320°С растворяется наиболее значительная по объему изотропная фаза, а анизотропные фазы растворяются начиная с температуры 590° вплоть до 700°, т.е. до полной гомогенизации всех твердых фаз. После этого включения превращаются в каплю расплава–раствора со слабо различимыми контурами, т.е. его показатель преломления близок к флюориту. При охлаждении включений до комнатной температуры восстанавливаются все фазы.

В образце флюорита из карбонатита с графической структурой встречаются крупные одиночные первичные кристаллофлюидные семи–восьмифазные включения. Газовый пузырек в них гомогенизируется при 210°, а при 330–340°С минерал растрескивается, что не позволяет получить полную информацию о температуре кристаллизации флюорита.

Вторичные включения во флюорите из карбонатитов очень широко распространены. Они двух– и трехфазовые. В последних, кроме газовой фазы и водного раствора, присутствует изотропная твердая фаза. Исчезновение твердых фаз в трехфа-

зовых включениях происходит при 235–270°С, а полная их гомогенизация происходит при 300–360°С.

Во флюорите из скарноидов обнаружены два типа одиночных первичных включений. Первая группа консерватов – это трехфазовые газовожидкие с твердой анизотропной фазой. В них полная гомогенизация в жидкую фазу происходит при 800° Другая группа представлена многофазовыми кристаллофлюидными, с газовым пузырьком, включениями. Среди твердых фаз преобладают анизотропные минералы–узники. Газовая фаза в этих включениях гомогенизируются при 140–180°С. Последними гомогенизируются при 825–840°С анизотропные узники и после этого граница включений сливается с минералом–хозяином. Это указывает на сходство показателя преломления флюорита и расплава–раствора при высокой температуре. При понижении температуры в термокамере происходит восстановление фаз и границ вакуолей.

Весьма богатый аналитический материал по гомогенизации флюидных включений получен для флюорита из флюоритовых штокверков, жил и прожилков» В этом флюорите развиты кристаллофлюидные включения с газовой фазой» Гомогенизация последней в разных образцах флюорита происходит в очень широком диапазоне температур – 100–340°С. Полное растворение (плавление) твердых фаз также происходит в широких пределах температур 550– 870°С.

Ниже дадим подробное описание термометрического анализа включений во флюорите некоторых из жил.

Первичные включения во флюорите одной из жил мелкие одиночные, кристаллофлюидные. Основной объем вакуолей занят твердыми фазами, а на долю газовой фазы приходится около 10 % объема включений. Полная гомогенизация включений происходит при 645°. При охлаждении до комнатной температуры восстанавливаются все твердые фазы в виде мелких кристалликов в разных участках вакуолей. При повторном нагревании этих же включений при 335–340°С наблюдается перекристаллизация твердых фаз с образованием более крупнокристаллических агрегатов. При 370° некоторые изотропные кристаллики растворяются. При 460° граница вакуолей сливается с минералом–хозяином. При 500° растворяются все изотропные минералы–узники, в вакуолях остаются лишь скелетные кристаллики анизотропных фаз, имеющие призматический габитус. При 610° заново начинают проявляться очертания вакуолей, а при 640–645°С происходит полная гомогенизация.

При медленном остывании нагретых включений при 565° сначала гетерогенизируется газовая фаза, а при 550° начинает кристаллизоваться водяно-прозрачный анизотропный узник удлиненно–призматической формы. При дальнейшем охлаждении вдали от ранее Сформировавшихся кристаллических фаз и газового пузырька возникают анизотропные кристаллические фазы. При 430° кристаллизуется первый изотропный узник изометрической формы. При последующем понижении температуры в термокамере пузырек придавливается вновь образованными кристалликами и приобретает эллипсовидную форму. Процесс кристаллизации твердых фаз практически завершается при 240°. При этом большое количество мелких изотропных кристалликов–узников со всех сторон обволакивают более крупные анизотропные фазы, создавая по существу чехол для ранее образованных твердых фаз. При 120° происходит перераспределение вещества во включениях с образованием крупных выделений изотропных минералов–узников. При повторном нагревании этих же включений были получены первоначальные результаты температур гомогенизации. В целом, воспроизводимость результатов гомогенизации дает надежную гарантию достоверности полученных данных.

В бледно–фиолетовом флюорите другой жилы были обнаружены полураскристаллизованные каплевидные включения с многочисленными анизотропными и 2–3 изотропными фазами. Расплавление твердых фаз при нагревании начинается при 600–625°С и завершается при 960–1050°С. При этом включения превращаются в однофазовый жидкий расплав, который при медленном остывании образует агрегат из твердых фаз, причем более крупнокристаллический, чем первоначальный. Очень высокая температура гомогенизации указанных рас плавных включений связана, по–видимому, с дегазацией первичного флюорит о образующего расплава в результате резкого падения давления (Ермаков, Долгов, 1979; Реддер, 1987).

Были исследованы флюориты из зон брекчирования. В них, как отмечалось выше, наряду с кристаллофлюидными обнаружены и первичные газовожидкие включения. В последних гомогенизация происходит при 450–495°С. В кристаллофлюидных включениях при 140– 150°С гомогенизируется газовая фаза, первый изотропный узник растворяется при 235–250°С, а полное растворение твердых фаз наблюдается при 450–495°С. Как видно, несмотря на различное агрегатное строение, гомогенизация газовожидких и кристаллофлюидных включений происходит при одинаковых температурах.

Криометрические исследования первичных существенно газовых включений свидетельствуют о наличии углекислого газа в этих консерватах. Эти включения сингенетичны рас плавным включениям, возникшим при вскипании минералообразующей среды. При охлаждении в газовой фазе конденсируется CO_2, частичная гомогенизация которого происходит в газовую фазу при 7,5°С (плотность CO_2 – 0,806 г/см^3) (Спр. химика, 1968). Температура плавления углекислоты составляет (–) 58,5°С, что указывает на наличие небольшой примеси метана. Давление при 635–710°С по PTX – диаграмме CO_2 для высоких температур и давлений (Смит, 1968) составляет 220–290 бар.

Состав и концентрация кристаллофлюидных включений оценивались кристаллооптическими исследованиями твердых фаз в соответствии с методическими приемами, предложенными В.А. Калюжным (1958, 1960), Н.П. Ермаковым (1965), Ю.А. Долговым с соавторами (1968), А.В. Пизнюром (1973) с использованием диаграмм по системам NaCl–H_2O (Стырикович, Хайбуллин, 1956; Sowrirojan, Kennedy, 1962), NaCl–KCl–H_2O (Леммлейн, Клевцов, 1955; Roedder, 1971). Полученные данные свидетельствуют о том, что в составе флюоритообразующих флюидов присутствовали хлориды, карбонаты, сульфаты и фториды натрия, калия и кальция, общая концентрация которых оценивается в 75–90 вес %. Дополнительным фактором в пользу присутствия хлорида кальция в составе флюид о образующих флюидов служит равенство или более высокий показатель преломления кристаллофлюидных включений по сравнению с минералом–хозяином, т.е. флюоритом при комнатной температуре (Iskandarov, Faisiev, 1989).

Криометрические исследования первичных газовожидких включений флюоритов из зон брекчирования дают основание считать, что в составе растворов (t эвт. (–) 37,5°С) преобладали хлориды магния и натрия, а концентрация их составляла 28 вес.%. Суммарная концентрация солей в кристаллофлюидных включениях из этих зон составила 60 вес.%.

Обобщая весь фактический материал по физико–химическим параметрам минералообразования можно отметить следующее:

1. Формирование флюоритового оруденения на Дункельдыкском месторождении происходило в очень широком интервале температур 450–1050°С. Основное количество флюоритовой минерализации образовалось при температурах 650–870°С,

близких к температуре магматического процесса.

2. Агрегатное состояние включений минерале образующих флюидов и температуры их гомогенизации свидетельствуют о формировании руд, главным образом, из галоидно–карбонатного магматического расплава. Присутствие в некоторых пробах флюорита включений преимущественно водного раствора и сравнительно низкие температуры их гомогенизации указывает на то, что в заключи– тельных стадиях становления минеральных комплексов месторождения участвовали и высокотемпературные гидротермальные растворы.

3. В составе рудо образующих флюидов значительная роль принадлежит галоидам, карбонатам и сульфатам щелочных и щелочно– земельных элементов, концентрация которых оценивается в 75–90 вес.%; концентрация солей водных растворов включений составляет 28–60 вес.%.

4. Давление в период образования плавиковошпатового оруденения оценивается в 220–290 атм. В целом кристаллизация флюорита на Дункельдыкском месторождении происходила в приповерхностных условиях.

Список литературы

1. *Долгов Ю.А., Базаров Л.Ш., Бакуменко И.Т.* Метод определения давления во включениях с помощью совместного применения гомогенизации и криометрии. В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия, 1968. Т. 2, с.9–17.
2. *Ермаков Н.П.* Состояние и деятельность флюидов в гранитнътх пегматитах камерного типа. В кн.: Минералогия и генезис пегматитов. М.: Наука, 1965. с.140–160.
3. *Ермаков Н.П., Долгов Ю.А.* Термобарогеохимия. М.: Недра. 1979. 271 с.
4. *Калюжный В.А.* К изучению состава минералов–узников многофазовых включений. Минерал, сб. Львовск. об–ва. 1958. с.116–128.
5. *Калюжный В.А.* Методи вивчения богатофазовых включень у мінералах. Киев: Вид–во АН УРСР. 1960. 168 с.
6. *Леммлейн Г.Г., Клевцов П.В.* Физико–химический анализ жидких включений в кварце, содержащих кристаллики галита и сильвина. Зап. ВМО, 1955, ч. 84, вьш.1, с.47–52.
7. *Пизнюр А.В.* Основы термобарогеохимии. Львов, Вища школа, 1973, 106 с.
8. *Реддер Э.* Флюидные включения в минералах. Т.2. М., Мир, 1987, 580 с.
9. *Смит Г.* Физическая геохимия. М., Недра, 1968, 475 с.
10. Справочник химика. Т.I. М., Госхимиздат, 1963, 405 с.
11. *Стырикович М.А., Хайбуллин М.Х.* Диаграммы фазовых равновесий систем: $NaCl–H_2O$, $Na_2SO_4–H_2O$, $CaSO_4–H_2O$, $SiO_2–H_2O$. Докл. АН СССР, 1956. т.109, с.962–965.

ТГУ, Душанбе

ПЕРВЫЕ ДАННЫЕ ОБ УСЛОВИЯХ ФОРМИРОВАНИЯ ЗОЛОТОРУДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ КУРАНАХ (ЦЕНТРАЛЬНЫЙ АЛДАН, ЯКУТИЯ) ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИЗУЧЕНИЯ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ

А.Н. Краснов, Е.О. Грознова

Центральный Алдан – крупный золотодобывающий район на юге Якутии. Здесь разрабатывались и разрабатываются как коренные так и россыпные золоторудные месторождения. В этом регионе выделяют несколько типов месторождений коренного золота, связанные с мезозойской магматической активизацией: золото– порфировое оруденение (Рябиновый массив), золото–сульфидное оруденение Лебединского типа, золото–урановое оруденение в зонах разрывных нарушений (Эльконский горст) и переотложенное золотое оруденение в каретах (Куранахский тип) [1]. В настоящее время Куранахское золоторудное месторождение является основным источником добычи коренного золота.

Месторождение расположено в северной части Центральноалданского рудного района в междуречье р.р. Селигдара и Якокута на северном склоне Алданского щита (рис. 1), в Куранахском грабене. Площадь распространения золотой минерализации имеет ширину до 20 км и протяженность 30 км. Исследователи выделяют три группы залежей (рис. 1):

1. Западная (карьеры: Боковой, Новый, Южный)
2. Восточная (карьеры: Делбе, Дорожный)
3. Центральная (карьеры: Северный, Порфировый, Центральный и Канавный).

Геологическая позиция месторождения, минеральный состав руд и метасоматитов подробно рассмотрены в работе [1]. Авторы считают, что оруденение носит площадной характер и приурочено к зоне стратиграфического несогласия на контакте мезозойских и палеозойских пород. Рудные тела контролируются разрывными нарушениями северо–западного простирания и локализованы в карстовых депресиях. Кровля рудных тел ровная и повторяет рельеф дна карстовых депрессий. Залежи имеют лентообразную форму, по данным опробования они прослеживаются на сотни метров и километры, имеют мощность от 2 до 50 м. В составе рудных тел присутствует, в основном, глинистое вещество с обломками метасоматитов и вмещающих пород. Вмещающие породы представлены нижнекембрийскими карбонатными и нижнеюрскими терригенными отложениями, прорванными дайками сиенит– порфиров и минетт мезозойского возраста.

На Куранахском месторождении выделяют несколько типов метасоматитов: (1) регионально распространенные карбонат– калишпатовые гумбеиты; (2) околорудные калишпатиты; (3) золотоносные аргиллизиты и (4) золотоносные джаспероиды (кварц–пирит–адуляровые метасоматиты) [1]. Породы мелко– и микрокристаллические, встреченные в них прожилки кварца, кальцита и флюорита имеют мощность не более 4 мм. В работе [1] приведены данные по температуре декрепитации включений из кварцов и карбонатов, лежащие в пределах 100–200 °С для джаспероидов и 200–250 °С для аргиллизитов.

Флюидный режим на месторождении изучен нами путем исследования флюидных включений (ФВ) методами микротермометрии. Микротермометрия в интер-

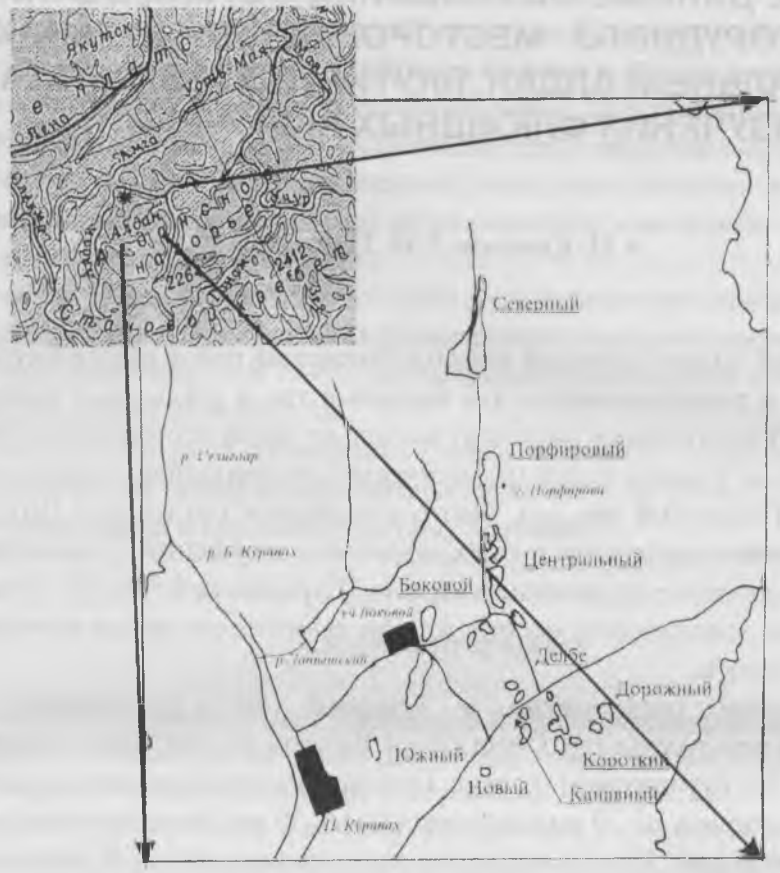


Рис. 1. Географическое положение и схема расположения рудных тел на месторождении Куранах.

вале температур – 196 + 600°С проводилась на термокриокамере «Linkam–THMS600» (Англия) с длиннофокусным объективом 80х фирмы «Олимпус» (Япония) на микроскопе МБИ–15, оснащенном видеокамерой. Точность измерений составляет ±0.2° в интервале температур от 0 до –196°С и ±1.5° в интервале 0–600°С.

Состав включений и концентрация растворов определялись методом криометрии по точкам фазовых переходов при нагревании включений после их замораживания. По температуре плавления эвтектики ($T_{(пл.эв)}$) определялся солевой состав, по температуре плавления льда ($T_{(плав.льда)}$) – концентрация растворов. Результаты интерпретировались в соответствии с работой [2]. Минимальная температура минералообразования определялась методом гомогенизации включений. Полученные результаты приведены в таблице и на рисунке 2.

Изучены включения в кварцевых прожилках из джаспероидов и доломитов, и из прожилков карбоната (кальцита), из аргиллизитов. Размер включений 10 – 30 мкм. Можно выделить три типа встреченных в образцах включений:

1 – двухфазные (газ+раствор) флюидные включения с газовой фазой не более 30% объема (рис. 3. а, г) – основной тип;

2 – трехфазные вакуоли с твердой фазой в кварце из вмещающих пород (рис. 3. б);

3 – включения, имеющие газовый или существенно газовый состав (рис. 3. в).

Включения с углекислотой нами встречены не были. Данные по температурам плавления клатратов трудно интерпретировать однозначно. Нами выявлены темпе-

Таблица

Результаты микротермометрических исследований наиболее характерных включений месторождения Куранах

№ обр.	Порода	Минерал	$T_{зам.}$	$T_{плав.1}$	$T_{плав.2}$	$T_{плав.льда}$	$T_{плав.3}$	Тг	С
15/14	Аргиллизиты,	Карбонат	–50,0	–25,3/–25,6	–11,8/–11,2	–4,3/–4,9	—	+130–+250	6,88–7,73
11/2/3	Джаспероиды	Кварц	–40,3	–21,4/–22,0	–11,2/–11,1	–3,4/–3,8	+4,5	+100– +160	5,56– 6,16
6/1	Вмещающие породы	Кальцит	–34,9		–12,5/–15,5	–4,9/–5,2	+4,8	+130– +150	7,73– 8,14
Прл–33	Вмещающие породы	Флюорит	–52,0	–23,3/–24,9	—	–4,2/–5,0	—	+130– +140	6,74– 7,86

$T_{зам.}$ – температура замерзания включения, $T_{плав.1}$ – появление первой воды, несколько превышает температуру эвтектики, $T_{плав.2}$ – плавление части клатратов неизвестного состава, $T_{плав.3}$ – плавление последних кристаллов клатратов, Тг– температура гомогенизации включений, С – концентрация раствора (мас. % экв. KaCl).

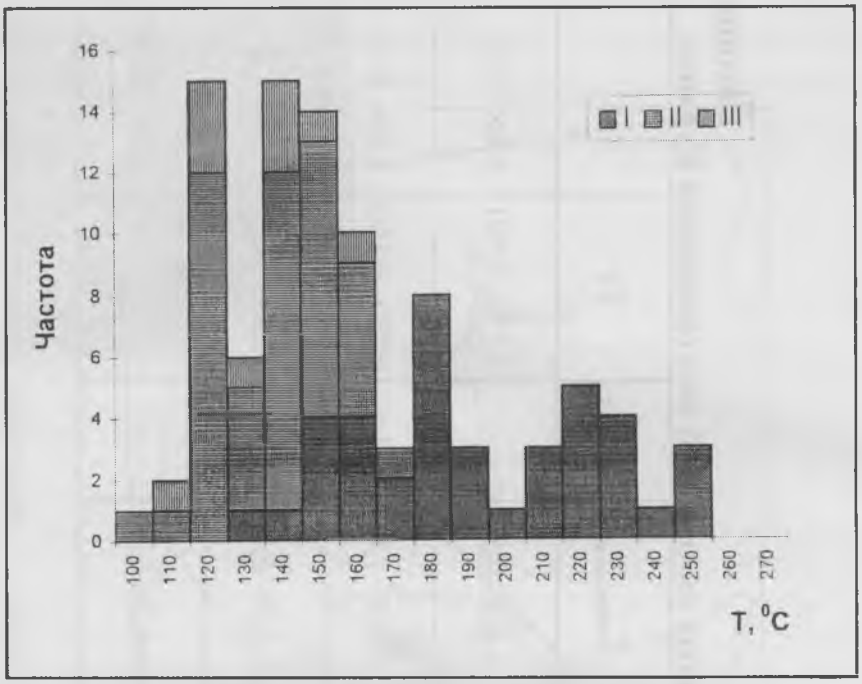


Рис. 2. Сводная гистограмма температур гомогенизации месторождения Куранах. I - карбонаты из аргиллизитов; II - кварц из джаспероидов; III - кварц и карбонат из прожилков во вмещающих породах

ратуры плавления устойчиво повторяющиеся в интервалах –23,3\–25,6; – 11,1\–15,5 и +4,5\+4,8, которые свидетельствуют о сложном составе рудообразующих флюидов. Т плавления 1 совпадает с эвтектикой системы NaCI – H_2O. Т плавления 2 близка к Т плавления эвтектики системы КС1 – H_2O.

Наиболее интересны температуры плавления 3, находящиеся в плюсовой области. Единовременное замерзание этих включений исключает возможность присутствия клатратов CO_2 и метана. Эта фаза не может быть галитом, т.к. концентрации растворов, установленные по температуре плавления льда, составляют 5–8 вес.%. Нельзя также исключить и присутствие $MgCl_2$, однако формы кристаллов клатратов не характерны для $MgCl_2$. По–видимому, Т плавления 3 могут появится за счет растворения гидрокарбонатов или сульфатов [3].

Следовательно, в составе рудообразующих растворов присутствовали NaCI, КС1 и гидрокарбонаты или сульфаты.

Во включениях из кварца вмещающих пород (образец 6/1) эвтектика, характерная для растворов NaCI, отсутствует. По– видимому, основным солевым компонентом этих растворов является КС1.

Концентрации растворов для всех образцов близки и составляют интервал 5,56 – 8,14 мас% экв. NaCI.

Температуры гомогенизации для кальцита из аргиллизитов составляют интервал 133–250°С, для кальцита и флюорита из вмещающих пород и кварца джаспероидов – 100–160°С.

Полученные результаты позволяют предполагать, что в формировании месторождения Куранах участвовали растворы различного происхождения:

Присутствие в растворах NaCI и КС1 обусловлено связью рудообразующих флюидов со щелочными породами, интрузии которых широко развиты как в пределах

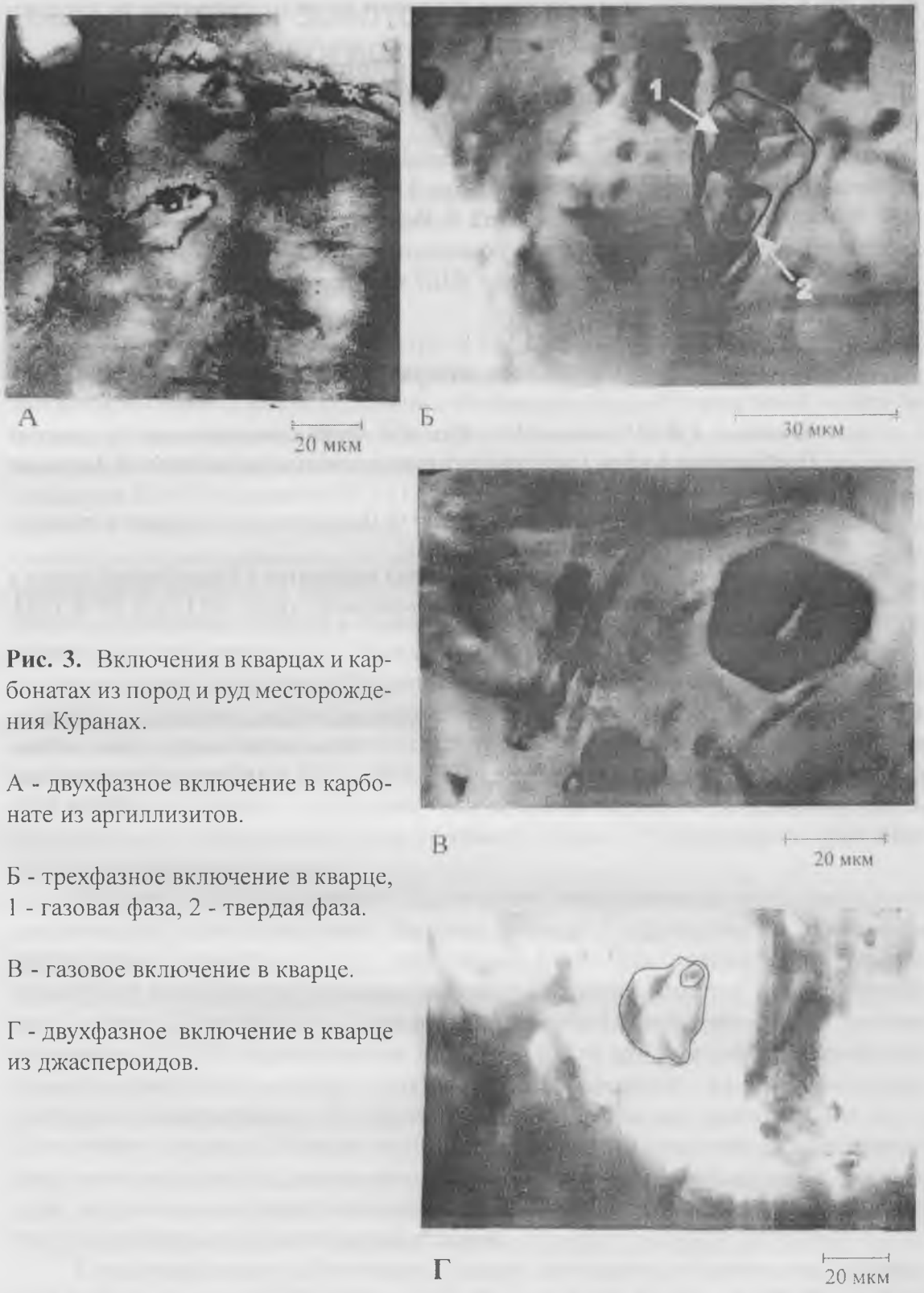


Рис. 3. Включения в кварцах и карбонатах из пород и руд месторождения Куранах.

А - двухфазное включение в карбонате из аргиллизитов.

Б - трехфазное включение в кварце, 1 - газовая фаза, 2 - твердая фаза.

В - газовое включение в кварце.

Г - двухфазное включение в кварце из джаспероидов.

месторождения, так и на всей территории Центрального Алдана.

Обнаружение KCl в растворе флюидных включений отражает специфику метасоматитов, т.к. на территории Центрального Алдана широко распространены именно калиевые метасоматиты.

Предполагаемая карбонатная (сульфатная) составляющая может указывать

на то, что в образовании месторождения участвуют флюиды, связанные со вмещающими осадочными породами.

Таким образом состав флюидных включений отражает характерные черты вмещающих пород и геологических процессов, участвовавших в формировании месторождения Куранах.

Общий интервал температур минералообразования – 100–250°С. Отложение карбонатов в аргиллизитах происходило при 130–250 °С, кварца в джаспероидах – 100–160 °С и для карбонатов и флюорита из вмещающих пород 130–150°С, минералообразующие растворы имели близкую концентрацию 5–8 вес. % экв.NaCl.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Интеграция» проект №2.1–1–399.

Список литературы

1. *Кочетков А.Я., Игумнова Н.С., Ким А.А.* Формационные типы оруденения Центрального Алдана. Геология и геохимия рудоносных магматических формаций зоны малого БАМа. 1986, с.20–31.
2. *Goldstein R.H., Reynolds T.J.* Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals, 1994.
3. *Борисенко А. С.* О возможном определении карбонатов и бикарбонатов натрия в растворах газово–жидких включений в минералах. Докл. АН СССР, 1974, т.214, № 8, с. 16–27.

Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии
Российской Академии Наук
(ИГЕМ РАН)

ТИПЫ ЗОЛОТОКОНЦЕНТРИРУЮЩИХ ПАЛЕОГИДРОСИСТЕМ УКРАИНЫ ПО ДАННЫМ ТЕРМОБАРОГЕОХИМИИ (ТБГХ)

Ю.В. Ляхов, Н.Н. Павлунь, А.А. Сиворонов, А.Б. Бобров, К.М. Поздеев, Н.Л. Галун, С.И. Цихонь

В принятых классификациях (труды М.Б. Бородаевской, Г.П. Волорович, Е.А. Радкевич, И.С. Рожкова, А.А. Сидорова, Н.А. Шило и др.) рудоформационный анализ магматогенно– и метаморфогенно–гидротермальных месторождений золота базируется на рассмотрении преимущественно геологических (в широком смысле) и минералого–геохимических признаков. Принципиально важны и плодотворны представления Н.В. Петровской (1973 г.) о решающей роли фактора глубинности оруденения и о закономерном снижении "степени термостатирования гидротермальных систем" по мере приближения к синрудной поверхности. Термобарогеохимическая информация последнего десятилетия свидетельствует, что специфические черты физико–химического режима и динамики развития золотого оруденения (в том числе разных геотектонических зон Украины) определялись, именно и главным образом – степенью термостатированности соответствующих палеогидросистем. Последняя, в отличии от неё всегда корректна оцениваемой глубинности оруденения, может выражаться через усреднённые, но вполне конкретные величины вертикального температурного градиента (Ляхов Ю.В., 1988, 1995 г.г.). Научно–практическая оправданность такого подхода доказана в последние годы представительными материалами геологов Львовского университета в виде 2 [x] томной сводки – "Геологическая типизация золотого оруденения Украины".

В процесе ТБГХ–изучения и генетической типизации гидротермальных золотопроявлений и месторождений Украины, наряду с абсолютными величинами интенсивных параметров (Т и Р), оценивались и некоторые относительные показатели общей устойчивости теплового баланса и диапазоны развития рудогенерирующих систем. В частности — усреднённый показатель изменчивости РТ–режима во времени (dT/dP), в пространстве (dT на 100 м, как функция степени термостатирования палеогидросистемы, в понимании Н.В. Петровской), а также размерность регрессивно–инверсионных (и флуктуационных) нарушений режима (dT и dP) в ходе рудного процесса. Характером сочетания именно этих показателей определяются главные особенности физико–химической эволюции рудогенерирующих палеосистем, агрегатные состояния металлоносных флюидных фаз, масштабы зональности, и интенсивности рудоотложения в целом.

Системный анализ собственных и новых литературных материалов (публикации В.М. Артеменко, М.Д. Братусь, Д.К. Возняк, Ю.М. Коптюх, Ю.В. Ляхов, К.М. Поздеев, И.В. Попивняк, Р.И. Россихиной, Л.З. Скакун, В.Б. Степанов, В.Д. Шумлянский) приводит к общему выводу о палеоградиентном характере развития гидротермальных процессов с концентрацией золота в среднетемпературном диапазоне (преимущественно 280–200° С). Динамика процессов и степень неоднородности палеотепловых полей при этом зависели в основном от конкретных геотектонических условий, глубинности и "открытости" рудогенерировавших систем.

На базе ТБГХ–исследований в Украине можно выделить несколько типов оруденения, специфика условий золотоконцентрации в которых связана с деятельностью собственно водных, углекислотно–водных и углекислотно–водно–солевых растворов. Соответственно различают низкобарные (до 20–22 МПа) гидротермальные месторождения вулканогенных поясов (Мужиевское в Закарпатье), среднебарные (до 100–200 МПа) гидротермальные и пневматолитово–гидротермальные в терригенных толщах Донбаса (Нагольный кряж – Бобриковское, Ольховатское), частично в породах гранитоидно–метатерригенного блока Украинского щита (Клинцы, Восточно–Юрьевское). Более разнообразна группа высоко– и гипербарных (до 250–350 МПа) метаморфогенно–гидротермальных месторождений в зеленокаменных структурах (на юге Сурской – Балка Золотая, в Чертомлыкской – Балка Широкая), в чарнокит–гранулитовом геоблоке щита (Майское), в метаморфитах Приазовья (рудопроявления Сорокинской тектонической зоны) и Мармарошского масива Карпат (Сауляк и др.).

Каждая из названных групп месторождений имеет достаточно специфические черты флюидного режима, которые можно выразить с помощью усреднённой величины dT/dP (интенсивность снижения температуры в °С на 1 МПа). Для вулканогенно–гидротермальных процессов она изменяется в пределах 8–12° (в среднем 10°), для плутоногенно–гидротермальных, в том числе с проявлениями пневматолиза – 2.0–8.8° (в среднем 3.0°), а для метаморфогенно–гидротермальных – от 2.5 до 10° (в среднем 1.9–1.4°). Этот показатель можно рассматривать (рис. 1) как косвенное отражение степени "закрытости" (или "открытости") рудогенерирующих систем, и поэтому вполне закономерно его сокращение с переходом от собственно гидротермальных месторождений (низко– и умереннобаричных жильно–штокверковых) к пневматолитово–гидротермальным (среднебарным) и к метаморфогенно–гидротермальным (высоко– и гипербарные, преимущественно прожилково–вкрапленные и вкрапленные зоны).

Показательным является закономерное уменьшение угла встречи соответствующих dT/dP – векторов слияниями изохор обобщённой PT – диаграммы состояния системы H_2O – CO_2 – NaCl (см. рис. 1). Для вулканогенно–гидротермальных процессов свойственно наиболее вкрест–изохорическое их расположение, в то время как для метаморфогенно–гидротермальных — близизохорическое. В целом, вероятно, именно этим объясняется относительно концентрированный тип золотого оруденения в первом случае и, более разтянутый по вертикали, с пониженным содержанием металла — во втором. Очевидно, что, функционально связанный со степенью термостатирования систем, показатель интенсивности изменения их PT–режима следует учитывать не только в целях генетической типизации оруденения, но и при решении практических задач прогнозно–оценочного плана.

Естественно, что с переходом к более термостатированным системам, которые развиваются преимущественно в условиях относительного дефициты свободного пространства, изменяется и морфоструктурный тип оруденения от жильно–штокверкового к прожилково–вкрапленному и собственно вкрапленному. Эта общая закономерность достаточно явственно намечается в отношении золоторудных полей Украины и хорошо коррелируется с данными изучения динамики флюидного режима (см. рис. 1). В отлтичие от метаморфогенно–гидротермальных, магматогенно–гидротермальные процессы развиваются, как уже отмечалось, преимущественно не в изохорическом режиме, вдоль линий двухфазового (газ–жидкость) равновесия растворов типа GH_2O – LH_2O, $GCO_2 + H_2O$ – $LH_2O + CO_2$. Поэтому относительно быстрое (вкрест–изохорическое) изменение плотности флюидных фаз (из–за резкого падения

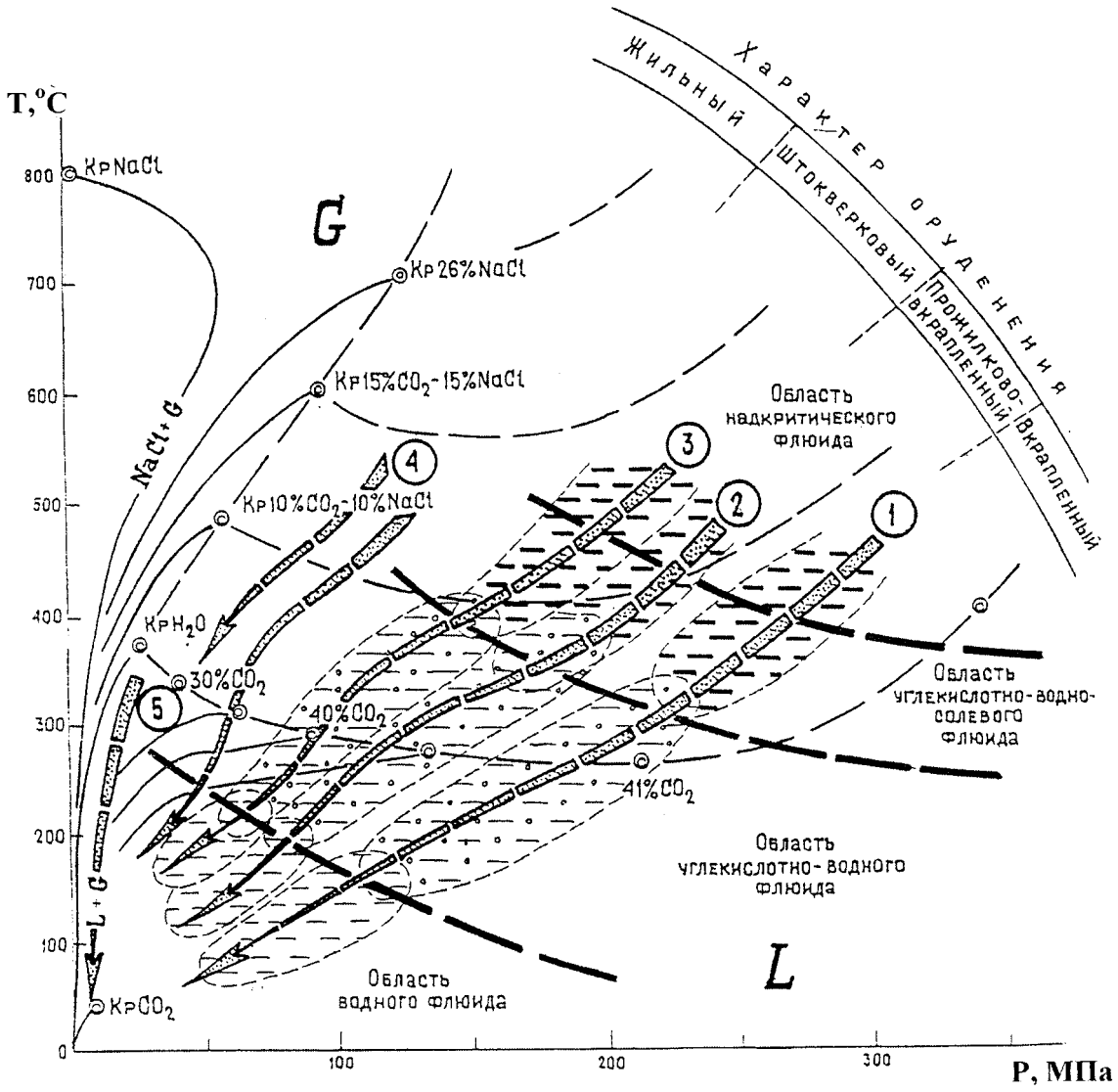


Рис. 1. Термобарический режим золотоконцентрирующих флюидных систем (по многофазовым включениям в минералах).

Показана генеральная направленность эволюции (стрелки с крапом) *метаморфогенно-гидротермальных* процессов золтоконцентрации в пределах Украинского щита (месторождения: 1 - Майское, 2 - Балка Широкая, 3 - Балка Золотая), *плутоногенно-гидротермальных* (4 - типичные для большинства фанерозойских провинций, включая Нагольный кряж) и *вулканогенно-гидротермальных* (5 - Мужиевское и его низкобарные аналоги). Выделены (толстый пунктир) PT-области существования углекислотно-водно-солевого флюида (допродуктивный период), углекислотно-водного (продуктивный на золото) и собственно водного (послепродуктивный).

PT-диаграмма с линиями двухфазового равновесия (сплошные) и критического состояния (тонкий пунктир) системы H_2O-CO_2-NaCl по экспериментальным данным К. Тедхейде, Е. Франко, (1963 г.) и С. Такеноучи, Д. Кеннеди (1963 г.).

давления при хрупких деформациях), обусловливало наиболее существенные нарушения физико–химического равновесия соответствующих систем. Это сопровождалось процессами кипения растворов, их дегазации (главным образом CO_2), изменения pH, Eh и разрушения металлоносных комплексов с кристаллизацией самородного золота в среднетемпературном диапазоне. Именно в этом диапазоне (300–200° С) кривые, которые иллюстрируют PT–режим магматогенно–гидротермальных процессов (5 и 4 на рис. 1) имеют наиболее существенный изгиб с величиной dT/dP более 5. Для месторождений более высокобаричных групп подобные изменения проявлены несколько слабее (dT/dP в ср.2–3) и почти совсем не фиксируются в гипербарных условиях (месторождение Майское), где преобладали пластические до полухрупких деформации. Это свидетельствует о более эволюционном режиме процессов с существенными нарушениями равновесия лишь в участках локального проявления хрупких деформаций; судя по перепадам давления, достаточно значительных для возникновения отдельных золоторудных столбов. Именно в этих геоблоках, где складывалась благоприятная структурная обстановка и динамика термобарических изменений достигла достаточно высоких темпов (градиентов), отмечаются, в общем случае, и значительные концентрации золота.

Таким образом проявления хрупких деформаций являются определяющими не только с точки зрения возможной разгрузки и перемещения (трансляции) металлоносных флюидов, но и как важный регулятор их PT–режима в зонах локализации оруденения. Такие условия, в частности, имели место при формировании жильно–штокверковых и прожилково–вкрапленных зон Сергеевского месторождения, Балки Золотой; и особенно благоприятны в пределах золоторудного поля Балка Широкая с его протяженно–кулисовидными зонами интенсивного катаклаза, сетчатой трещиноватости и даже брекчирования пород в узлах сочленения с поперечными структурами. Четко проявленный, в последнем случае, литологический контроль оруденения железистыми кварцытами объясняется потенциалоопределяющей (для гидротермальной системы) ролью магнетита, как "восстановителя" золота, которое освобождалось при разрушении хлорауратов и иных металлоносных комплексов:

$$(Na,K)\,[AuCl_2] + FeFe_2O_4 \rightarrow Au\downarrow + Fe_2O_3 + (Na,K)\,Cl,$$
$$\text{т. е. } Au^{+} + Fe^{2+} \rightarrow Au^{0}\downarrow + Fe^{3+}$$

Вместе с тем, прослои железистых кварцитов, отличающиеся повышенной компетентностью по сравнению с другими, легко пластически–деформируемыми, петротипами рудовмещающей толши, являлись благоприятными участками дифференцированной хрупкой разгрузки тектонических напряжений.

Для целей определения генетической позиции оруденения немаловажную роль играет характер внутрирудных PT–инверсий и флуктуаций, имевших место в течении гидротермальных процессов (на рис.1 они не показаны, лишь наиболее значимые выделены "перекрытиями" полей факт–материалов). На общем фоне регрессивных изменений интенсивность этих существенных элементов режима достаточно закономерно снижалась не только во времени, но и в пространстве. В целом стабильность PT–режима возростает с переходом от вулканогенно–гидротермальных (инверсии температуры 100–150°С) к плутоногенным (20–100°С) и метаморфогенно–гидротермальным (5–50°С) образованиям, последние с увеличением термостатирования отличаются менее чётким проявлением PT–инверсий, которые инструментально иногда и не фиксируются (рис. 2). Очевидно, что в комплексе с другими данными типоморфизм соответствующих кривых PT–режима с учётом его инвер-

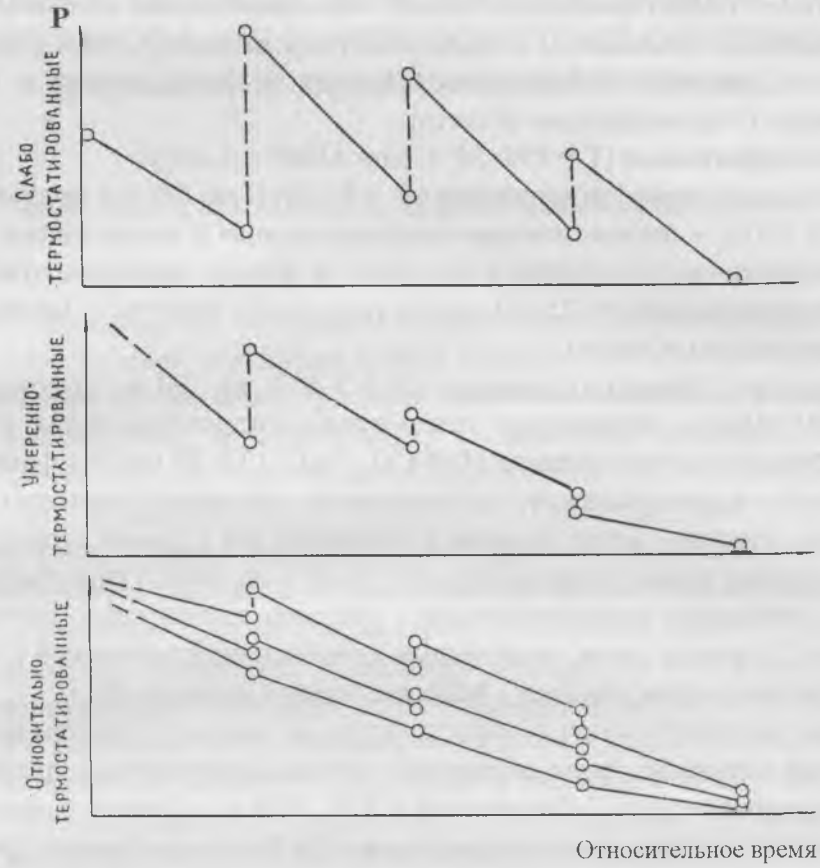


Рис. 2. Типоморфные кривые PT-режимов золоторудных процессов с разной степенью термостатирования палеогидросистем.

1 - вулканогенно-гидротермальные месторождения,

2 - плутоногенно-гидротермальные,

3 - метаморфогенно-гидротермальные (обобщенная реконструкция по термобарогеохимическим данным разных авторов).

сионных нарушений может рассматривается как дополнительный, но важный признак устойчивости теплового баланса и динамики развития рудогенерирующих палеосистем.

Таким образом на базе термобарогеохимических данных для Украины выделяется шесть типов золотоконцентрировавших флюидных систем, природа которых различна.

• **Вулканогенные** (T = 360–50° C при dT/dP = 8–12°).

Слаботермостатированная (с градиентом dt = 20–40° C на 100 м) низкобарная (до 7–8 МПа) – собственно гидротермальная с интенсивным кипением существенно дегазированных растворов низкой концентрации (<1–4 мас% усл. NaCl); генотип – Мужиево (Закарпатье).

Слаботермостатированная (ср. dt = 25° C на 100 м) умереннобарная (до 21–22 МПа) – собственно гидротермальная с периодическим вскипанием слабо газо–соленасыщенных растворов (< 9–11 мас.% усл. NaCl); генотип – Берегово (Закарпатье).

• **Вероятно плутоногенные** (T = 400–50° C при dT/dP = 2–9°).

Умеренно–термостатированная (dt = 10–20 °C на 100 м.) среднебарная (до 100–

150 МПа) – гидротермальная, глубже – пневматолитово–гидротермальная с ограниченным вскипанием слабоконцентрированных углекислотно–водных растворов; генотип – Бобриковское (Нагольный Кряж), возможно Восточно–Юрьевское (Кировоградская область).

• **Метаморфогенные** (T = 450–50° C при dT/dP = 3–10°).

Относительно термостатированная (dt = 8–10° C на 100 м.) среднебарная (до 100–200 МПа) – пневматолитово–гидротермальная с интенсивным кипением углекислотно–водно–солевого раствора, в начале процесса относительно концентрированного (< 25–30 мас.% усл. NaCl); генотип – Балка Широкая (Кировоградская область).

Относительно термостатированная (dt = 5–8° C на 100 м.) высокобарная (до 250–300 МПа) – изначально гетерогенно–гидротермальная с участием сравнительно высокоплотного H_2O–CO_2–NaCl (35–50 мас.%) флюида, затем гомогенно–гидротермальная с ограниченным кипением углекислотно–водного раствора; генотип – Балка Золотая, Сергеевское (юг Сурской структуры).

Относительно термостатированная (dt = 5–8° C на 100 м.) гипербарная (до 350 МПа) – гомогенно–гидротермальная с участием сравнительно плотного H_2O–CO_2–NaCl флюида, затем гетерогенная с интенсивной дегазацией CO_2, в конце существенно водная; генотип – Майское (север Одесской обл.).

По вещественному составу, морфоструктурным типам и условиям локализации месторождения названных групп достаточно хорошо сопоставимы с тремя разноглубинными формациями по Н.В. Петровской (1973, 1976 г.г.). Однако в предложенном выше варианте их генетическая позиция отражается более однозначно, прежде всего благодаря возможности инструментально–количественной оценки уровня баричности и термоградиентности рудогенерировавших систем. В прогнозно–оценочном плане существенно, что с переходом от слабо– к более термостатированным системам закономерно возрастает и вертикальный размах продуктивного оруденения от первых сотен до нескольких тысяч метров. Масштабы же эродированной и сохранившейся части оруденения достаточно просто выявляются с помощью термоградиентного анализа конкретных рудных полей.

Львовский национальный университет
Украина

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ТЕРМОБАРОГЕОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛЕЙ ЗОЛОТОГО ОРУДЕНЕНИЯ В ПРАКТИКЕ ЛОКАЛЬНОГО ПРОГНОЗА

Ю.В. Ляхов, Н.Н. Павлунь, И.В. Попивняк, С.И. Цихонь

Геолого–генетическая типизация и перспективная оценка оруденения является концептуальной основой стратегиии любых поисков, особенно на золото. Она тем более значима при организации прогнозно–поискового процесса в пределах недостаточно обследованных, но потенциально золотоносных провинций. Опыт комплексного исследования представительного числа золоторудных полей разных геотектонических зон (Забайкалье, Алдан, Приамурье, Приохотье, Урал, Казахстан, Узбекистан, Закавказье, Украина) показывает, что надежное, эффективное и своевременное решение проблем типизации и перспективной оценки оруденения может быть достигнуто с помощью специализированного применения всего арсенала методов современной термобарогеохимии [7,13]. Этим открывается путь к познанию кардинальных закономерностей пространственно–временной эволюции физико–химических условий образования месторождений золота, как основы для генетического моделирования процессов минералообразования и выявления новых показателей зональности, глубины развития и перспективности оруденения [10]. Базовыми служат материалы детального геолого–минералогического и термобарогеохимического картирования рудных полей (зон, тел) с построением двумерных и объемных моделей распределения термобарических, декрептометрических, концентрато–криометрических, ионно–газометрических, агрегатно–фазометрических и иных показателей по включениям в минералах; правомерность и методические аспекты таких построений обсуждались неоднократно [8,9,13,17]. Интерпретация термобарогеохимических данных с учётом конкретных геологоструктурных ситуаций позволяет достаточно объективно судить не только об общих чертах генезиса месторождений, природе их зональной структуры, но и о факторах, локально влиявших на характер распространения и концентрации золота. Создается основа для количественной корректировки и практического использования уже апробированного комплекса термобарогеохимических поисково–оценочных критериев золотого оруденения и признаков глубины его распространения [10–13,17].

Типизация и формационный анализ собственно гидротермальных и метаморфогенно–гидротермальных месторождений золота базируются, в основном, на рассмотрении геологических (в широком смысле) и минералого–геохимических факторов (работы М.Б. Бородаевской, Г.П. Воларовича, Е.А. Радкевич, И.С. Рожкова и др.). Вместе с тем плодотворны представления о решающей роли фактора глубинности [14,15], влияние которого сказывалось на главных, в том числе физико–химических особенностях развития золотого оруденения. Представления Н.В. Петровской о закономерном снижении степени "термостатирования гидротермальных систем" по мере приближения к синрудной поверхности, полностью подтверждается результатами термоградиентного анализа по флюидным включениям в минералах золоторудных месторождений [9–13]. Так, величина палеотемпературных градиентов и диапазон их изменений (рис.1) в общем случае уменьшались при переходе от малоглубинных зон оруденения (вертикальный 40...20° С, латеральный 7...1° С на 100м) к среднегду-

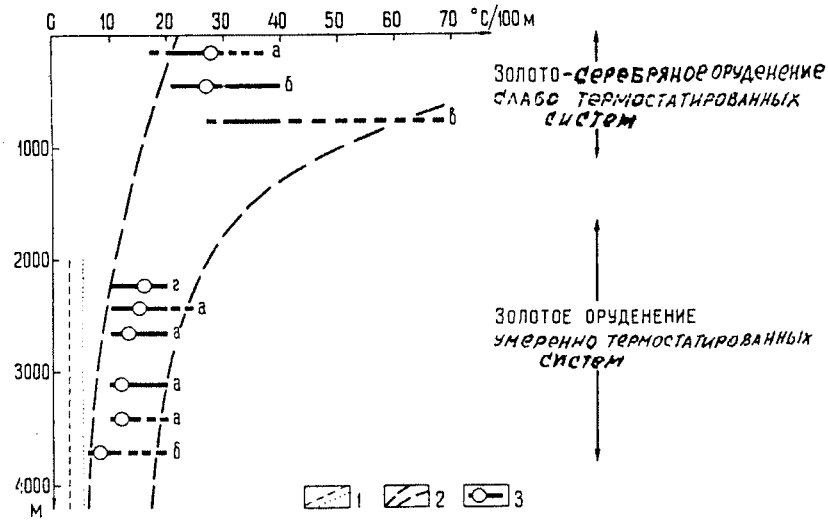


Рис. 1. Палеотемпературные градиенты золотого оруденения разных глубин: 1–геотермические градиенты континентов (3.3 °С/100 м) и областей активного орогенеза (5° С/100 м) по Ф.Г. Смиту (1968 г.); 2 – зона вариаций величины градиентов, по данным изучения флюидных включений в минералах; 3 – диапазон изменения градиента в вертикальном разрезе золоторудных полей Забайкалья (а), Северного Казахстана (б), Приморья (в) и Среднего Урала (г).

бинным (вертикальный от 20...10 до 7...6° С, латеральный 10...3° С) и более глубинным (вертикальный 10...5° С, латеральный до 1° С). Именно этим объясняется закономерное возрастание с глубиной вертикального размаха рудных зон (рис.2) при сокращении средних содержаний полезного компонента; практическая важность этого обстоятельства очевидна и должна учитываться уже на ранних этапах прогнозно–поискового процесса. Надёжными индикаторами глубинности золоторудных формаций могут служить закономерно изменяющиеся показатели давления (от 200...300 до 20...2 МПа), начальной температуры флюидных фаз (от 600...500 до 370...50° С), концентрации растворенных солей (от 50...60 до 4...9 мас% эквивалентно NaCl), режима щелочей (Na^+/K^+ в среднем 7.0...1.3), хлора, двуокиси углерода, высокие содержания которых типоморфны для флюидных включений в минералах глубинных месторождений. Показательны также пределы вариации температурных инверсий (от 5...20 до 110...150 ° С) и вертикальных градиентов (в среднем от 5...10 до 25...30° С на 100м), минимальные при формировании относительно более глубинных руд и резко возраставшие в малоглубинных и приповерхностных зонах оруденения [10]. Специфичны агрегатно–плотностные особенности гидротермальных систем, о которых уже на ранних этапах изучения руд можно судить по распространению в минералах определённых морфо–генетических типов включений: в приповерхностных условиях – периодически вскипавшего водного раствора с низкой концентрацией солей и газов, в среднеглубинных – термобаронадкритического флюида с умеренным солегазонасыщением (отчётливы признаки пневматолиза), в более глубинных – высокоплотного флюида с признаками перенасыщения CO_2 и солями, в первую очередь NaCl (система "трёхфазовой гетерогенизации"). Выявление и диагностика включений соответствующих типов достаточно экспресно осуществляются в процессе микроскопических исследований и не осложнены применением громоздких лабораторно–аналитических испытаний минеральных проб; предполагается при этом известный опыт и тщательность исследований с набором необходимой статистики наблюдений.

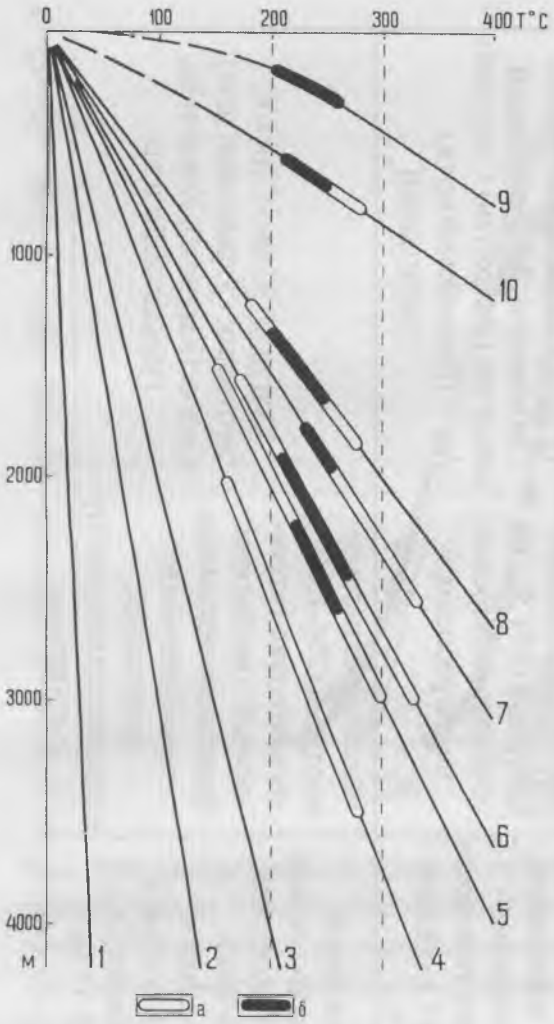


Рис. 2. Зависимость вертикального размаха оруденения от термоградиентных условий рудообразующей системы. Средние геотермические градиенты по Ф.Г. Смиту: 1 – древних щитов (1 °С/100 м); 2 – континентов (3.3); 3 – зон активного орогенеза (5°С).
Средние палеотемпературные градиенты по данным термобарогеохимии золоторудных месторождений: 4 – Казахстана (8°С); 5–9 Забайкалья (Итака – 10°С, Ирокинда – 11°С, Кара – 13°С, Дарасун – 15°С, Балей, Тасеево – 30°С).
Показаны температурные интервалы развития продуктивных стадий (а) и главных золотоносных парагенезисов (б) по данным гомогенизации газово–жидких включений.

Геолого–минералогические данные в сочетании с широким комплексом термобарогеохимической информации свидетельствуют о том, что специфические черты физико–химического режима и динамики развития золоторудных процессов определялись, главным образом, степенью термостатирования гидротермальных систем (табл. 1). Последнюю, в отличие от не всегда достоверно оцениваемой глубины оруденения, можно выразить с помощью усреднённой величины вертикального палеотемпературного градиента конкретной гидросистемы. Методика рассчёта таких градиентов по термобарогеохимическим данным уже обсуждалась [7,9]. Системный анализ собственных и литературных материалов [3–6,13] с учётом работ по рудным провинциям Румынии (M. Borcos, V. Manilici, 1965; M. Savul, V. Pomerleanu, 1961), Западной Австралии (A. Ritchie, 1963), Канады, США, Японии (L. Coleman, 1957; E. Roedder, 1971) позволяет заключить, что наименее термостатированные системы рудообразования характерны, в основном, для вулканогенно–гидротермальных месторождений с низко– и умереннобарическим режимом (до 20–22 Мпа). Умеренно-термостатированные–типичны для подавляющего большинства плутоногенно–гидротермальных формаций, включая золоторудные месторождения в терригенных углеродсодержащих толщах. Относительно термостатированный тип систем присущ, в основном, метаморфогенно–гидротермальным образованиям.

Основные черты многостадийного развития гидротермальных процессов, приводивших к образованию месторождений золота, выявлены в настоящее время с достаточной определённостью [14]. В условиях относительно термостатированных гид-

Таблица. 1

Типы золотоконцентрирующих гидротермальных систем

Степень термостатирования системы, вертикальный градиент, °С/100м	Диапазон флюидного давления, МПа	Агрегатный тип системы, газонасыщение и концентрация солей, мас%	Диапазон и тип эволюции теплового режима, °С	Генотип и аналоги месторождений
Слаботермостатированная (Δt=20-40°, в среднем 25°)	Низкобарный (до 7-8 МПа) Умереннобарный (до 21-22 МПа)	Собственно гидротермальный с появлением коллоидных фаз и преобладанием процессов вскипания дегазированных растворов низкой концентрации (менее 9-11 %)	Средне-низкотемпературный (370-50° С), обычно инверсионно-регрессивный, в низкобарной зоне с элементами прогрессивного	Балейско-Тасеевский - Карамкен, Ойра (Колыма); Многовершинное (Приамурье); Мужиево (Закарпатье), Крипл-Крик (США) и др.
Умереннотермостати-рованная (Δt=10-20°, в среднем 16°)	Среднебарный (до 100-120 МПа)	Пневматолитово-гидротермальный с ограниченным вскипанием углекислотно-водного–флюида умеренной плотности и концентрации (в среднем 15-25 %)	Высоко-среднетемпературный (450-50 °С), отчётливо инверсионно-регрессивный	Дарасунский: Кочкарь, Березовка (Урал); Ключи, Кара, Любовь (Забайкалье); Мурунтауусский: Бакырчик (Казахстан) Соврудник (Енисейский кряж) Сухоложский
Относительно-термостатированная (Δt = 5-15°, в среднем 7°)	Высокобарный (до 250-300 МПа) Гипобарный (до 350 МПа)	Резко гетерогенный углекислотно-водно-солевой флюид высокой плотности, затем гомогенно-гидротермальный с умеренной плотностью и степенью насыщения CO_2 и NaCl (до 30-35 %)	Высоко-среднетемпературный (500-100°С), эволюционно-регрессивный с нечёткими признаками локальных термобарических флуктуаций, сокращающихся к концу процесса	Калгурли: Южно-Сурское, Чертомлык (Украинский щит), Сауляк (Карпаты), Хоумстейк, Поркъю-пайн и др.

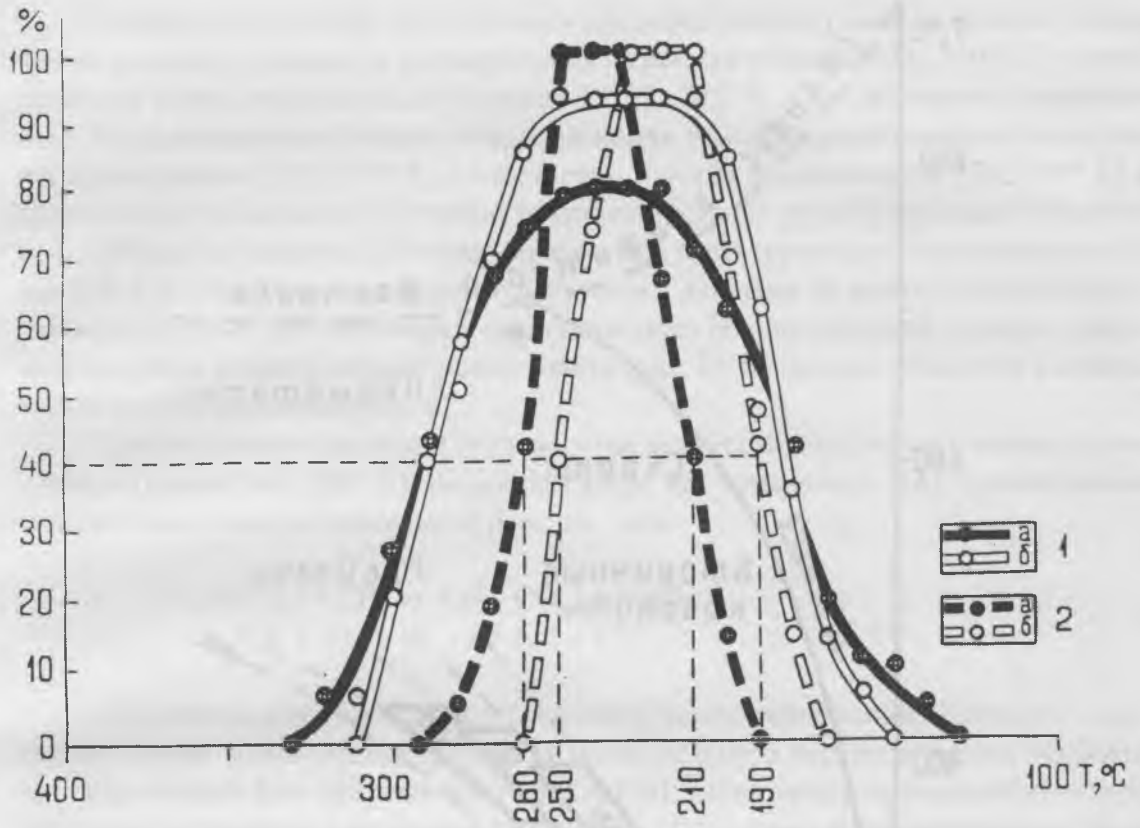


Рис. 3. Температурные условия концентрации золота в гидротермальных системах с разным типом термостатирования. Кривые количественного распределения температур продуктивного минералообразования (1) и интенсивного золотовыделения (2) для слаботермостатированных (сдвоенная тонкая) и относительно термостатированных (толстая) систем.

росистем (средне– и высокобарные) последовательно формировались ряды минеральных комплексов, в общем случае однотипных для большинства месторождений эв– и миогеосинклинальных областей, зон тектоно–магматической активизации и зеленокаменных поясов докембрия [15], в порядке образования: редкометально–кварцевый, пирит–арсенопирит–кварцевый (ранние сульфиды), главный золотоносный кварц–полисульфидный (поздние сульфиды) и кварц–карбонатный. Производными слаботермостатированных систем (низкобарные) являются месторождения золото–серебряных формаций, развитых в пределах многих вулканогенных поясов и некоторых зон молодой активизации. Для них характерны более широкие вариации числа (до 3–6) и состава, преимущественно убогосульфидных (0.5–1.5 %) минеральных комплексов с преобладанием халцедоновидных фестончато–полосчатых и пластинчато–каркасных агрегатов кварца; типоморфны гидрослюды, адуляр, теллуриды, разнообразные сульфосоли и карбонаты [4,15]. Независимо от степени термостатирования, в рамках собственно золоторудной части процессов достаточно отчётливо выделяются 3 " стадии – допродуктивного (ранние сульфиды), продуктивного (поздние сульфиды) и послепродуктивного минералообразования [3–5, 7, 11, 13–15]. В провинциях сложного металлогенического профиля (Забайкалье, Урал, Среднее Приднепровье) нередко широко проявлены также стадии более раннего этапа минерализации молибденит–вольфрамит–кварцевая, турмалин–кварцевая и др. Для вулканогенных месторождений, и собственно плутоно–вулканогенных, свойственны процессы со-

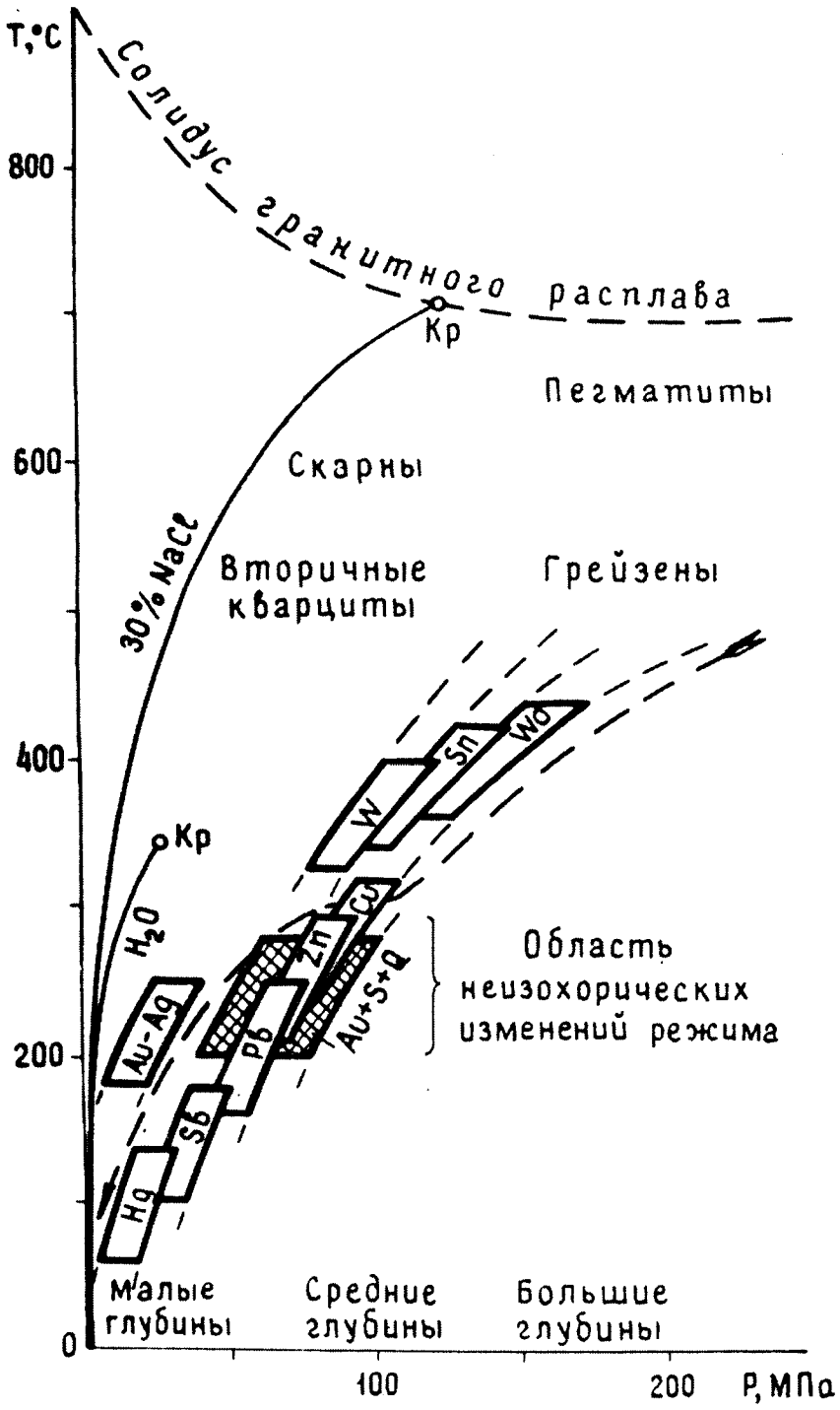


Рис. 4. Термобарический режим формирования промышленных руд постмагматических месторождения по данным изучения флюидных включений в минералах.
Кр. – критические точки соответствующих систем; выделены поля PT–показателей оптимального режима формирования главных металлоносных комплекс=ов; стрелкой показано генеральное направление эволюции процессов, в зонс больших и малых глубин близкое к изохорическому.

вмещения разноформационных образований [3], рудного гибридизма, переотложения и регенерации [14] с увеличением разнообразия в основном послепродуктивных комплексов; примерами могут служить месторождения Приохотья, Приверхоянья, Вост. Забайкалья (Балей, Тасеево), Закарпатья (Мужиево).

Особенности состава золотоносных руд определялись главным образом различиями теплового режима их формирования на ранних стадиях: 500...250° С – в относительно термостатированных условиях и 370...245° С – в слаботермостатированных. В продуктивные на золото стадии вариации температурного режима более–менее существенны (320...170° С, а собственно золотых парагенезисов 270...190° С) и практически не зависели от степени термостатирования рудообразующих палеосистем, глубины их развития и положения в разных структурно–металлогенических зонах [10–12]. Это общее положение согласуется с данными по месторождениям многих золоторудных районов мира и свидетельствует об определённой конвергентности флюидных условий концентрации золота (рис. 3); последнее относится и к некоторым другим металлам (рис. 4).

При достижении системой теплового предела устойчивости золотоносных комплексов (около 260...250° С), решающая роль, как отмечалось [14], принадлежала окислительно–восстановительной реакции типа:

$$Na[AuCl_2] + CH_4 \rightarrow Au^0 + CO_2\uparrow + NaCl,$$
$$\text{т. е. } 8\,Au^{+} + C^{4-} \rightarrow 8\,Au^0 + C^{4+}$$

Это доказывается экспериментальными и исследовательскими данными о преимущественно хлорауратных формах гидротермального переноса золота, особенно на завершающей фазе миграционного цикла [14]; о массовом разрушении таких комплексных соединений в интервале 250...200° С [2] и о прямой корреляционной зависимости золотосодержания в рудах от доли Na^+ и Cl^- в составе флюидных включений [13]; о потенциалоопределяющей роли соединений углерода [1] и накоплении в системе CO_2 за счёт окисления CH_4, а также о резком повышении золотоносности руд в участках вскипания гидротерм и интенсивного удаления CO_2 [11,17,18]. Последнее сказывалось прежде всего на изменении кислотности среды, способствуя ещё большему снижению устойчивости хлорауратных комплексов. При этом стимулировались процессы ступенчатого восстановления золота за счёт окисления дополнительных количеств углерода метана; в магнетитсодержащих рудах роль восстановителя частично выполняется Fe^{++} и другими компонентами переменной валентности. Обособление фазы CO_2 обуславливалось как внешними – в основном тектоническими причинами, приводившими к резким приращением объема систем и взрывообразному вскипанию гидротерм, так и внутренними – фактор "всаливания" (накопление солей) в следствие разрушения металлоносных комплексов или взаимодействия растворов с боковыми породами. Роль последнего особенно важна для относительно термостатированных, в частности метаморфогенно–гидротермальных систем, где преобладали пластические деформации и дегазация протекала спокойно, носила затяжной характер. Это, наряду с малыми величинами термоградиентов (5–8° на 100 м), способствовало не концентрированному развитию оруденения, а рассредотеченному в значительном интервале глубин при сравнительно невысоких содержаниях металла. Подобные ситуации характерны, в частности для полей развития прожилково–вкрапленной золото–сульфидно–кварцевой минерализации в зеленокаменных структурах докембрия; например, в метабазитах Среднего Приднепровья.

Вывод об однотипности физико–химических факторов концентрации золота, при незначительных вариациях на разных глубинах, является одной из предпосылок локального прогноза оруденения и положен нами в основу разработки комплекса его поисково–оценочных критериев (табл. 2). В условиях благоприятной геолого–структурной и литолого–фациальной обстановки, наиболее перспективны показатели тем-

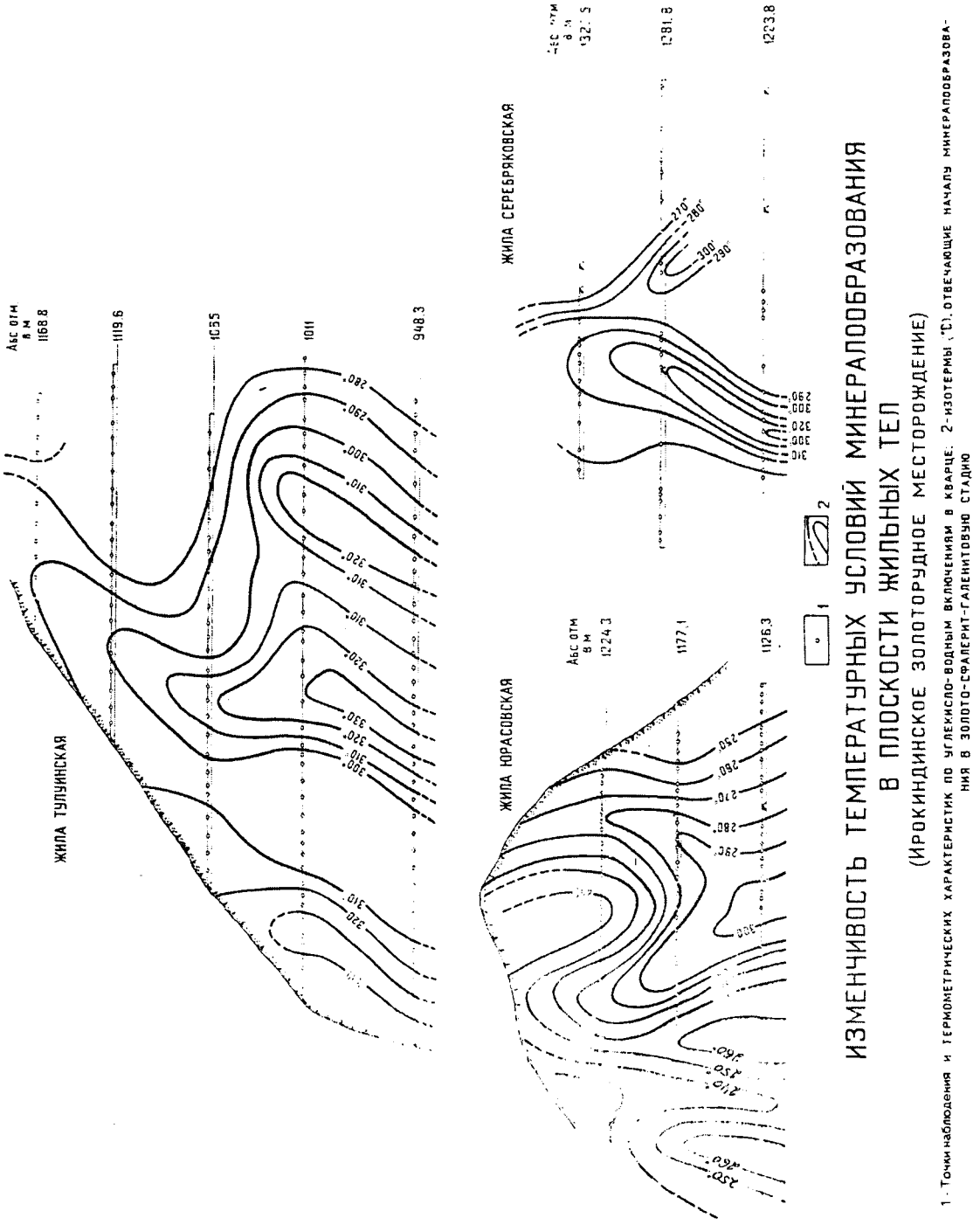


Рис.5. Изменчивость температурных условий минералообразования в плоскости жильных тел (Ирокиндинское золоторудное месторождение).

1 – точки наблюдения и термометрических характеристик по углекисло–водным включениям в кварце; 2 – изотермы (°С), отвечающие началу минералообразования в золото–сфалерит–галенитовую стадию.

Таблица 2

Факторы и термобарогеохимические признаки золотого оруденения

	Сравниваемые показатели		Малосульфидные относительно больших глубин (более 3-4 км)	Умеренносульфидные средних глубин (1.2- 2.5 км)	Убогосульфидные малых глубин (до 1-1.2 км)
	1		*2*	*3*	*4*
Физико-химические факторы	Средние термобарические показатели рудного процесса (Т - температура, °С; Р - давление, МПа)		Главная продуктивная стадия Т = 290-190 Р = 95-89	Т = 280-190 Р= 95-50	Т = 280-180 Р = 18-2
			Оптимальные условия оруденения Т = 270-210 Р = 90-80	Т = 260-200 Р= 80-60	Т = 250-190 Р= 7-2
	Характерные черты химического состава и состояния металлоносных растворов		Значительное насыщение CO_2 при повышенной роли Na^+ и Cl^-, вскипание	Насыщены CO_2 при сравнительно повышенной активности Na^+ и Cl^-, вскипание	Низкое газонасыщение с преобладанием CO_2 и относительно повышенная роль Na^+ и Cl^- интенсивное вскипание
	Величина внутристадийных термобарических флуктуаций		Менее существенные, чем в зонах средних и малых глубин	до 5-15° С и 1-10 Мпа	до 5-10° С и 0.5 МПа
термобарогеохимические факторы	благоприятные	Распространение минеральных агрегатов с сингенетическими включениями растворов продуктивных стадий	Трёхфазовые водно-углекислотные включения с существенными вариациями наполнения в пределах их семейств	Трёхфазовые углекислотно-водные, реже двухфазовые включения неустойчивого наполнения	Двухфазовые включения слабоконцентрированных водных растворов с небольшим количеством растворенных газов; характерно изменение наполнения в пределах конкретных семейств и на границах минеральных зон
		Объем газовой фазы в сингенетических включениях при 20 - 25° С, об.%	Около 18-22 %, в участках вскипания растворов 18-93 %		15-22 %, в участках вскипания растворов15-95 %

Таблица 2, окончание

		1	2	3	4
термобарогеохимические признаки	благоприятные	Наличие и объем фазы жидкой CO_2 в сингенетических включениях при 20-25°С	Весьма характерна, местами выявляется при некотором охлаждении препаратов; занимаемый объем варьирует от 10 до 100 об. %		Не обнаруживается даже при охлаждении препаратов
		Наличие в сингенетических включениях легкорастворимых твёрдых фаз (минералов-"узников")	Встречаются крайне редко		Не встречаются
		Типы гомогенизации сингенетических включений в минералах	В жидкую фазу, или при той же температуре - в жидкую и газовую фазу; в области верхней температурной границы характерна существенная дисперсия замеров		Характерна равнотемпературная гомогенизация в жидкую фазу
		Относительное количество включений в минеральных агрегатах (декрептоактивность в интервале 100-500°С)	Резко повышенное по сравнению с не золотоносны-ми участками (декрептоактивность n*100 - n*1000 импульсов, против рядовых n*10)		
	неблагоприятные	Средние значения температурного градиента по вертикали, °С на 100 м	8-10°	12-16°	25-30°
			30-35°	35-40°	50-70°
		Распространение минеральных агрегатов с сингенетическими семействами включений следующих типов	Газовые и существенногазовые (с устойчивым наполнением) или только газово-жидкие и многофазовые с объемом газовой фазы более 20-25 %, а также существенно жидкие с объемом газовой фазы не менее 15-18 %		
		Термобарогеохимические показатели минералообразования	Т > 300° и < 190° Р > 100 МПа и < 50 МПа		Т > 300° и < 180° Р >20 МПа

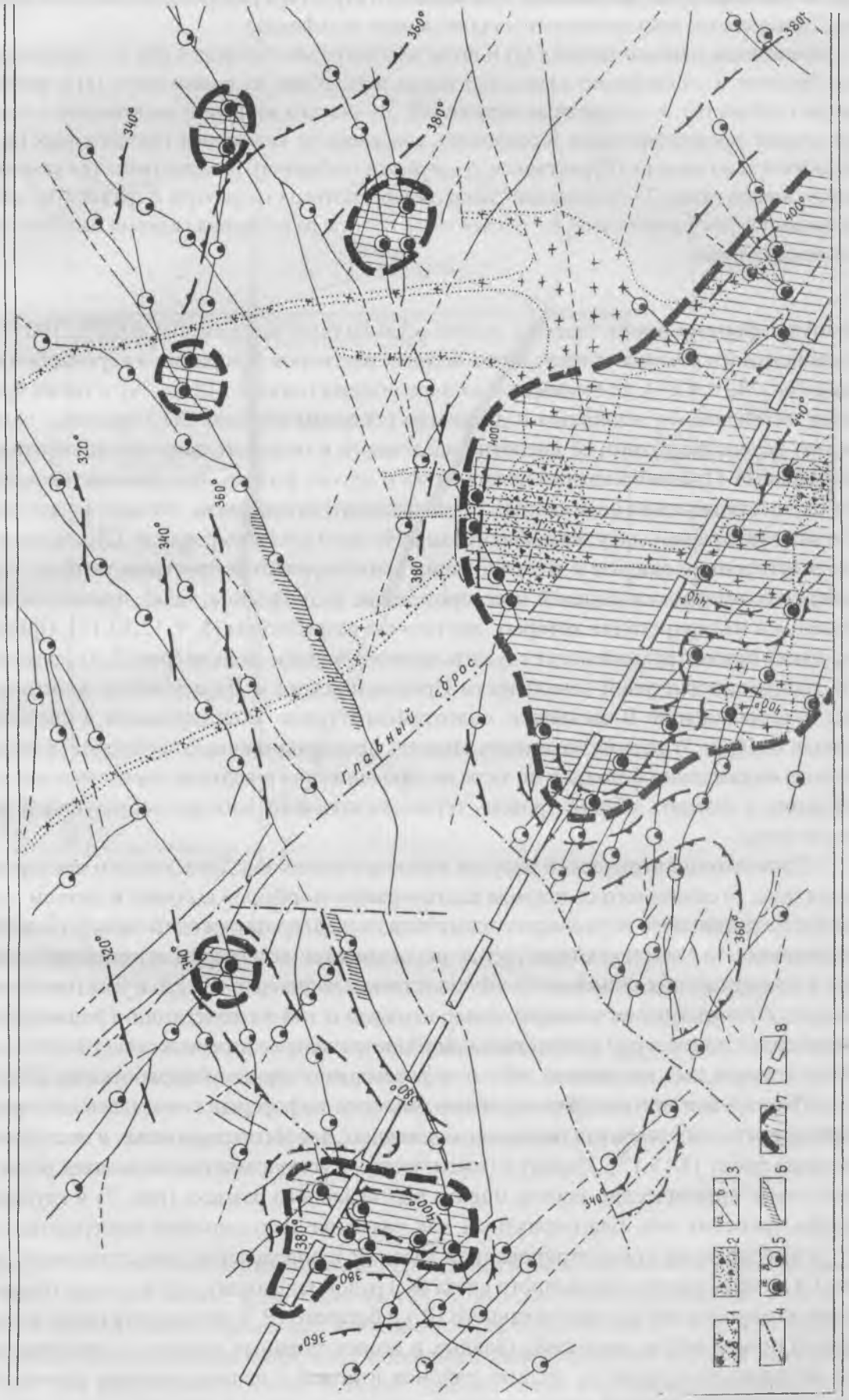

Главный сброс
1
2
3
4
5
6
7
8

Рис. 6. Температурно–фациальная зональность и структура рудораспределяющих каналов Дарасунского месторождения (стадии ранних сульфидов).
1 – гранитоиды раннего мезозоя (а) и шток плагиогранит–порфиров (б); 2 – эксплозивные брекчии; 3 – сульфидно–кварцевые жилы, выходящие на поверхность (а) и вскрытые на глубине (б); 4 – разрывные нарушения; 5 – участки жильного выполнения с кварцем (пирит–арсенопиритовая ассоциация), содержащим включения газообразных (а) и исключительно жидких (б) растворов; 6 – участки глубинного распространения кварца с включениями газов; 7 – положение "восходящих" потоков гидротерм с градиентно аномальными характеристиками; 8 – осевая часть полосы размещения главных палеотепловых максимумов.

пературы формирования главных золото–сульфидных парагенезисов (270...190 °С), компонентного состава углекислотно–водных растворов (хлоридно–гидрокарбонатные с Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}), их суммарной минерализации (ниже 5...10 мас%); а также признаки интенсивного вскипания и дегазации (главным образом CO_2) системы, нарушения, вследствие этого, её кислотно–щелочного и окислительно–восстановительного режима. Практическая реализация этих и других физико–химических показателей осуществляется на базе данных термоградиентного анализа, что составляет вторую важную предпосылку термобарогеохимического прогнозирования. Сущность его – во всестороннем анализе и экстраполяции закономерностей пространственных термобарогеохимических моделей (месторождения, рудной зоны, тела), принципы построения и интерпретации которых достаточно разработаны [8, 9, 12,13,17]. Примером таких реконструкций могут служить количественные модели (рис. 5, 6) фациальной палеотемпературной зональности Ирокиндинского и Дарасунского золоторудных месторождений. В частности, палеотемпературное моделирование в пределах рудных тел (рис.5) дало возможность выявить пространственные особенности монотонного охлаждения флюидов по мере их продвижения в верхние горизонты месторождения и оценить общий уровень термостатирования минералообразующей палеосистемы .

Сложноконцентрический рисунок изометрических зон Дарасунского месторождения (рис. 6) связанного со штоком плагиогранит–порфиров выявлен в данном случае путём детального термобарогеохимического картирования пяти эксплуатационных горизонтов с последующим тренд–анализом данных четырёхсот точек наблюдения; в каждой из них не менее 40–60 сопоставимых замеров температуры гомогенизации газово–жидких включений в кварце одной и той же генерации. Градиентные увеличения температуры в вертикальном разрезе главных жильных зон (10–20° С на 100 м) оценивались по данным в 5 – 6 пересечениях горными выработками [7].

Полученная при анализе подобных моделей информация оказалась полезной на разных стадиях развития поисково–оценочных, геологоразведочных и эксплуатационных работ [8,13,17]. Наряду с генетическими вопросами она позволяет решать следующие практические задачи: оценка вертикального размаха (рис. 7) и глубины распространения зон, благоприятных для развития золотоносной минерализации ($P_{общ.}$) и её наиболее концентрированной части ($P_к$); определение относительной глубины и коэффициента эрозионного среза ($K_э$) рудовмещающих структурных блоков, перспективности зон их продуктивного ($P_э$) и богатого ($P_э'$) оруденения ниже современной поверхности; выявление главных и второстепенных центров гидротермальной активности в пределах рудных районов и полей с использованием элементов термобарогеохимической зональности для ориентирования поисково–разведочных

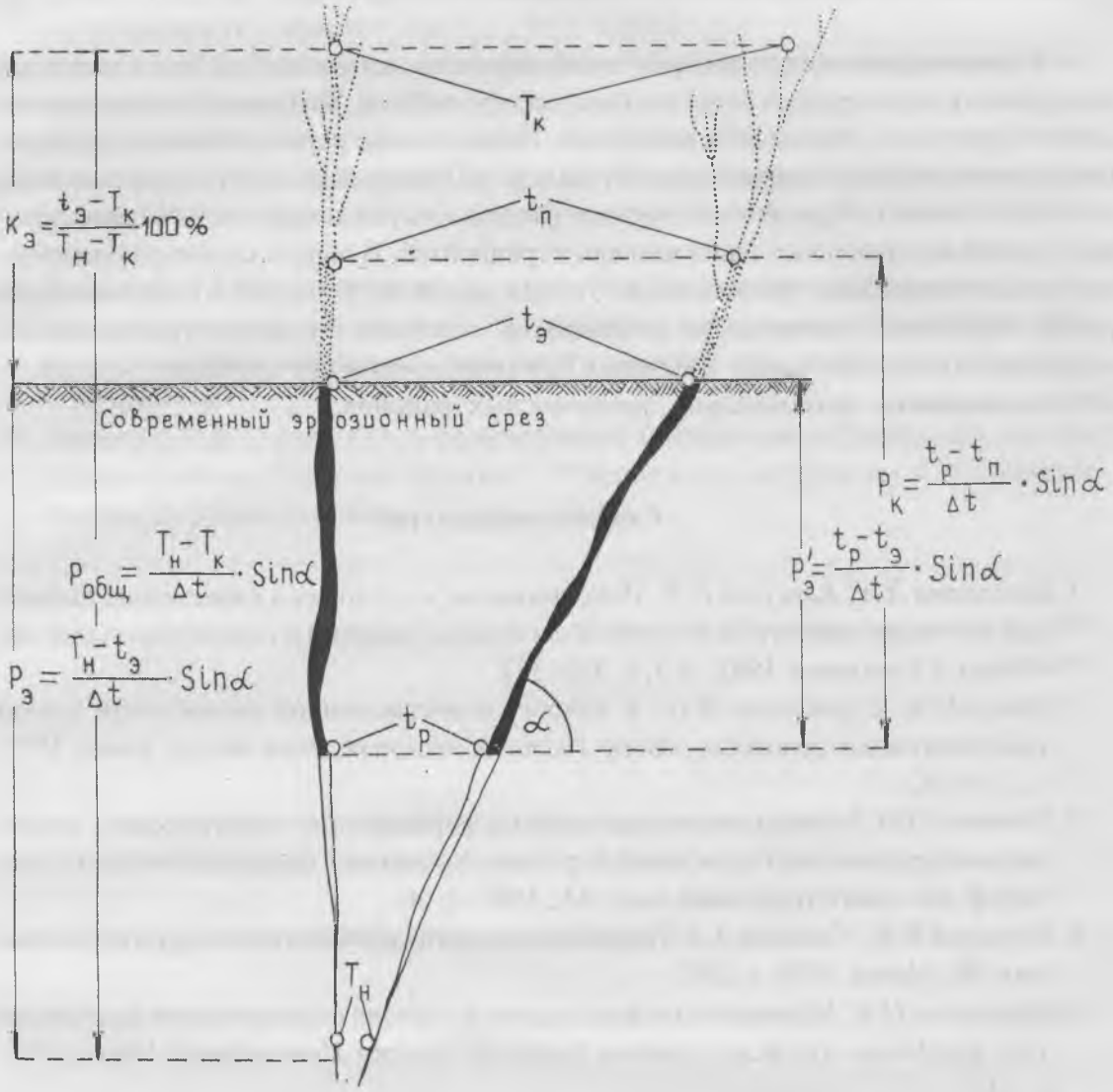


Рис. 7. Принципиальная схема термобарогеохимической оценки величины вертикального размаха (вм) продуктивного оруденения ($P_{общ}$) и его наиболее концентрированной части ($P_к$). $T_н$, $T_к$ – температурная характеристика начала и конца развития продуктивной стадии оруденения; t – вертикальный градиент температуры (°С на 100 м) по флюидным включениям в минералах той же стадии; $t_р$, $t_п$, $t_э$ – температура гомогенизации включений в минералах ранних, поздних металлоносных парагенезисов и развитых на уровне современного эрозионного среза; $К_э$ – коэффициент эрозии рудной зоны с углом падения; $P_э$ и $P_э$' – размах зон продуктивного и богатого оруденения ниже эрозионного среза.

работ; установление основных рудоподводящих и распределяющих каналов (рис. 6), что важно при оценке фланговых частей рудных зон и месторождений; в целях общей оценки кварцевожильных зон и выделения перспективных участков первоочередного опоискования в пределах обширных полей развития золотой минерализации; при локальном прогнозе, поисках "слепых" тел и выяснения поведения рудных столбов на глубину.

Резюме

Материалы термобарогеохимического изучения, детального картирования и моделирования золоторудных объектов (месторождений, зон, тел) являются важным элементом прогнозно–поискового комплекса. Показателями перспективности оруденения, его вертикального размаха, характера и форм проявления могут служить данные о степени термостатирования палеогидросистемы, выражаемые в виде количественных оценок вертикальных палеотепловых градиентов. В общем случае с понижением термостатирования процессов (Δt от 5–10 до 30–40°С на 100 м) вертикальный размах оруденения закономерно сокращается, а степень его концентрированности возрастает. Последнее важно учитывать при определении приоритетных направлений опоискования потенциально золотоносных районов.

Список литературы

1. *Банникова Л.А., Барсуков В.Л.* Использование изотопных и химических данных для изучения окислительно–востановительных реакций в гидротермальных системах // Геохимия. 1985. N 3, с. 314–323.
2. *Вилор Н.В., Сарапулова В.Н.* К вопросу о миграционной способности золота при эндогенных процессах // Вопр. геологии месторождений золота. Томск. 1970. с. 178–182.
3. *Гамянин Ч.Н.* Минералогические аспекты формационно–генетического анализа золоторудных месторождений Верхояно–Колымской складчатой области: Автореф. дис. докт. геол.–мин. наук, М., 1991. с. 50.
4. *Гончаров В.И., Сидоров А.А.* Термобарогеохимия вулканогенного рудообразования. М.: Наука, 1979, с. 207.
5. *Давиденко Н.М.* Минеральные ассоциации и условия формирования золотоносных жил Мало–Анюйского района Западной Чукотки. Новосибирск. Наука, 1975, с. 134.
6. *Коновалов И.В.* Условия образования золоторудной метаморфогенно–гидротермальной минерализации (Восточная Сибирь). Новосибирск. Наука. 1985. с. 97.
7. *Лазько Е.М., Ляхов Ю.В., Пизнюр А.В.* Физико–химические основы прогнозирования постмагматического оруденения. М. Недра, 1981. с. 254.
8. *Лазько Е.М., Ляхов Ю.В., Пизнюр А.В.* Термобарогеохимическое моделирование рудных формаций и практика прогнозно–оценочных работ // Сов. геология. 1990, N 6. с. 8–19.
9. *Ляхов Ю.В.* Термобарогеохимические исследования температурно–фациаль–ной зональности, их значение для поисков и оценки гидротермальных рудных месторождений // Использование методов термобарогеохимии при поисках и изучении рудных месторождений. М., Недра, 1982. с. 213–220.
10. *Ляхов Ю.В.* Термобарогеохимическая зональность и режим формирования разноглубинных месторождений золота // М., Докл. АН СССР, 1987, т.297, N 2. с. 437–444.
11. *Ляхов Ю.В.* Флюидный режим рудообразующих процессов и факторы концентрации золота в разноглубинных условиях // Мин. сб–к Львовск. ун–та, 1988, N 42, в.2. с. 26–33.
12. *Ляхов Ю.В.* Термобарогеохимические основы и принципы локального прогноза золотого оруденения // Мин. сб–к Львовск. ун–та, 1996, N 44, в.2. с. 47–53.

13. *Ляхов Ю.В. и др.* Термобарогеохимия золота (прогнозирование, поиски и оценка оруденения). – Львов: "Свит". – 1995. – 280 с.
14. *Моисеенко В.Г.* Геохимия и минералогия золоторудных районов Дальнего Востока. – М., Наука, 1977, с. 303.
15. *Петровская Н.В.* Самородное золото. – М., Наука, 1973, с.347.
16. *Петровская Н.В., Сафонов Ю.Г., Шер С.Д.* Формации золоторудных месторождений // Рудные формации эндогенных месторождений. – М., Наука, 1976, т.2, с. 3–110.
17. *Попивняк И.В.* Термобарогеохимические условия минералообразования, поисково–оценочные критерии и прогнозирование оруденения в Кедровском рудном районе (Зап. Забайкалье, Зона БАМ): Автореф. дис. канд. геол.–мин. наук. – Львов. – 1977.
18. *Попивняк И.В.* О роли CO_2 в формировании месторождений Муйского золоторудного района (Северная Бурятия) // Углерод и его соединения в эндогенных процессах рудообразования. – Львов. – 1975.

Львовский национальный университет
Украина

СОДЕРЖАНИЕ

ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ, ИХ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

Д.В. Переверзев, В.И. Лютин, Л.М. Штеренлихт
Автоклавное оборудование для выращивания кристаллов берилла и его разновидностей 3

Л.И. Казакова
Выращивание искусственных аналогов природных гранатов 7

С.А. Смирнова
Дефекты в кристаллах иттрий–алюминиевого граната и их влияние на поглощение акустических волн 15

Б.И. Заднепровский, В.А. Нефёдов, И.С. Быков, Е.В. Полянский
Влияние примеси молибдена на спектрально–люминесцентные и сцинтилляционные характеристики кристаллов $PBWO_4$ 27

Б.А. Дороговин, С.Ю. Степанов, А.Б. Дубовский, А.А. Цеглеев, Г.А. Лаптева, В.И. Курочкин, В.П. Горохов, Н.Б. Царева, Ю.П. Буглов, И.М. Филиппов
Физико–химические основы и промышленная технология выращивания крупногабаритных монокристаллов лантангаллиевого силиката методом Чохральского на ростовых установках «Кристалл – 3М», их обработка, исследование физических свойств 33

Т. А. Степанова, С. Ю. Степанов
К расчету термодинамических свойств метатанталата лития 75

О.М. Алимов, К.Е. Аношин, С.В. Быкова, В.Д. Гольшев, М.А. Гоник, М.П. Марченко, Л.В. Рябыкина, И.В. Фрязинов, В.Б. Цветовский
Влияние условий роста на формирование дислокационной структуры и на распределение легирующей примеси Sb в монокристалле Ge, выращенном методом ОТФ 80

В.Д. Гольшев, М.А. Гоник, В.Б. Цветовский, М.П. Марченко, И.В. Фрязинов
Исследование массопереноса при выращивании Ge методом ОТФ 90

В. А. Лаптев, С. А. Мартынов, А.В. Помчалов , Ю. Н. Пальянов, Ю.М. Борздов, А.Ф. Хохряков, А. Г. Сокол, В. П. Варнин, И. Г. Теремецкая, В. И. Поляков, А. И. Руковишников, Н. М. Россуканный.
Получение и исследование свойств алмазных структур монокристалл (n-тип)-CVD-гомоэпитаксиальная плёнка (p-тип) 101

Ю.А. Детчуев, В.А. Крячков, Е.Б. Филиппова, Н.Г. Санжарлинский
Перспективы применения полупроводниковых алмазов в качестве точечных источников тепла 109

О.В.Репина, Т.Б. Соловьева
Термический анализ порошков алмазов, металлизированных титаном методом конденсации с ионной бомбардировкой..... 114
В.А. Муханов
Совершенствование способов выделения алмазов из различных алмазосодержащих материалов..... 119

МЕТОДИКА, ТЕХНИКА И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

К.П. Семенов
Общедоступные обобщения сферы и треугольника на n – мерные пространства..... 127
К.П. Семенов
Объяснение неодинаковости граней простых форм реальных кристаллов лангасита теорией роста их молекулами $La_3Ga_5SiO_{14}$..... 132
В.Д. Гольшев, М.А. Гоник, В.Б. Цветовский
Методика определения переохлаждения вицинальной грани (211) $Bi_4Ge_3O_{12}$..... 138
В.Д. Гольшев, М.А. Гоник, В.Б. Цветовский, В.Ю. Антропов, В.М. Бирюков, Е.В. Марков
Исследование режима ОТФ-кристаллизации на печи ''Кратер-ВМ''..... 144
К.П. Семенов
Развитие представлений о времени, функции φ(R), константах силовых взаимодействий и микрообъектах в аксиоматической физике..... 154

ПРИРОДНОЕ ПЬЕЗООПТИЧЕСКОЕ И КАМНЕСАМОЦВЕТНОЕ СЫРЬЕ

А. А. Смирнов, Т.В. Соболева
Типы минеральных агрегатов чароита, условия образования и эпигенетические изменения..... 164
Т.Г. Быдтаева
Пластические деформации кварца как возможный типоморфный признак при оценке кварцевого сырья..... 172
Н.Г. Быдтаева, Р.А. Киселева
Литологические особенности известняков, используемых в синтезе алмазов..... 178
Н.Н. Пестриков, И.С. Тигетова
База данных пьезооптического, кварцевого и камнесамоцветного сырья России..... 186

МАТЕРИАЛЫ IX МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ ПО ТЕРМОБАРОГЕОХИМИИ

В.А. Петровский, С.А. Трошев, А.С. Мальцев, Ф.П. Мельников
Процессы самоорганизации в кристаллообразующей системе и дефектность кристаллов..... 196
Н. И. Андрусенко, В.В. Потапьев
Особенности магматогенно – гидротермального формирования серебряно – порфирового месторождения Большой Канимансур в северном Таджикистане (по данным геолого–термобарогеохимических исследований)..... 213

Ф.М. Ройзенман
Углекислотная волна во флюидном рудообразовании..... 221
Э.С. Сианисян
Термобарогеохимия в решении проблем нефтегазовой геологии..... 244
Р.Х. Хасанов
Расслоенные гранитоидные плутоны Памира и важнейшие этапы дифференциации и рудообразования гранитоидной магм..... 253
Н.И. Краснова, Ю. А. Михайлова, Т. Виллиамс, Ю.Л. Крецер
Включения в оливине серии пород Ковдорского щелочно – ультраосновного комплекса как индикаторы эволюции состава среды минералообразования..... 259
В.А. Нивин
Развитие исследований флюидных включений в минералах пород Кольского полуострова..... 266
С.В. Трусов, П.Ю. Плечов
Влияние граничных эффектов на состав расплавных включений в минералах..... 275
С. В. Соколов
Карбонатные дочерние фазы расплавных включений в минералах пород карбонатитовых комплексов..... 282
М.Н. Щербакова, Ф.П. Мельников
Эксплозивное стеклообразование и формирование газово–жидких включений..... 295
П.Ю. Плечов, Н.Л. Миронов, М.В. Портнягин
Эволюция высокоглиноземистых базальтов Ключевского вулкана..... 301
С.А. Тетроева, П.Ю. Плечов
Петрология пород Камбального вулкана по данным изучения расплавных включений..... 313
Л.Н. Хетчиков, В.А. Пахомова, А.А. Чащин, Э.Г. Одариченко
Особенности состава силикатных стекол расплавных включений в минералах и основной массе пород вулкана Горелый (Южная Камчатка)..... 322
Т.М. Сущевская, Н.И. Присягина, Н.П. Старшинова, С.С. Матвеева
Рудные и редкие элементы в рудообразующих (**Sn,W**) флюидах..... 337
Ф.И. Касимова, Ф.П. Мельников
Изотопный состав серы и кислорода в цирконе из кимберлитовой трубки Мир..... 344
Т. Л. Крылова, А. П. Алешин, А. Шабирон, Ж. Пиронон, В.И. Величкин, Б. Поти, М. Кюнэ
Новые данные о составе флюидных включений в кварце урановорудной стадии месторождений Стрельцовское и Антей (Восточное Забайкалье)..... 348
Т.Л. Крылова, Г.Д. Киселева, В.И. Величкин, А.В. Тимофеев
Флюидный режим формирования оловянного месторождения Сырымбет (Северный Казахстан)..... 357
А. Р. Файзиев, Ф. Ш. Искандаров, Ф. Г. Гафуров
Условия кристаллизации флюорита в редкоземельно–флюоритовом месторождении Дункельдык (Восточный Памир)..... 369

А.Н. Краснов, Е.О. Грознова
Первые данные об условиях формирования золоторудного месторождения Куранах (Центральный Алдан, Якутия) по результатам изучения флюидных включений..... 375

Ю.В. Ляхов, Н.Н. Павлунь, А.А.Сиворонков, А.Б. Бобров, К.М. Поздеев, Н.Л. Галун, С.И. Цихонь
Количественное термобарогеохимическое моделирование полей золотого оруденения в практике локального прогноза..... 381

Ю.В. Ляхов, Н.Н. Павлунь, И.В. Попивняк, С.И. Цихонь
Типы золотоконцентрирующих палеогидросистем Украины по данным термобарогеохимии (ТБГХ)..... 387

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Алешин А.П. 348
Алимов О.М. 80
Андрусенко Н.И. 213
Аношин К.Е. 80
Антропов В.Ю. 144
Бобров А.Б. 381
Борздов Ю.М. 101
Бирюков В.М. 144
Буглов Ю.П. 33
Быдтаева Н.Г. 178
Быдтаева Т.Г. 172
Быков И.С. 27
Быкова С.В. 80
Варнин В.П. 101
Величкин В.И. 348, 357
Виллиамс Т. 259
Гафуров Ф.Г. 369
Галун Н.Л. 381
Голышев В.Д. 80, 90
Гоник М.А. 80, 90
Горохов В.П. 33
Грознова Е.О. 375
ДетчуевЮ.А. 109
Дороговин Б.А. 33
Дубовский А.Б. 33
Заднепровский Б.И. 27
Искандаров Ф.Ш 369
Казакова Л.И. 7
Касимова Ф.И 344
Киселева Р.А. 178
Киселева Г.Д. 357
Краснов А.Н. 375
Краснова Н.И. 259
Крецер Ю.Л 259
Крылова Т.Л. 348, 357
Крячков В.А. 109
Курочкин В.И. 33
Кюнэ М. 348
Лаптев В.А. 101
Лаптева Г.А. 33
Лютин В.И. 3
Ляхов Ю.В. 381, 387
Марков Е.В 144
Мальцев А.С. 196
Мартынов С. А. 101
Марченко М.П. 80, 90
Матвеева С.С. 337
Мельников Ф.П. 196, 295, 344
Миронов Н.Л. 301
Михайлова Ю. А 259
Муханов В.А. 119
Нефёдов В.А. 27
Нивин В.А 266
Одариченко Э.Г. 322
Павлунь Н.Н. 381, 387
Пальянов Ю.Н. 101
Пахомова В.А. 322
Переверзев В Д. 3
Пестриков Н.Н. 186
Петровский В.А. 196
Пиронон Ж. 348
Плечов П.Ю 275, 301, 313
Поздеев К.М. 381
Поляков В. И. 101
Полянский Е.В. 27
Помчалов А.В. . 101
Попивняк И.В. 387
Портнягин М.В. 301
Потапьев.В.В. 213
Поти Б. 348
Присягина Н.И. 337
Репина О.В. 114
Россуканный Н. М 101
Ройзенман Ф.М. 221
Рябыкина Л.В. 80
Руковишников А. И. 101
Санжарлинский Н.Г. 109
Семенов К.П. 127, 132, 154
Сианисян Э.С. 244
Сиворонков А.А. 381
Смирнов А.А. 164
Смирнова С.А. 15
Соболева Т.В. 164
Сокол А. Г. 101
Соколов С. В. 282
Соловьева Т.Б. 114
Старшинова Н.П. 337
Степанов С.Ю. 33, 75
Степанова. Г. А. 75
Сущевская Т.М. 337
Теремецкая И.Г. 101
Тетроева С.А. 313
Тигетова И.С. 186
Тимофеев А.В. 357
Трошев С.А. 196
Трусов С.В. 275
Файзиев.А.Р. 369
Филиппов И.М. 33
Филиппова Е.Б. 109
Фрязинов И.В. 80, 90
Хасанов Р.Х. 253
Хетчиков Л.Н. 322
Хохряков А.Ф. 101
Царева Н.Б. 33
Цветовский В.Б. 80, 90
Цеглеев А.А. 33
Цихонь С.И. 381, 387
Чащин А.А. 322
Шабирон А. 348
Штеренлихт Л.М 3
Щербакова М.Н. 295

Научное издание

Труды ВНИИСИМС. Том XVI

Синтез минералов и методы их исследования.
Геология месторождений пьезооптического и камнесамоцветного сырья

Набор и оригинал-макет М. Миронов
Сдано в набор 8.08.2000.
Подписано к печати 15.12.2000.
Гарнитура журнальная. Печать офсетная.
Тираж 200 экз. Заказ 590

Отпечатано в типографии
Патриаршего издательско-полиграфического центра
г. Сергиев Посад
Тел./факс 721-26-45