



Российская Академия наук  
Уральское отделение

МИНЕРАЛОГИЯ ТЕХНОГЕНЕЗА 2020

МИНЕРАЛОГИЯ  
ТЕХНОГЕНЕЗА  
2020



9 785892 042963

Миасс  
2020

*Посвящается  
35-летию создания  
лаборатории минералогии техногенеза и  
100-летию Ильменского государственного  
заповедника им. В. И. Ленина*

*«Ввиду исключительного научного значения Ильменских гор на Южном Урале у реки Миасс и в целях охранения их природных минеральных богатств Совет Народных Комиссаров постановляет: предоставить право Народному Комиссариату по просвещению по согласованию с Горным советом ВСНХ объявлять отдельные участки Ильменских гор на Южном Урале у Миасса Государственным минералогическим заповедником, то есть национальным достоянием, предназначенным исключительно для выполнения научных и научно-технических задач страны. Использование заповедника в практических целях допускается лишь с разрешения Совета Народных Комиссаров».*

*14 мая 1920 года*



***Корпуса  
Южно-Уральского федерального научного центра  
минералогии и геоэкологии УрО РАН***

Министерство науки и высшего образования РФ  
Российская академия наук  
Уральское отделение  
Южно-Уральский федеральный научный центр  
минералогии и геоэкологии  
Институт минералогии  
Российское минералогическое общество  
Ильменское, Уральское, Кольское,  
Санкт-Петербургское, Сыктывкарское, Читинское отделения  
Комиссия по современному минералообразованию

---



## **МИНЕРАЛОГИЯ ТЕХНОГЕНЕЗА–2020**

---

Миасс  
2020

УДК 549.01

**Минералогия техногенеза–2020.** Миасс: Институт минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, 2020. 212 с.

ISBN 978-5-89204-296-3

Сборник содержит доклады XXI научного семинара «Минералогия техногенеза», состоявшегося 18-21 июня 2020 г. в Институте минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН (г. Миасс).

Рассмотрены вопросы минералогии современных пещерных образований, металлургических шлаков, отвалов рудных месторождений и других техногенных объектов. Представлены результаты изучения техногенного минерального сырья и перспективы его использования.

Сборник представляет интерес для минералогов, геологов, геохимиков, горняков, технологов, экологов, медиков, археологов, музейных работников и прочих специалистов в смежных областях, а также для студентов геолого-экологических специальностей вузов.

*Ответственный редактор* к. г.-м. н. **С. С. Потапов**

*Рецензенты:* член-корр. РАН В. Н. **Анфилов**,

д. г.-м. н. **В. А. Попов**

UDK 549.01

**The Mineralogy of technogenesis–2020.** Miass: Institute of Mineralogy SU FRC MG UB RAS, 2020. 212 p.

The collected papers contains the reports of XXI seminar «The Mineralogy of Technogenesis», taken place in the Institute of Mineralogy SU FRC MG UB RAS (Miass) on June 18-21, 2020.

The questions of mineralogy of modern cave formations, of metallurgical slags, of ore deposits dumps, and other technogenic objects are considered. Studying's results of technogenic mineral raw material and prospect of its use are submitted.

The collected papers is of interest for mineralogists, geologists, geochemists, miners, technologists, ecologists, doctors, archeologists, museum workers and other specialists in adjacent areas, and also for the students of geology-ecological specialities of high schools.

*The responsible editor* is Candidate of geol.-min. sciences **Sergey S. Potapov**

*The reviewers are* Corresponding member of RAS **Vsevolod N. Anfilogov** &

Doctor of geol.-min. sciences **Vladimir A. Popov**

ISBN 978-5-89204-296-3

© УрО РАН, 2020

© ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, 2020

© Авторы статей, 2020

На обложке сборника: Техногенный ландшафт, сформированный мирным ядерным взрывом, использованным для отбойки руды. В результате взрыва гора вспучилась. Объект «Днепр», Мурманская область. Фото из Интернета: [http://geoeocograph.blogspot.com/2014/04/blog-post\\_22.html](http://geoeocograph.blogspot.com/2014/04/blog-post_22.html).

## Оргкомитет семинара «Минералогия техногенеза–2020»

Председатель – *Потапов Сергей Сергеевич*, кандидат геол.-мин. наук (ИМин ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, Миасс).

Ученый секретарь – *Паришина Наталья Владимировна*, инженер (ИМин ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, Миасс).

### Бюро оргкомитета

*Рундквист Дмитрий Васильевич*, академик РАН, научный консультант Государственного геологического музея им. В. И. Вернадского (РАН, Москва); *Коротеев Виктор Алексеевич*, академик РАН (ИГГ УрО РАН, Екатеринбург); *Асхабов Асхаб Магомедович*, академик РАН, Председатель Президиума Коми НЦ УрО РАН, (ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар); *Марин Юрий Борисович*, чл.-корр. РАН, Президент Российского минералогического общества (Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург); *Анфилогов Всеволод Николаевич*, член-корр. РАН, доктор геол.-минер. наук (ИМин ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, Миасс); *Масленников Валерий Владимирович*, член-корр. РАН, доктор геол.-минер. наук, профессор (ИМин ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, Миасс); *Попов Владимир Анатольевич*, доктор геол.-минер. наук, профессор (ИМин ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, Миасс); *Удачин Валерий Николаевич*, доктор геол.-минер. наук, директор (ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, Миасс); *Войтеховский Юрий Леонидович*, доктор геол.-минер. наук, профессор (Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург); *Юргенсон Георгий Александрович*, доктор геол.-минер. наук, профессор, руководитель комиссии по современному минералообразованию РМО (ИПРЭК СО РАН, Чита).

### Члены оргкомитета

*Макаров Дмитрий Викторович*, доктор техн. наук, директор (ИППЭС Кольского НЦ РАН, Апатиты); *Низовский Александр Иванович*, кандидат химических наук (Институт катализа СО РАН, Новосибирск); *Лютюев Владимир Павлович*, кандидат геол.-мин. наук (ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар); *Ерохин Юрий Викторович*, кандидат геол.-мин. наук (ИГГ УрО РАН, Екатеринбург); *Филенко Роман Андреевич*, научный сотрудник (ИПРЭК СО РАН, Чита); *Потапов Даниил Сергеевич*, ведущий геолог (ПАО Газпромнефть ООО «Ноябрьскнефтегаз», Ноябрьск).

### Финансовая поддержка

Проведение семинара и издание его материалов осуществлено в инициативном порядке на базе Института минералогии Южно-Уральского ФНЦ МиГ УрО РАН с привлечением средств Ильменского отделения Российского минералогического общества, членов оргкомитета, а также организационных взносов участников семинара.

**ПРИВЕТСТВИЯ К УЧАСТНИКАМ  
XXI СЕМИНАРА «МИНЕРАЛОГИЯ ТЕХНОГЕНЕЗА–2020»**

**Дорогие коллеги, друзья, участники  
XXI научного семинара «Минералогия техногенеза–2020»!**



Как разительно контрастна жизнь, в том числе и научная. Еще в прошлом году мы проводили наш юбилейный семинар в реальном режиме, в режиме offline, в солнечной и приветливой Абхазии, где нас щедро и хлебосольно встречали наши абхазские коллеги и друзья (смотри отчет о предыдущем семинаре в настоящем сборнике!). А нынче все скромно, дистанционно «благодаря» известным обстоятельствам. На текущий момент (25 мая 2020 г.) мы ровно два месяца на самоизоляции. Но нам нельзя остановиться, невозможно перестать заниматься наукой даже в собственный заслуженный отпуск, а уж тем более, в режиме удалённой работы. Незагруженность мозга учёного работой приводит к быстрой деградации. Конечно, пока еще работают инерционные механизмы, – мы обрабатываем и представляем читателям настоящего сборника доклады, материалы для которых были наработаны в лучшие времена. И требовалось лишь оформить их в виде статей. Некоторые участники нашего семинара прогнозируют рост числа учёных-теоретиков. Что, возможно, справедливо. Но минералогия и геология – науки эмпирические, а минералогия и кристаллография – науки вещественные и телесные. Без объекта исследований нет науки. В режиме самоизоляции невозможны полевые и экспедиционные работы, которые бы дали образцы (объекты) для исследований. Да и приборную и экспериментальную базу исследований из институтов домой не унесёшь. И эффект инерции скоро исчерпается. В призрачной перспективе выполнение работ по проектам РФФИ, РНФ и других фондов.

В год 75-летия Победы в Великой Отечественной войне, нельзя не вспомнить, что научные исследования в то сложное время не были прерваны. Напротив, необходимость в ряде важных направлений исследований, направленных на повышение обороноспособности стра-

ны, стимулировала научные работы. Так, Академик Сергей Вавилов, ставший в 1945 г. президентом Академии наук СССР считал, что одним из просчётов, обусловивших провал фашистского похода на Советский Союз, была недооценка советских учёных и научных открытий. Во время войны советские учёные не прекращали своих исследований. Многие из полученных результатов пригодились не только на войне, но и нашли свое применение и были развиты в мирное время.

Флатер и шимми – это не просто загадочные слова, за ними стоят явления, связанные с вибрацией. От неё ломались самолеты с тех пор, как в 1930-х гг. они начали переходить на относительно высокие скорости. Обе проблемы решил математик Мстислав Келдыш, так что во многом благодаря его исследованиям мы сегодня можем летать на самолетах.

Физик Владимир Векслер в военное время занимался не только прикладными исследованиями, но и фундаментальными, и в 1944 г. предложил принцип, который теперь лежит в основе работы всех ускорителей частиц, в том числе знаменитого Большого адронного коллайдера.

Химик Иван Назаров накануне войны изобрел клей, с помощью которого можно было в полевых условиях склеивать боевую технику. В мирное время клей также широко использовался, в том числе его применяли для склеивания мрамора в метро.

Во время войны были очень востребованы и результаты работы медиков, химиков и биологов: так, например, появилась вакцина от туляремии – заболевания, которое переносят мыши, чрезвычайно размножившиеся во время войны. Эти несколько примеров, – лишь малая часть открытий и разработок, сделанных во время Великой Отечественной войны.

В первые месяцы войны многие научно-исследовательские институты были вынуждены эвакуироваться на восток. Их деятельность направлял Президиум Академии наук, перебазированный в Свердловск. В условиях военного времени требовались новые формы управления и координации деятельности сотен научных учреждений различной ведомственной и территориальной принадлежности, так или иначе связанных с укреплением военно-технического, сырьевого и научно-кадрового потенциала страны. Эта роль во многом была возложена на специальные комиссии Академии наук СССР, которые за относительно короткий период смогли стать настоящим «научным штабом» отражения фашистской агрессии.

Уже в начале войны была организована Комиссия по мобилизации ресурсов Урала на нужды обороны страны, возглавляемая президентом Академии наук СССР акад. В. Л. Комаровым. Впоследствии



деятельность этой комиссии расширилась и с весны 1942 г. охватила также районы Западной Сибири и Казахстана. Большую работу по освоению природных богатств проводила Комиссия по мобилизации ресурсов Среднего Поволжья и Прикамья, во главе которой стоял вице-президент АН СССР академик Е. А. Чудаков. Для усиления связи науки с производством ряд крупных учёных был выдвинут на ответственные государственные посты. Так, акад. И. П. Бардин работал заместителем наркома черной металлургии, акад. А. И. Берг – заместителем наркома электропромышленности, акад. Б. Е. Веденеев – заместителем наркома электростанций.

В тесном сотрудничестве с инженерами-практиками ученые нашли методы скоростной плавки металла в мартеновских печах, литья стали высокого качества, получения проката нового стандарта. Были получены новые марки высококачественной стали, предложены новые технологии в военной промышленности. В годы Великой Отечественной войны ученые самоотверженно работали над созданием новых, более совершенных образцов вооружения, разрабатывали новые виды боеприпасов, горючего. Шли поиски эффективных средств борьбы с врагом. В годы войны плодотворно трудились создатели оружия и военной техники. Особое внимание уделялось совершенствованию качества артиллерийских систем и минометов. В этой области большая заслуга принадлежит ученым и конструкторам В. Г. Грабину, И. И. Иванову, М. Я. Крупчатникову и др. Успехи в производстве стрелкового вооружения были достигнуты при ведущей роли конструкторов Н. Е. Березина, В. А. Дегтярева, С. Г. Симонова, Ф. В. Токарева, Г. С. Шпагина.

Благодаря учёным-геологам А. Е. Ферсману, К. И. Сатпаеву, В. А. Обручеву и другим в кратчайшие сроки были разведаны и освоены новые месторождения бокситов на Южном Урале, вольфрамовые, молибденовые, медные, марганцевые залежи в Казахстане, большие запасы нефти в Татарии. Во главе комиссии стояли академики А. А. Байков, И. П. Бардин, С. Г. Струмилин, М. А. Павлов. Работа академика В. Л. Комарова «О развитии народного хозяйства Урала в условиях войны» была отмечена в 1942 г. Сталинской премией.

Наука в годы войны – это длительный и тяжёлый труд тысяч учёных в условиях постоянной смертельной опасности, беззаветный труд служащих, научно-технической интеллигенции при предельном напряжении духовных и физических сил, часто в условиях голода и холода. И наука внесла весомый вклад в Победу!

Нам в наше мирное, хоть и непростое время, ничего не остаётся, как продолжать активно и творчески работать и представлять результа-

ты своих исследований широкой научной общественности. Несмотря на размещение информации о семинаре на сайте Российского минералогического общества, среди участников мы видим лишь постоянных наших участников, за что выражаем всем нашу благодарность за участие и поддержку. Как некогда говорил один из участников нашего мероприятия: «Семинар непременно состоится при любой погоде». Вот и сейчас, при такой непростой «погоде» семинар будет.

В рамках семинара «Минералогия техногенеза–2020» будут представлены доклады по традиционным направлениям исследований, от минералогии пещер, металлургических шлаков и отходов теплоэнергетики до анализа техногенного минерального сырья, разработки эффективных технологий извлечения полезных компонентов и оценки экологической обстановки в связи с деятельностью горнодобывающих предприятий.

Участникам семинара желаю плодотворной работы, крепкого здоровья и перспектив вернуться к активным научным исследованиям!

*Потапов С. С., к.г.-м.н.,  
руководитель группы минералогии техногенеза  
Лаборатории минералогии техногенеза и геоэкологии  
Южно-Уральского ФНЦ минералогии и геоэкологии УрО РАН,  
Действительный член Уральской Академии геологических наук,  
Заслуженный работник науки и образования РАН,  
Председатель Ильменского отделения,  
член комиссий по современному минералообразованию,  
по камнесамоцветному сырью и геммологии,  
по технологической минералогии,  
по органической минералогии,  
по истории РМО*

### **Уважаемые коллеги!**



От имени президиума РМО приветствую вас и поздравляю с очередной, уже 21-ой конференцией «Минералогия техногенеза», проводимой с завидным постоянством. Искренне благодарю её организаторов и постоянных участников. Из-за пандемии коронавируса сегодня не ясно, состоится она в актовом зале Института минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН или в режиме онлайн. Но я уверен, что оргкомитет использует все возможности для проведения этого важного мероприятия.

Как и ранее, программа радует широтой охвата. Поверхность нашей планеты – место взаимодействия гео-, гидро-, атмо- и биосфер, активизированного техносферой. Что бы ни понималось под каждой из «сфер», это место активного создания и разрушения разнообразных циклов, потоков вещества, энергии и информации. Поэтому вполне закономерны такие секции как «Разнообразие объектов минералогии техногенеза» и «Минералообразование в необычных обстановках».

В связи с пандемией замечу, что икосаэдрические вирусы (коронавирус – из их числа) – давно уже объект (неклассической) кристаллографии, как и структуры ДНК и РНК. Их изучение вполне вписывается в тему «Патогенное биоминералообразование в человеческом организме как следствие техногенеза». Иными словами, проблематика конференции «Минералогия техногенеза», заявленная давно и объемлюще, готова даже к столь неожиданным вызовам времени.

Желаю участникам максимально полезных дискуссий!

*Войтеховский Ю. Л., д.г.-м.н., профессор,  
заведующий кафедрой минералогии, кристаллографии  
и петрографии Санкт-Петербургского университета,  
Вице-президент, Председатель комиссии по истории,  
Почётный член РМО*

### **Уважаемые коллеги!**



Минералогия техногенеза, как относительно новое направление в минералогии современных процессов формирования минеральных ассоциаций, уже 35 лет интенсивно развивается в лаборатории, созданной Б. В. Чесноковым, с которым мы нередко обсуждали проблемы минералогии в начале 1960-х гг., когда он работал в Чите в организованном тогда Забайкальском комплексом НИИ СО АН СССР.

За 15 лет со дня ухода из жизни Б. В. Чеснокова С. С. Потапов успешно продолжает и усиливает это важное направление в минералогии. В рамках ежегодного семинара «Минералогия техногенеза» рассматриваются проблемы современного минералообразования в геотехногенных ландшафтах горно-промышленных территорий России. Особое место в его тематике имеет проблема криоминералогенеза и моделирование современного гипергенного минералообразования. Одним из направлений в деятель-

ности лаборатории и семинара стало изучение минералообразования в карстовых пещерах. Большое значение для понимания процессов миграции и минеральных форм химических элементов в условиях высоких температур приобретает изучение самовозгорания сульфидов в техногенных массивах. По сути дела на заседаниях семинара вырабатываются новые подходы к определению условий и факторов, определяющих генезис гипергенных и гипогенных минеральных ассоциаций.

Приветствуя очередное заседание семинара, желаю плодотворной работы и появлению новых идей в минералогии!

*Юргенсон Г. А., д.г.-м.н., профессор,  
главный научный сотрудник лаборатории геохимии и рудогенеза  
Института природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН,  
Председатель Читинского отделения и  
комиссии по современному минералообразованию РМО,  
Почетный член РМО*

### **Уважаемые участники XXI семинара «Минералогия техногенеза–2020»!**



От имени коллектива Института проблем промышленной экологии Севера – обособленного подразделения Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр РАН», разрешите приветствовать вас и пожелать успешной творческой работы! Вот уже в 21 раз семинар объединяет минералогов, геологов, геохимиков, горняков, технологов, экологов, медиков, археологов и музейных работников.

Выражаю уверенность, что проводимый семинар сыграет важную роль в развитии научных связей, откроет возможности молодым учёным для творческого поиска и научного роста, приблизит решение разнообразных научных и прикладных задач минералогии техногенеза.

Желаю организаторам и участникам семинара успешной работы, полезных дискуссий и обмена мнениями!

*Макаров Д. В., доктор технических наук,  
директор Института проблем промышленной экологии Севера –  
обособленного подразделения ФГБУН ФИЦ  
«Кольский научный центр РАН»,  
действительный член Кольского отделения РМО*

**Уважаемые коллеги,  
участники семинара «Минералогия техногенеза-2020»!**



Дистанционно приветствуем XXI семинар «Минералогия техногенеза–2020» от имени Института геологии ФИЦ Коми научного центра УрО РАН и Сыктывкарского государственного университета имени Питирима Сорокина! За свою долгую историю семинар приобрел междисциплинарную направленность, стал ежегодной трибуной не только минералогов и технологов, но и специалистов в области биоминералогии, кристаллографии и кристаллохимии, горной инженерии, химии, биологии, экологии, философии и истории науки.

Это год принес в нашу научную жизнь необычные процессы «самоизоляции», «дистанционной» научной работы, «дистанционного» как бы обучения, и, наконец, наноразмерного виновника всей этих инноваций – COVID-19. Появилось время довести до формата статей накопленные экспериментальные материалы, чему ранее «мешали» текущие полевые работы и экспериментальные исследования минерального вещества. Прогнозируется рост числа теоретиков и научных IP-шников. Но эта ситуация, видимо, расширит тематику семинара «Минералогии техногенеза». Лично мы, на правах рецензента, уже познакомились с чисто кристаллографическим исследованием члена бюро семинара Ю. Л. Войтеховского объектов с некристаллографической симметрией – икосаэдрических вирусов, к которым относится COVID-19. В области экспериментальных исследований «Минералогия техногенеза» может прирасти (и прирастёт) работами по синтезу минеральных носителей лекарственных препаратов на основе природного и техногенного минерального сырья.

«Дистанционная» разобщенность научных коллективов найдет своё решение и будет купирована. Как считает глава РАН академик А. М. Сергеев (<https://www.poisknews.ru/koronavirus/glava-ran-situacziya-s-razvitiem-pandemii-v-rossii-nepredskazuemaya/>), решение ситуации с коронавирусом – это «классическая управленческая задача в условиях неопределенности», и не с такими проблемами страна справлялась. Сегодняшние реалии показали, что никакое развитие техники и технологий не заменит живое общение научных коллективов. Надеемся, что это будет первый и последний семинар в режиме самоизоляции. Мы благодарны организаторам семинара за возможность обмена достижениями, обсуждения, публикацию наших работ. Желаем всем плодотворной работы, новых творческих идей и успехов. Здоровья, добра и мира в ваших домах!

*Лютнев В. П., к.г.-м.н., внс Института геологии  
ФИЦ Коми научного центра УрО РАН,  
действительный член Сыктывкарского отделения РМО  
Головатая О. С., кандидат технических наук,  
доцент кафедры инженерной физики и техноферной безопасности  
Института точных наук и информационных технологий  
Сыктывкарского государственного университета  
им. Питирима Сорокина*

### **Дорогие коллеги!**



Динамика событий последних десятилетий впечатляет. Всё плотнее происходит взаимодействие между событиями в минеральном мире и в мире, порождённом человеческой цивилизацией. Неизбежность этого предсказывал академик В. И. Вернадский более века назад. Для исследователей, занимающихся изучением последствий техногенного влияния на изменения в мире минералов, ситуация напоминает известную поговорку «что русскому хорошо, то...», фронт работ для них постоянно расширяется.

Прошел этап исследования минералов, обнаруженных в результате последствий процессов с интенсивным выделением огромного количества энергии, таких как наземные и подземные ядерные испытания, катастрофы на объектах нефтегазового комплекса. Однако в настоящее время принципиально увеличилась возможность исследования в реальном масштабе времени динамики минералообразования при деградации

промышленных объектов при разрушении их под действием условий воздействия окружающей среды. Таких объектов огромное множество, и число их постоянно увеличивается. Это такие объекты, как промышленные корпуса бывших заводов и фабрик, животноводческих комплексов с их спецификой, подземные и портовые сооружения, разрушенные химические производства с остатками активных реагентов на промплощадках и др. Принципиально важно, что они расположены в различных климатических зонах. Отдельным вопросом остаются исследования коррозионных процессов в металлических конструкциях различного химического состава, приводящих в итоге к образованию минералов. В настоящее время при исследовании разрушения металлов и сплавов отдельно выделяют коррозию под действием биологических объектов, роль которой постоянно возрастает. Также возрастает роль криоминеральных образований, разрушение и образование которых постоянно происходит при интенсивном освоении арктических территорий. Постоянной болью остается мониторинг последствий добычи полезных ископаемых с огромными количествами хвостохранилищ, терриконов, золоотвалов и других потенциально опасных объектов с их постоянными процессами минералообразования. Таким образом, уважаемые коллеги, угрозы остаться без объектов для исследования для вас не существует. Удачи и интересных необычных результатов! И удачного и плодотворного их обсуждения в тёплом кругу коллег на очередном традиционном семинаре уже «МТ–2020»!

Всегда ваш,  
*Низовский А. И., кандидат химических наук,  
доцент, внс Института катализа СО РАН*

### **Уважаемые коллеги и участники конференции!**



Уральское отделение РМО приветствует участников научного семинара «Минералогия техногенеза–2020»!

Уже более 20 лет проводится Всероссийский научный семинар «Минералогия техногенеза». За этот долгий путь он приобрёл известность и значимость в научных кругах. Конференция объединяет не только геологов и минералогов, но и металлургов, геоэкологов, спелеологов, обогатителей, а также специалистов смежных профессий. Если посмотреть

тематику статей, опубликованных в рамках семинара, то видно, что охвачен широкий спектр проблем техногенного образования минералов – от минералогии металлургических шлаков до современного минералообразования в различных обстановках. Экологические проблемы напрямую затрагивают качество и уровень жизни нашего населения, поэтому работа научного семинара «Минералогия техногенеза» представляется крайне важной и необходимой. Даже удивительно, что семинар из года в год не поддерживается специализированными фондами, хотя финансовая поддержка позволила бы собирать более представительный состав участников. Данная конференция проходит во время пандемии нового коронавируса COVID-19 и вполне вероятно, что она будет заочной. В связи с этим хотелось бы пожелать всем коллегам по совместной работе и участникам конференции крепкого здоровья и стойкого иммунитета! Желаем плодотворной и успешной работы всем участникам научного семинара!

С наилучшими пожеланиями,

*Ерохин Ю. В., к.г.-м.н.,  
внс Института геологии и геохимии УрО РАН,  
Председатель Уральского отделения РМО*

### **Уважаемые участники XXI Всероссийского научного семинара «Минералогия техногенеза–2020»!**



В это непростое время хочется пожелать Вам и вашим коллегам прежде всего крепкого здоровья, а также успехов и удачи в деле изучения этого многообразного явления – техногенного минералообразования. В рамках семинара рассматривается широкий спектр проблем минералогии техногенеза, как теоретических и методических, так и прикладных, практических. Все они направлены на решение эколого-экономических задач повышения рентабельности производства, рационального природопользования, повышения уровня научных исследований.

Всегда с нетерпением жду очередного выхода в свет сборника докладов семинара. Отрадно, что каждый год география участников только ширится и среди участников есть много молодых учёных. Лично меня интересуют доклады, где используются методы термического анализа, так как сам работаю на приборе синхронного термического анализа. Семинар дал возможность найти единомышленников в этом деле



и расширить границы сотрудничества, которые в будущем выльются в совместные публикации.

В особым тёплым чувством вспоминаю, когда сам еще совсем молодым ученым приезжал на семинар на Урал в гостеприимный г. Миасс. Очень надеюсь, что еще будет возможность приехать к Вам, дорогие организаторы семинара «Минералогия техногенеза» и принять в нём самое активное участие.

*Филенко Р. А.  
научный сотрудник лаборатории геохимии и рудогенеза  
ИПРЭК СО РАН,  
действительный член Читинского отделения РМО*

С. С. Потапов

**АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР НАУЧНОГО СЕМИНАРА  
«МИНЕРАЛОГИЯ ТЕХНОГЕНЕЗА–2019»**

S. S. Potapov

**THE STATE-OF-THE-ART REVIEW OF SEMINAR  
«MINERALOGY OF TECHNOGENESIS–2019»**

The review of the reports submitted at the previous seminar «Mineralogy of technogenesis–2019» is resulted.

XX юбилейный научный семинар «Минералогия техногенеза–2019» состоялся 19-24 июня 2019 г. в Республике Абхазия на базе Института экологии АНА (г. Сухум, директор Р. С. Дбар). Проведение экскурсий обеспечивали представители унитарного предприятия «Комплекс Новоафонской пещеры» имени Г. Ш. Смыр (г. Новый Афон, директор М. М. Чалмаз, заместитель директор Б. А. Пандария, начальник отдела экологического мониторинга В. В. Мархолия). Мероприятие прошло под эгидой Комиссий по современному минералообразованию, по камнесамоцветному сырью и геммологии, по органической и технологической минералогии и при поддержке Ильменского, Уральского, Кольского, Сыктывкарского и Читинского отделений Российского минералогического общества (РМО) и было посвящено укреплению дружбы абхазского и российского народов. Научную программу и издание сборника материалов к семинару обеспечивали сотрудники группы минералогии техногенеза Института минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН (г. Миасс).

Работа семинара строилась следующим образом: 19 июня был заезд российских участников семинара в г. Новый Афон и размещение. 20 июня состоялась встреча российских участников в холле комплекса Новоафонской пещеры, обед, обсуждение и уточнение планов мероприятий в рамках семинара. 21 июня в г. Сухум прошло выездное научное заседание. 22 июня была экскурсия в Новоафонскую пещеру и по историко-культурному центру Нового Афона. 23 июня – экскурсия на источник-воклюз р. Мчишта и на форелевое хозяйство с пикником.

24 июня – поездка и путешествие по лабиринтам пещеры Абрскила с подземной рекой и на месторождение термальных вод Кындыг. Но обо всём по порядку.

Поскольку Абхазия являлась новым местом локации нашего научного мероприятия, и никто из членов Российской делегации, кроме членов оргкомитета, там ранее не был, то важным и необходимым условием благополучного его проведения была необходимость общей встречи для согласованного, с участием представителей абхазской стороны, утверждения и научной, и культурно-экскурсионной программы семинара. Поэтому на следующий день по прибытию в г. Новый Афон по системе оперативной интернет и телефонной связи все были приглашены в комплекс Новоафонской пещеры для встречи. Немногочисленные российские участники (С. С. Потапов, Н. В. Паршина, А. В. Светлов, Е. А. Красавцева, А. А. Горячев, О. Я. Червяцова) встретились с представителем комплекса Новоафонской пещеры В. В. Мархолия и спланировали мероприятия на весь срок пребывания в Абхазии.

Поскольку количество участников выездного заседания семинара было невелико, то научную программу планировали выполнить в течение одного дня – 21 июня. Утром был общий сбор участников и переезд в г. Сухум в Институт экологии АНА. Гостеприимные абхазские коллеги угостили заварным кофе. Какое-то время было посвящено приветствиям, знакомству и общению с коллегами, организации рабочих мест для докладчиков и слушателей, обмену книгами и сборниками. Из абхазских коллег, сотрудников Института экологии АНА, в семинаре приняли участие Р. С. Дбар (директор), Е. Р. Вольгер (заместитель директора), Я. А. Экба (ведущий научный сотрудник), И. И. Сизов (начальник отдела гидрофизики и гидрографии), Р. Ю. Жиба (начальник отдела динамики береговых процессов и карстологии), Т. П. Строчан (научный сотрудник), А. В. Иванченко (системный администратор), И. П. Нешенко (инженер), А. Е. Ерёмин (инженер), Н. С. Романова (лаборант), Р. Д. Авидзба (лаборант).

Открыл семинар приветственным обращением к участникам директор Института экологии АНА Р. С. Дбар, который, в частности, отметил: «Юбилейный семинар – это собрание замечательных учёных и специалистов, являющихся реальным воплощением междисциплинарных контактов и взаимодействий, и он, без сомнения, послужит не только местом обмена достижениями и открытиями, но и станет местом рождения новых идей и провоцирующих мысли гипотез».

В своём приветственном слове председатель оргкомитета семинара С. С. Потапов от всей души поблагодарил представителей Акаде-

мии наук Абхазии, администрацию и сотрудников республиканского унитарного предприятия «Комплекс Новоафонской пещеры», а так же лично директора Института экологии АНА Р. С. Дбар за гостеприимство и предоставление площадки для проведения семинара. Кроме того, отметил широту обсуждаемых на семинаре тем и проблем и выказал уверенность, что юбилейный семинар не будет исключением, и участники увидят широту исследовательских интересов различных неформальных творческих научных коллективов.

Далее С. С. Потапов озвучил приветствия от российских коллег – постоянных или систематических участников семинара: доктора геол.-минер. наук Ю. Л. Войтеховского (г. Санкт-Петербург); доктора технических наук Д. В. Макарова (г. Апатиты); доктора геол.-минер. наук Г. А. Юргенсона (г. Чита); кандидата геол.-минер. наук В. П. Лютоева и кандидата технических наук О. С. Головатой (г. Сыктывкар); кандидата химических наук А. И. Низовского (г. Новосибирск); кандидата геол.-минер. наук Ю. В. Ерохина (г. Екатеринбург).

Работа семинара проходила по традиционным тематическим секциям. На секции I «Общие вопросы минералогии техногенеза и спелео-минералогии» заслушана серия пленарных докладов: Я. А. Экба о микроклимате Новоафонской пещеры и его изменении в условиях активно посещаемой пещеры (рис. 1); С. С. Потапова о генетических типах кварца Новоафонской пещеры и результатах их спектроскопических исследований; О. Я. Червяцовой о фосфатной минерализации в Новоафонской пещере; С. С. Потапова о находках сульфатов в долине реки Осухи и в районе пещеры Варзаг-Хьех в Галанчожском районе Чеченской Республики во время экспедиции 2017 г., а так же о минеральных новообразованиях при деструкции зданий и сооружений во влажном морском субтропическом климате Республики Абхазия (по результатам 2-х экспедиций в мае и в августе 2018 г.).

Запланированный на 20 минут перерыв на чай-кофе затянулся почти на целый час с неформальным застольным общением с традиционным абхазским хачапуром, домашним сыром и домашним красным вином. Это не помешало продолжить заседание, и на секции II «Техногенные минерализации. Минералогия отходов горнопромышленного комплекса и технологии их переработки. Синтез минералов» были озвучены доклады сотрудников Института проблем промышленной экологии Севера Кольского ФНЦ РАН (г. Апатиты) о техногенных отходах горно-металлургического комплекса как сырье для очистки собственных сточных вод и доизвлечения цветных металлов (А. В. Светлов); о соединениях аммония в технологиях комплексной переработки природ-



Рис. 1. Пленарный доклад члена Президиума АНА, внс Института экологии АНА Я. А. Эмба о микроклимате Новоафонской пещеры для участников научного семинара «Минералогия техногенеза–2019».

ного и техногенного медно-никелевого сырья (А. А. Горячев); о синтезе и исследовании кинетики флотации халькопирита и борнита в трубке Халлимонда (Е. А. Красавцева). Директор Института экологии АНА Р. С. Дбар в своем заключительном слове подвёл итоги научной сессии и выразил надежду на продолжение плодотворного сотрудничества российских и абхазских исследователей. По завершению заседания по традиции было сделано общее фото участников семинара (рис. 2), а Р. С. Дбар провёл небольшую экскурсию по территории, прилегающей к институту, с посещением научной морской станции (рис. 3).

Для желающих ознакомиться с докладами семинара, отсылаем к сборнику Минералогия техногенеза–2018: Научное издание. Миасс: ИМин УрО РАН, 2019. 144 с. Статьи сборника доступны на сайте национальной библиографической базы данных научного цитирования (РИНЦ) и на сайте Института экологии АНА по адресу:

<http://ieana.ru/upload/iblock/b3d/%D0%BC%D0%B8%D0%BD%D0%B5%D1%80%D0%B0%D0%BB%D0%BE%D0%B3%D0%B8%D1%8F%20%D0%B3%D0%B5%D1%85%D0%BD%D0%BE%D0%B3%D0%B5%D0%BD%D0%B5%D0%B7%D0%B0.pdf>

Позже российская делегация переехала в г. Новый Афон, где после ужина пообщалась с администрацией «Комплекса Новоафонской



Рис. 2. Участники семинара в кабинете директора Института экологии АНА: А. В. Иванченко, Е. Р. Вольгер, И. И. Сизов, Р. С. Дбар, Я. А. Экба, Е. А. Красавцева, Н. В. Паршина, О. Я. Червяцова, А. В. Светлов, В. В. Мархолья, А. А. Горячев.



Рис. 3. Участники семинара на платформе научной морской станции Института экологии АНА: Н. В. Паршина, О. Я. Червяцова, Е. А. Красавцева, А. А. Горячев, А. В. Светлов, Е. Р. Вольгер, Я. А. Экба, Р. С. Дбар.

пещеры» имени Г. Ш. Смыр в лице директора М. М. Чалмаз и заместителя директора Б. А. Пандария (рис. 4, 5) и согласовала предстоящую на следующий день экскурсию в Новоафонскую пещеру.



Рис. 4. Участники семинара с директором «Комплекса Новоафонской пещеры» имени Г. Ш. Смыр (г. Новый Афон) М. М. Чалмаз по окончании научной программы.



Рис. 5. Сотрудники «Комплекса Новоафонской пещеры» М. М. Чалмаз и Б. А. Пандария с символикой юбилейного семинара.

На следующий день, 22 июня, была назначена встреча в холле комплекса Новоафонской пещеры. В сопровождении сотрудника пещеры В. В. Мархолия и ведущего экскурсии Р. С. Дбар на электропоезде нас доставили на станцию зала Анакопия, откуда началась экскурсия (рис. 6). Поскольку вёл экскурсию биолог Р. С. Дбар, то особое внимание он уделил животному миру пещеры, довольно экзотическому и не столь уж немногочисленному, как могло показаться неискушенному в спелеозоологии туристу. Такой информации туристы никогда не получают во время стандартной экскурсии по пещере. А. О. Я. Червяцова по ходу экскурсии дополнила рассказ Р. С. Дбар информацией о генезисе пещеры, этапах её развития и минеральном убранстве. После путешествия в довольно прохладном чреве Новоафонской пещеры (рис. 7, 8), все участники грелись в кафе на балконе-террасе туристического комплекса и принимали угощение от гостеприимных абхазских коллег в виде ачмы (многослойного хачапура с начинкой из солёного сыра, главный секрет приготовления теста для которого заключается в том, что перед формированием его раскатанные пласти, кроме нижнего и верхнего, отвариваются в солёной воде) и крепкого горячего заварного кофе и за неспешной беседой. А это и есть абхазская традиция – гостеприимство и неспешность. Ах, как нам, россиянам, этого не хватает...



Рис. 6. Участники семинара в вагоне метро едут на экскурсию в Новоафонскую пещеру.





Рис. 7. В Новоафонской пещере.



Рис. 8. Председатель оргкомитета семинара С. С. Потапов и учёный секретарь Н. В. Паршина в Новоафонской пещере у натечного образования «Медуза».



Рис. 9. На прогулке по историко-культурному центру г. Новый Афон.

Затем была самостоятельная прогулка по историко-культурному центру г. Новый Афон в долине реки Псырцха с искусственным прудом и водопадом, с изысканным архитектурным павильоном железнодорожной станции Псырцха, с гидроэлектростанцией, построенной монахами Новоафонского монастыря, с торговыми рядами разнообразных сувениров для туристов, и собственно культурным центром, задуманным и частично воплощенным бывшим директором Новоафон-

ской пещеры, самобытным художником и скульптором, путешественником Г. Ш. Смыр с его каменными и деревянными скульптурами и привезенными из путешествий по горным районам Абхазии камнями (рис. 9).

На следующий день была экскурсия к истоку реки Мчишта (рис. 10, 11), с ловлей форели (рис. 12) с пикником в беседке над бушующими шумными и холодными (потому, что карстовые) водами реки и с нежеланием покидать эти красивые места (рис. 13).

Еще один день, 24 июня, был экскурсионно-рабочим и заключался с обследованием пещеры Абрскила в Очамчырском районе Республики Абхазия (рис. 14). В пещере течет небольшая речка Ачкитызго, название которой в переводе с абхазского означает «Выносящая конских навоз». Уровень воды в этой речке варьирует от 20 до 50 см, а в весеннее половодье может достигать и 1 метра. Пещера Абрскила – это сталактитовая пещера галерейного типа. По своей красоте она не уступает известной Новоафонской пещере: на своде пещеры расположено большое количество сталактитов, в галереях находится множество сталагмитов,



Рис. 10. На пути к источнику-воклюзу реки Мчишта.



Рис. 11. На берегу реки Мчишта.



Рис. 12. Поймали золотую форель на форелевом хозяйстве.



Рис. 13. Участники семинара по окончании экскурсии на реку Мчишта и форелевое хозяйство.



Рис. 14. У входа в пещеру Абрскила.

а также сросшихся сталагнатов. Карстовые образования на стенах пещеры по форме напоминают фигуры разных птиц, животных и даже людей. Существует множество легенд, объясняющих их появление. Также в пещере находится сталагмит высотой около 10 метров. Считается, что именно к нему по легенде был прикован богатырь Абрскил. Пещера еще не полностью исследована; – протяженность исследованных галерей составляет 2 км. А для туристических посещений доступно 1.5-1.7 км. На этом экскурсионном маршруте расположено 4 зала. Они легкодоступны, оборудованы для туристических экскурсий и электрофицированы.

С пещерой связана следующая легенда. Абрскил – это герой древних абхазских мифов и легенд, он был богоборцем и защитником своего народа. У него был крылатый конь Ашар, на котором он летал по небу. Однажды Абрскил решил посостязаться с богом Анцва. За его дерзость бог Анцва решил наказать Абрскила и приказал заточить его в пещере. В пещере Абрскил был прикован к огромному столбу, он неоднократно пытался расшатать столб, чтобы освободиться. Однако, как только столб почти до конца расшатывался, на него садилась птица. Тогда богатырь ударял молотом по столбу, но птица всегда успевала улететь, а столб от удара забивался в землю. Этот «столб» до сих пор сохранился в пещере в виде огромного сталагмита.



Рис. 15. На месторождении термальных вод Кындыг.

Все это легенды и мифы. Но поездка в пещеру Абрскила была не только рабочей, но и результативной. В пещере нами впервые обнаружен и надежно диагностирован редкий фосфатный минерал - таранакит  $\text{H}_7\text{K}_2(\text{Al,Fe})_5(\text{PO}_4)_8 \times 20\text{H}_2\text{O}$  (Потапов С. С., Червяцова О. Я., Паршина Н. В., Дбар Р. С. О фосфатной минерализации в пещерах Абхазии (на примере Новоафонской пещеры и пещеры Абрскила) // XXV Всероссийская научная молодежная конференция «Уральская минералогическая школа-2019». 19-22 сентября 2019 г. Екатеринбург: Альфа-Принт, 2019. С. 144-150).

На обратном пути в Новый Афон мы успели заехать на месторождение термальных вод Кындыг (рис. 15), искупаться в термальных бассейнах и отобрать образцы минеральных солей, отлагающихся из горячих вод. Уже поздно вечером мы вернулись в Новый Афон (рис. 16). Это был последний день семинара и день прощания с коллегами и с Абхазией, что всегда немного грустно...

Прошлый семинар «Минералогия техногенеза-2018» и издание сборника его докладов было одобрено Объединённым Учёным советом по наукам о Земле УрО РАН (Председатель Совета, член-корреспондент РАН А. А. Барях, учёный секретарь Е. И. Сорока), НИСО УрО РАН, Уральским отделением РАН и финансово поддержано Федеральным агентством научных организаций России. В связи с созданием на базе



Рис. 16. Экскурсии закончились. До свидания, друзья! До свидания, Абхазия!

ФАНО РФ Министерства науки и высшего образования РФ и отсутствием регламента взаимодействие между Министерством и региональными отделениями РАН, ни моральной, ни финансовой поддержки семинар 2019 г. не имел. Тем не менее, оргкомитет провёл семинар на достойном организационном и научном уровне, о чем свидетельствуют многочисленные отзывы и впечатления участников.

### **ОТЗЫВЫ О СЕМИНАРЕ «МИНЕРАЛОГИЯ ТЕХНОГЕНЕЗА-2019»**

Сергей Сергеевич, здравствуйте!

Работа затягивает в привычно-рутинное русло, вместе с тем можно дать осмысленную оценку юбилейному мероприятию – семинару «Минералогия техногенеза–2019». 20 лет – серьезный путь. Приятно, что было выбрано столь неординарное место проведения мероприятия - Абхазия. Разрыв привычного течения событий, повторяющихся из года в год, необходим. Это позволяет с других углов и точек зрения оценить происходящее вокруг. Крупные научные мероприятия меняют города, страны, абсолютно этого не стесняясь и находясь в постоянном движении, вовлекая новых участников, популяризируя науку, как отрасль.

Скромные, но не менее важные научные события, как семинар «Минералогия техногенеза», держатся во многом на энтузиазме организаторов с инициативностью самих участников. Тем ценнее, когда все складывается и получается при скромных бюджетах сменить географию, выйти за рамки привычного.

Желаю семинару процветания и многих лет работы, а его идейным вдохновителям сил. Как, сказал Владимир Семенович Высоцкий: «Настоящих буйных мало - вот и нету жожаков».

С уважением,  
*Антон Светлов,*  
*Институт проблем промышленной экологии Севера*  
*Кольского ФИЦ РАН, г. Апатиты*

Мне не довелось очно поучаствовать в юбилейном семинаре «Минералогия техногенеза». Но мои коллеги привезли мне переданный оргкомитетом сборник докладов семинара, обзор которого я и представляю.

Сборник докладов XX семинара «Минералогия техногенеза-2019» произвел самое благоприятное впечатление. Как всегда, он издан на солидном уровне. Традиционно в начале сборника С.С. Потапов сделал аналитический обзор семинара 2018 года. На этот раз особое внимание было уделено минералогии пещерных комплексов. Две статьи С. С. Потапова с соавторами из Сыктывкара и Абхазии посвящены изучению Новоафонской пещеры (генетические типы кварца и фосфатная минерализация). Также представляют интерес находки сульфатов в долине реки Осухи и в районе пещеры Варзаг-Хьех (Чеченская Республика), чему посвящён доклад С. С. Потапова с соавторами. Д.В. Наумкин сообщил о новых поступлениях в Музей карста и спелеологии Кунгурской лаборатории-станции Горного института УрО РАН.

Интересны статьи, посвященные изучению отходов горно-металлургического и топливно-энергетического комплексов. Так, Е. А. Емельяненко, Е. А. Горбатова и Б. И. Пирогов предложили системный подход к выбору использования горнопромышленных отходов. Ю. В. Ерохин с соавторами исследовали минералогия шлаков Карабашского медеплавильного завода. А. В. Светлов показал, что техногенные отходы медно-никелевых предприятий могут быть применены для очистки собственных сточных вод и доизвлечения цветных металлов. Г. А. Юргенсон и Р. А. Филенко обнаружили и изучили ферримолибдит в отвале молибденовой руды Бугдаинского месторождения в Восточном Забайкалье. Р. А. Филенко, Н. П. Сигачев по данным термического анализа опре-



делили содержание органического вещества в золошлаковых смесях из хранилищ некоторых ТЭЦ Забайкалья.

Традиционно представлены доклады по технологической минералогии. В. П. Лютоев с соавторами показали возможности спектроскопического контроля технологической модификации карбонатных марганцевых руд Пай-Хоя (Югорский полуостров). Ю. В. Ерохин, К. С. Иванов и Д. А. Клейменов сообщили о кристалломорфологии святославита. А. А. Горячев с соавторами изучили перспективы комплексной переработки природного и техногенного медно-никелевого сырья с применением сульфата аммония. Ю. И. Рябков, Л. Ю. Назарова и Н. А. Секушин исследовали применение природных и синтетических ильменитов для синтеза новых материалов для разработки композитов с регулируемым коэффициентом поглощения СВЧ излучения. Е. А. Красавцева исследовала кинетику флотации синтетических сульфидов меди: халькопирита и борнита.

Две статьи посвящены минералогии техногенеза урбанизированных территорий. Несомненный практический интерес представляет работа С. С. Потапова, О. Я. Червяцовой и Н. В. Паршиной. Авторы исследовали минеральные новообразования при деструкции зданий и сооружений во влажном морском субтропическом климате Республики Абхазия. Е. О. Илгашева с соавторами выделили техногенную составляющую поверхностного осадка на урбанизированных территориях.

Таким образом, на XX семинаре были доложены и обсуждены результаты работ по разнообразной тематике минералогии техногенеза. Исследования участников выполнены с привлечением разнообразных современных методов, что позволило получить интересные как в научном, так и в прикладном плане результаты.

*Дмитрий Макаров,  
Институт проблем промышленной экологии Севера  
Кольского ФИЦ РАН, г. Апатиты*

Добрый день!

Мне посчастливилось в третий раз принять очное участие в юбилейном семинаре «Минералогия техногенеза–2019». В этом году изменилось место проведения семинара - солнечная Абхазия. С моего прошлого участия прошло три года, но неизменным остался высочайший уровень организации мероприятия. За это выражаю огромную благодарность Сергею Сергеевичу, Наталье Владимировне и абхазским кол-

легам. Отдельно хочется отметить экскурсионную часть, мы посетили удивительные пещеры, что оставило яркие и незабываемые впечатления. Хочется пожелать процветания всем принявшим участие в семинаре, в частности – Академии наук Абхазии. До встречи.

С уважением,  
*Евгения Красавцева,*  
*Институт проблем промышленной экологии Севера*  
*Кольского ФИЦ РАН, г. Апатиты*

Я рад принять очное участие и стать частью столь важного события – юбилейного семинара «Минералогия техногенеза–2019». Приятно выступить с докладом и разделить с организаторами эту важную дату. Хочется отметить, что решение провести юбилейный семинар в Республике Абхазия придало мероприятию особую атмосферу. В частности, интересно было видеть, как оживленные дискуссии приводят не только к консенсусу, но и к формированию плана совместных исследований – это полезное наблюдение для меня. Хочется поблагодарить абхазских коллег за гостеприимство и тёплый прием. Очень понравилась экскурсионная часть, природа субтропического, к тому же – горного климата, всегда привлекательна для северного человека. Особенно мне приглянулись горные реки...

В целом, благодаря совместному труду Сергея Сергеевича и Натальи Владимировны, семинар очень свежий и насыщенный. Исходя из этого, считаю, что «Минералогия техногенеза» только в начале своего пути и будет продолжать набирать обороты, привлекая внимание многих учёных, в том числе и молодых. Желаю всем не останавливаться на достигнутом, брать с организаторов пример того, как сохранять энтузиазм, педантично подходить к работе, постоянно развиваться на протяжении долгих лет, ведь это - путь к успеху. Всего наилучшего и до скорой встречи!

*Андрей Горячев,*  
*Институт проблем промышленной экологии Севера*  
*Кольского ФИЦ РАН, г. Апатиты*

Листаю страницы сборника научных статей «Минералогия техногенеза–2019» и радуюсь двум обстоятельствам: международному характеру одноимённого 20-го семинара, смело шагнувшего за пределы России, и его неременной научной насыщенности. О первом хочется сказать, что этот семинар – замечательный пример народной дипломатии, подобно поровому раствору, рано или поздно просачивающейся

через любые границы. Геологи весьма приспособлены к этому, ведь их лаборатория – вся наша беспокойная планета. И всё же пусть каждый занимается своим делом...

Участники юбилейного семинара своё сделали отлично. Основные научные направления – современное минералообразование в пещерах; процессы в антропогенных производных: горелых терриконах, рудных отвалах и т.д.; сравнительное изучение синтетических аналогов минералов и природных прототипов – представляются фундаментальными и актуальными. Фундаментальными, поскольку профессионально фиксируют одно из чудес, а именно рождение упорядоченных минеральных индивидов из неупорядоченных геохимических потоков. Актуальными потому, что антропогенные продукты стали неотъемлемой частью планетарных ландшафтов. Это – большая проблема во всех естественнонаучных и морально-нравственных смыслах.

Благодарю организаторов, в том числе абхазских коллег, и участников научного семинара – большей частью членов Российского минералогического общества – за проявленные «усердие к услуге Отечества и к пользе оного любовь». Благодарю тем более, что они не были поддержаны грантами столичных научных фондов.

*Юрий Войтеховский,  
Санкт-Петербургский горный университет,  
г. Санкт-Петербург*

Дорогой Сергей Сергеевич!

Большое спасибо за сборник! Очень интересный сборник получился! Я бы присудил Вам Премию имени Б. В. Чеснокова за научную и организационную работу в РАН. Успехов!

*Ваш,  
Владимир Попов,  
Институт минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН,  
г. Миасс*

Юбилейный выпуск «Минералогии техногенеза» собрал широкий спектр работ, тематика которых отражает традиционную проблематику семинара в течение уже двух десятилетий. Всегда на семинарах были интересные доклады о пещерах и фундаментальных вопросах спелеологии, проблемах сохранения их уникального микромира. Проблемы минералообразования в отходах металлургических производств и хвостохранилищах также широко представлены в юбилейном выпуске. Радует, что стабильно расширяется географический диапазон поле-

вых работ, результаты которых представлены коллегами. Обсуждение проблем использования отходов горнорудной и металлургической промышленности всегда были важной частью семинара. Представляется, что актуальность таких исследований будет только нарастать. Вновь порадовал С. С. Потапов исследованием реминерализации в строительных конструкциях. Думаю, у этого направления большое будущее. Существует большое количество заброшенных инженерных объектов на территории Сибири, Урала, Дальнего Востока, отличающихся по условиям воздействия на них природных факторов. Среди таких объектов разрушенные ракетные шахты, подземные бункеры различного назначения, остановленные химические производства с остатками сырья и продуктов и др. Было бы интересно посмотреть в динамике, как Природа справляется со всем этим хламом и какие пути для этого использует. Есть основания считать, что биохимические процессы будут играть в этом важную роль. У минералогии техногенеза, как показывает предыдущий опыт, большое и, безусловно, интересное будущее.

*Александр Низовский,  
Институт катализа СО РАН,  
г. Новосибирск*

Уважаемый Сергей Сергеевич!

Спасибо за добрые слова и тёплые воспоминания о скоротечном, но ярком событии в нашей жизни – 20-м Юбилейном научном семинаре «Минералогия техногенеза–2019», проведенном в г. Сухум на базе Института экологии Академии наук Абхазии! Желаю сил, здоровья и успехов! С наилучшими пожеланиями,

*Роман Дбар,  
Институт экологии АНА,  
г. Сухум*

Получила электронный макет сборника докладов научного семинара «Минералогия техногенеза-2019». Минералогия техногенеза впечатляет! Размахом и устойчивостью.

*Ольга Халяева,  
Музей-заповедник «Горнозаводской Урал»,  
г. Нижний Тагил*

Вот уже 20 лет семинар «Минералогия техногенеза» привлекает учёных плодотворными дискуссиями, новыми контактами и идеями, а

его расширенные материалы публикуются и индексируются в базах данных научной периодики. В настоящем сборнике семинара «Минералогия техногенеза–2019» представлены работы, охватывающие широкий спектр вопросов, посвящённых изучению минералогии техногенеза, минералогии и геохимии пещерных комплексов, комплексного освоения и переработки техногенного минерального сырья и многих других. Большое внимание уделено применению микро- и спектроскопических аналитических методов. Переведённые на английский язык метаданные публикаций в сборнике способствуют ознакомлению зарубежной аудитории с новейшими достижениями в рассматриваемой области. Следует отметить всё возрастающий интерес к проведению исследований минералообразования на уникальных объектах, расположенных далеко за пределами Урала – в Республике Абхазия и в Чеченской Республике.

Огромное спасибо Сергею Потапову и Наталье Паршиной за безупречную организацию семинара и полевых экскурсий, а также за гостеприимство и увлекательное неформальное общение вот уже на протяжении многих лет!

От имени коллектива Института геологии и геохимии УрО РАН разрешите поздравить с серьезной датой – двадцатилетием семинара «Минералогия техногенеза»! Я не сомневаюсь, что семинар будет ежегодно продолжать свою работу и отметит еще не один юбилей, собирая и объединяя учёных и специалистов, посвятивших свою научную деятельность проблемам техногенного и антропогенного минералообразования.

*Дарья Киселёва,  
Институт геологии и геохимии УрО РАН,  
г. Екатеринбург*

Ю. Л. Войтеховский

## **О ФОРМАХ ИКОСАЭДРИЧЕСКИХ ВИРУСОВ**

Yu. L. Voytekhovskiy

### **ON THE SHAPES OF ICOSAHEDRAL VIRUSES**

The article briefly reviews modern ideas about the structure of capsids of icosahedral viruses from protein globules. The hypothesis is suggested that it can be even more variable and complicated in the largest viruses. Namely, instead of the icosahedron, any simple forms of  $Y_h$  and  $Y$  symmetry point groups can serve as their mega-forms.

#### **Введение**

Пандемия коронавируса SARS-CoV-2 заставила говорить об икосаэдрических вирусах не только обывателей, но и представителей разных наук. Живые или не живые? Этот, как ранее казалось, важнейший вопрос отошёл на второй план. Сейчас важнее объединить усилия в исследовании этих механизмов, весьма эффективно уничтожающих наш биологический вид. Признаем, что в них совершенно всё – генетическое содержание (свернутые в клубки ДНК/РНК) и защитные белковые глобулярные оболочки (капсиды). Именно в описании форм капсидов кристаллография может сказать свое слово. «Номенклатура и классификация вирусов – трудная область вирусологии... Группировка может быть основана на морфологических и физиологических критериях. Идеал, к которому мы стремимся – это создать такую классификацию, которая отражала бы эволюционные и филогенетические взаимоотношения организмов, а также обеспечивала бы удобную и рациональную систему номенклатуры» [4, с. 18-23].

#### **Икосаэдрическая геометрия сферического вируса**

Принципы строения капсидов сферических (ранее они назывались именно так) вирусов и их классификация предложены в [8]. Всякий капсид построен из 20 равносторонних треугольных мега-граней, запол-



Рис. 1. Слева: строение капсида аденовируса с т.г.с.  $Y_h$  [5]. Справа: разворот грани капсида (равносторонний треугольник) с т.г.с.  $Y$  относительно ряда глобул (горизонтальная ось  $h$ ).

ненных белковыми глобулами по принципу однослойной плотнейшей шаровой упаковки (рис. 1). Но рёбра икосаэдра могут совпадать и не совпадать с линиями глобул. В первом случае капсид имеет точечную группу симметрии (т.г.с.)  $Y_h$  (с плоскостями симметрии), во втором  $Y$  (без плоскостей). В той же статье дана теорема, перечислившая разрешённые для капсидов триангуляционные числа  $T = P f^2$ , где  $P = h^2 + hk + k^2$ ,  $0 < h \geq k \geq 0$  – любые пары целых чисел без общих делителей,  $f = 1, 2, 3, \dots$ . По сути,  $h$  и  $k$  – координаты конца базального ребра мега-грани в косоугольной ( $60^\circ$ ) декартовой системе координат, согласованной с плотнейшей упаковкой глобул (рис. 1),  $T$  – площадь грани капсида,  $f$  – коэффициент пропорциональности для одинаково ориентированных граней.

В основу классификации капсидов сегодня положены числа  $T$ . Они довольно информативны. Так, т.г.с.  $Y_h$  имеют лишь капсиды двух серий:  $(h, k) = (f, 0)$ ,  $T = f^2$  и  $(h, k) = (f, f)$ ,  $T = 3f^2$ . В серии  $(f, 0)$  всегда  $T = (m-1)^2$ , где  $m$  – число глобул на ребре мега-грани. Число глобул в любом капсиде  $10T+2$ . Они образуют морфологические субъединицы: 12 пентамеров и  $10(T-1)$  гексамеров. У любого капсида число элементарных треугольников, образованных тремя соседними глобулами, равно  $20T$ .

### Изомеры, генераторы, гомологические серии

Анализ многообразия обнаружил изомеры – капсиды с одинаковым  $T$  [1]. Для  $T = 49$  их можно различить по симметрии: капсид  $(h, k) = (7, 0)$  имеет т.г.с.  $Y_h$ , капсид  $(5, 3)$  – т.г.с.  $Y$ . Но для  $T = 91$  оба капсида

(9, 1) и (6, 5) имеют т.г.с.  $Y$ . Символ  $(h, k)$  фиксирует строение любого капсида однозначно. Именно его следует положить в основу классификации и номенклатуры. Автором показано, что серии  $(f, 0)$  и  $(f, f)$  с т.г.с.  $Y_n$  связаны закономерным образом. Простейший капсид в серии  $(f, 0)$  принадлежит бактериофагу  $\phi X174$  ( $T = 1$ ) и выглядит как додекаэдр с 12 глобулами в центрах граней. Простейший капсид в серии  $(f, f)$  принадлежит вирусу жёлтой мозаики турнепса ( $T = 3$ ) и выглядит как фуллерен  $C_{60}$  с 32 глобулами в центрах граней. Но последний есть усеченный икосаэдр, который дуален додекаэдру. Переход к дуальному полиэдру с усечением вершин выполняется по правилу  $(h, k) \rightarrow (h+2k, h-k)$  и увеличивает  $T$  втрое.

Указанные переходы разрешены и для капсидов с т.г.с.  $Y$ . Их многообразие тоже состоит из серий  $(fh, fk)$ , связанных попарно дуальными переходами. Такие серии названы нами гомологическими. В начале серий находятся капсиды  $(h, k)$ , не сводимые к более простым указанными преобразованиями. Они названы нами генераторами. Их критерий:  $h$  и  $k$  взаимно просты,  $h-k$  не делится на 3. Заметим, что изомеры существуют и среди генераторов. Таковы капсиды  $(9, 1)$  и  $(6, 5)$  с  $T = 91$ , т.г.с.  $Y$ .

### Всё может быть еще сложнее

Кристаллографический взгляд на ситуацию позволяет предполагать, что все может быть еще разнообразнее и сложнее. А именно, икосаэдр и дуальный к нему додекаэдр (присутствие которого особенно ощущается при дуальных переходах между гомологическими сериями) – лишь две простые формы в икосаэдрических т.г.с.  $Y_n$  и  $Y$ . Почему икосаэдр использован вирусом в качестве мега-формы капсида? Вероятно, потому, что при данной длине цепочки ДНК / РНК для строительства квази-сферической оболочки нужно минимальное количество материала (белковых глобул) и, возможно, времени. А еще потому, что математическое кодирование высокосимметричной формы проще, чем формы низкосимметричной. (Хотя мы и плохо представляем себе, как это происходит в геноме). И уж если вирусы по неясным причинам прибегают к такой уловке, как разворот грани мега-икосаэдра относительно линии глобул, то почему не предположить, что они используют все простые формы, разрешенные в т.г.с.  $Y_n$  и  $Y$  (рис. 2)? Некоторые из них заведомо сферичнее и в этом смысле оптимальнее, чем икосаэдр и тем более додекаэдр.

Во избежание недоразумений заметим, что эти полиэдры могут называться по-разному [2, 6]. Мы следуем принципам, разработанным



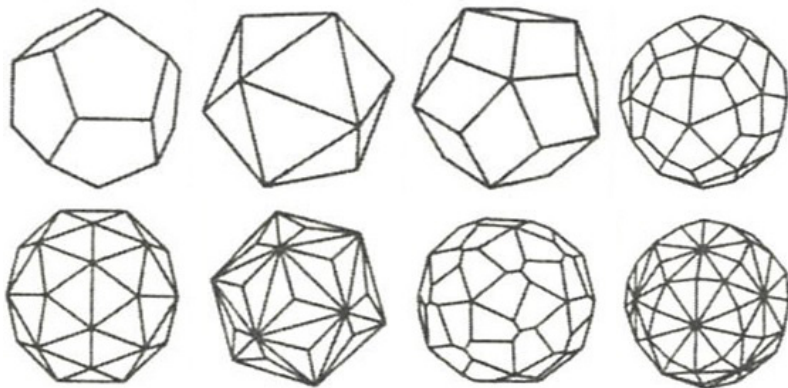


Рис. 2. Простые формы в т.г.с.  $Y_h$  и  $Y$ , в скобках – число граней. Верхний ряд: додекаэдр (12), икосаэдр (20), триаконтаэдр (30), тетрагонтрикосаэдр (60). Нижний ряд: тригонпентадодекаэдр (60), тригонтрикосаэдр (60), пентагонтрикосаэдр (60, общая форма в т.г.с.  $Y$ ), гексаикосаэдр (120, общая форма в т.г.с.  $Y_h$ ).

в Федоровском институте под руководством А. К. Болдырева. Наличие соответствующих глав в современных учебниках [7] и пособиях [3] избавляет нас от их более подробной характеристики.

### Заключение

Икосаэдрическая форма капсида предложена авторами статьи [8] на том основании, что контур тени, отбрасываемой им при облучении рентгеновскими лучами, был слегка полигональным. Но заметим, что и другие формы на рис. 2 имеют менее или более полигональные контуры. Самым надежным способом проверки высказанной нами идеи было бы прямое наблюдение капсидов в сканирующем электронном микроскопе. Но следует ожидать, что наблюдение глобулярного рельефа будет затруднено фибриллярными отростками. Скорее всего, новые типы капсидов, усложненные по сравнению с икосаэдрическими, возможны для самых крупных вирусов, предельные размеры которых сегодня неизвестны.

### Литература

1. *Войтеховский Ю. Л.* Из опыта преподавания. III. Кристаллография икосаэдрических вирусов // Вестник геонаук. 2020. № 4. С. 40-44.

2. Доливо-Добровольский В. В. Исследование додекаэдро-икосаэдрической системы // Зап. РМО. 1924. № 1. С. 169-181.

3. Еремин Н. Н., Еремина Т. А. Занимательная кристаллография: Учебное пособие для студентов, обучающихся по направлению «Геология», и преподавателей геологических кружков. М.: Изд-во МЦНМО, 2013. 134 с.

4. Лурия С., Дорнелл Дж., Балтимор Д., Кэмпбелл Э. Общая вирусология. М.: Мир, 1981. 680 с.

5. Рис Э., Стернберг М. Введение в молекулярную биологию: от клеток к атомам. М.: Мир, 2002. 142 с.

6. Федоров Е. С. Практикум по основным отделам кристаллографии. Петроград: Экономическая типо-литография, 1915. 20 с.

7. Чупрунов Е. В., Хохлов А. Ф., Фаддеев М. А. Основы кристаллографии: Учебник для вузов. М.: Физматлит, 2006. 500 с.

8. Caspar D. L. D., Klug A. Physical principles in the construction of regular viruses // Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol. 1962. V. 27. P. 1-24.

О. Я. Червяцова, С. С. Потапов

**СОВРЕМЕННЫЕ КРИОГЕННЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ  
ОБРАЗОВАНИЯ ПЕЩЕРЫ ШУЛЬГАН-ТАШ (КАПОВОЙ),  
СВЯЗАННЫЕ С СЕЗОННЫМИ НАЛЕДЯМИ**

O. Ya. Chervyatsova, S. S. Potapov

**MODERN CRYOGENIC MINERAL FORMATIONS  
OF THE CAVE SHULGAN-TASH (KAPOVA)  
ASSOCIATED WITH SEASONAL FRAZILS**

The description of seasonal ice formed in the near part of the Shulgan-Tash cave (Капова) in winter, the results of studying the hydrochemical metamorphization of karst waters during freezing, as well as the results of research of modern cryogenic mineral formations are presented. It was found that in cryogenic mineral formations, in addition to the prevailing calcite, there are metastable phases of calcium carbonate, gypsum and amorphous silica.

**Введение**

Пещера Шульган-Таш (также известная, как Капова), расположена на западном склоне Южного Урала (Республика Башкортостан, Россия) на территории Природного заповедника «Шульган-Таш» (53.044 N, 57.064 E), в массиве Тирментау (высота массива 420 м. н.у.м., входа в пещеру 280 м. н.у.м). Она представляет собой двухэтажную систему карстовых полостей протяженностью 3323 м, амплитудой 165 м и наличием глубоких (до –80 м) сифонных каналов фреатической зоны. Вмещающие породы представлены серыми пелитоморфными и органогенными известняками девонского и нижне-каменноугольного возраста. Массив приурочен к осевой части субмеридиальной синклинали складки (Иргизлинская синклиналь) и усложнен несколькими системами тектонических нарушений.

Район расположен в зоне континентального гумидного климата. Среднегодовые температуры находятся в диапазоне от –2.7 до +3.2 °С, количество осадков – от 365.5 мм/год до 901.2 мм/год. Максимальные среднемесячные температуры отмечаются в июле

(+16.8 °С), минимальные – в январе (–15.9 °С). Отрицательные среднесуточные температуры устанавливаются, в среднем, в конце октября, а положительные – во второй декаде апреля.

Пещера соединяется с поверхностью крупным входом (36×21 м), что создает предпосылки к активной циркуляции воздуха в горизонтальных ближних полостях. Поэтому, в зимнее время поле отрицательных температур распространяется на Грот Портал и всю Главную галерею – на расстояние в среднем 100 м от входа. Зимние температура в середине Главной галереи (наблюдательная точка в 60 м от входа) составляют -2.0...-15.0 °С и подвержены резким суточным колебаниям.

Формирование сезонных наледей в гроте Портал и в Главной галерее происходит в два основных цикла. Первый (основной) цикл приходится на начало зимы (ноябрь-декабрь), когда в нижней части полостей уже устанавливаются отрицательные температуры, а потолки еще не промерзли, – что делает возможным инфильтрацию воды. Ближе к середине зимы из-за промерзания питающих трещин в потолках рост льда останавливается и наблюдается убыль его массы за счёт сублимации (сухой возгонки). Второй цикл приходится на начало апреля, когда во время дневных оттепелей в пещеру проникает тёплый воздух и разрушает ледяные пробки в трещинах. В этом режиме возобновляются водопритоки и происходит быстрое накопление льда – однако, наледи весенней генерации не долговечны, и спустя 1-2 недели разрушаются при дальнейшем отеплении пещеры.

Схема пространственного распределения основных типов наледей приводится на рис. 1. Следует отметить, что не все типы льда, представленные на схеме, присутствуют ежегодно. Например, пластообразная наледь на полу Главной галереи наблюдалась в 80-х и 90-х гг. XX в. и в 2002 г. [4], но в 2003-2020 гг. отсутствовала.

Целью данной работы является описание современных криогенных минералов, связанных с сезонными наледями ближней части пещеры Шульган-Таш.

## Материалы и методы

В основу работы легли исследования минеральных образцов, отобранных в 2010 и 2019-2020 гг., а также гидрохимические данные, полученные в 2010-2016 гг. Образец Ш-17 был отобран в августе 2010 г. на месте растаявшей наледи около западной стены Главной галереи. Образцы Sh-сгу-1 и Sh-сгу-2 были отобраны в декабре 2019 г. с наледей около восточной и западной стен Главной галереи (в 60 м от входа), об-

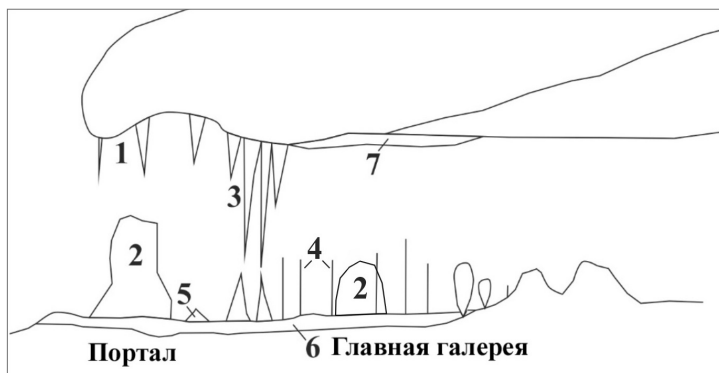


Рис. 1. Схема развития ледяных сезонных натечных и сублимационных образований в Портале и Главной галерее (по [4] с дополнениями):

1 – крупные сталактиты, 2 – крупные наледы, примыкающие к стенам, 3 – крупные сталагмиты, сталактиты и сталагматы в южном конце Главной галереи, 4 – прямые и фигурные сталагмиты, 5 – уплощенные конусные натечи, 6 – пластообразная наледь на полу, 7 – зона развития сублимационных кристаллов на потолке.

разец Sh-cry-3 был отобран в январе 2020 г. с уплощенного ледяного сталагмита в гроте Портал (в 10 м от входа).

**Гидрохимические исследования.** Сокращенный гидрохимический анализ инфильтрационных вод и расплавов льда проводился в течение суток после извлечения проб. Он был направлен на изучение поведения основных компонентов, связанных с растворением карбонатных пород. Содержание  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и общая жесткость (сумма  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ ) определялись титрометрическим методом (ориентировочная погрешность  $\pm 5\%$ ), pH определялся при помощи pH-метра Sartorius PB ( $\pm 0.03$  pH).

**Исследования минеральных образцов.** Образец Ш-17 (2010 г.) изучался с использованием рентгенофазового анализа на приборе ДРОН-2.0, CuKa-излучение (лаборатория комплексных методов исследования минералов Института минералогии УрО РАН, г. Миасс, оператор Т. М. Рябухина) и сканирующего электронного микроскопа JEM-2100 JEOL (Институт проблем переработки углеводов СО РАН, г. Омск, оператор М. В. Тренихин). Исследование морфологии и элементного состава образцов 2019-2020 гг. осуществлялось на сканирующем электронном микроскопе TESCAN Vega 3 с ЭДС спектрометром X-ACT Oxford Instruments (Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа, оператор И. И. Мусабилов).

## Результаты и обсуждение

**Криогенная метаморфизация карстовых вод.** Результаты сокращенных гидрохимических анализов инфильтрационных наледообразующих вод из грота Портал и Главной галереи приводится в табл. 1. Характерной особенностью этих вод являются относительно высокие содержания основных элементов ( $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{Ca}^{2+}$ ), сопоставимые с осенними значениями (не наблюдается снижения минерализации, ожидаемого при разбавлении талыми снеговыми водами). Эта особенность объясняется питанием из запасов, буферизованных в эпикарстовой зоне – без прямого влияния метеорных вод [3].

Результаты сокращенных гидрохимических анализов расплавов сезонных наледей приводятся в табл. 2. Изменение химического состава расплавов льда относительно инфильтрационных вод Главной галереи в графическом виде показано на рис. 2. Видно, что относительно исходных растворов происходит снижение минерализации в 1.5-7 раз.

Эти изменения называются криогенной метаморфизацией, связанной с опреснением при замерзании льда, с одновременным концентрированием растворённых веществ в остаточных растворах, вплоть до достижения насыщения к различным минеральным видам (криогенным минералам), кристаллизация которых извлекает соответствующие ионы из раствора [1]. Интенсивность криогенной метаморфизации зависит от скорости образования льда. Максимальное опреснение наблюдается для ледяных сталагмитов, медленно растущих в конце Главной галереи при слабо отрицательных температурах. И наоборот, – при быстром замерзании воды в начале Главной галереи, происходящем при температурах около  $-10\text{ }^\circ\text{C}$ , наблюдается наименьшее опреснение.

**Криогенные минералы.** В карстовых пещерах с ледяными образованиями при таянии или сублимации льда образуются остаточные порошкообразные отложения, образно называемые пещерной (кальцитовой, гипсовой, минеральной, горной) мукой. Некогда законсервированные во льду и высвобождающиеся при его возгонке (испарении) микрокристаллы криогенных минералов образуют светлый мучнистый налет. Чётко термин «пещерная мука» не определён. Нет его трактовки и в справочнике В. Н. Дублянского и В. Н. Андрейчука «Терминология спелеологии». Можно дать такое определение: «Пещерная (горная, минеральная, гипсовая) мука – рыхлая порошковатая субстанция от белого до серого и коричневого цвета, сложенная криогенными минералами и высвобождающаяся на поверхности пещерного льда при его сублимации или таянии». Еще в 80-х годах XIX в. археолог И. С. Поляков, пожа-

Гидрохимический состав инфильтрационных вод в гроте Портал и Главной галереи

Место отбора	Дата	pH	НСО <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Са <sup>2+</sup> мг/л	Mg <sup>2+</sup>	Жесткость
						ммоль/л
Грот Портал	03.09.2015	7.4	225.7	80.2	0	4.0
	23.04.2011 (точка 1)	7.0	286.7	93.2	0	4.5
Начало Главной галереи	23.04.2011 (точка 2)	7.3	167.7	58.1	0.6	3.0
	04.04.2016	7.6	183.0	62.1	0	3.1
Середина Главной галереи	11.11.2016	6.8	259.3	92.2	0	4.6
	09.04.2011	7.0	234.9	81.2	0	4.1
	23.04.2011	7.0	280.6	90.2	0	4.5
	04.04.2016	7.4	253.2	84.2	0	4.2

Таблица 2

## Гидрохимические параметры сезонных наледей в Главной галерее

Место отбора	Дата	pH	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup> мг/л	Mg <sup>2+</sup>	Жесткость	
						ммоль/л	
В гроте Портал	24.01.2013	8.23	137.25	40.08	4.96	2.4	
	23.03.2016	7.59	94.5	34.1	0	1.7	
В середине Главной галереи	05.02.2010	8.50	107	25	-	-	
	24.01.2013	8.87	61	13.03	4.34	1	
	23.03.2016	7.52	94.5	33.1	0	1.65	
В конце Главной галереи (у памятника В. Нассонову)	24.01.2013	9.00	61	9.02	2.48	0.65	
	23.03.2016	8.85	61	24	0	1.2	
	23.03.2016	7.16	64.1	23	0.6	1.2	



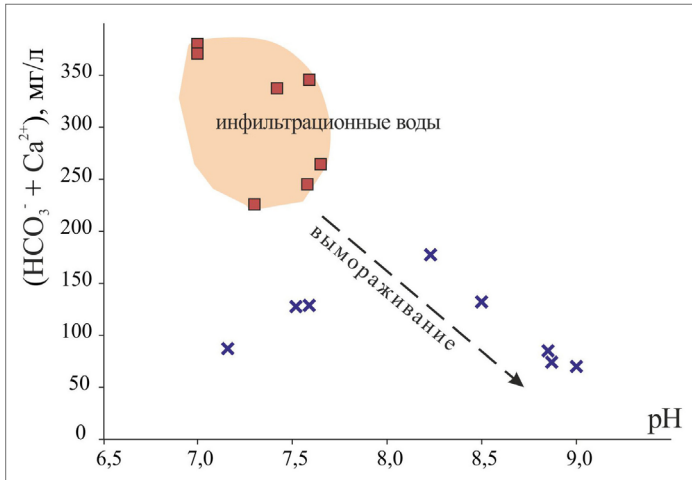


Рис. 2. Метаморфизация химического состава инфильтрационных вод Главной галереи при вымораживании.

луй, первым обратил внимание на мелкие кристаллы гипса, покрывающие поверхность льда в Кунгурской пещере, а кристаллограф Е. С. Фёдоров связал их возникновение с таянием или испарением льда.

По классификации К. Жака с соавторами [11], современные криогенные карбонаты пещеры Шульган-Таш относятся к микрозернистым криогенным карбонатам ( $CCC_{fine}$ ), происхождение которых связано с вымораживанием тонкого слоя воды.

Образец новообразованных карбонатов Sh-cry-1 (2020 г.) был отобран с поверхности субгоризонтальной сезонной наледи, расположенной около восточной стены Главной галереи и сформированной за счёт плоскостного намерзания стекающих инфильтрационных вод (рис. 3а).

Типичная морфология карбонатов показана на рис. 3б. Это агрегаты с плоской поверхностью с одной стороны и обрастаниями кристаллами кальцита с другой стороны (см. рис. 3б). Происхождение плоской поверхности иногда интерпретируется, как результат роста на контакте со льдом [5]. Однако проведенные нами наблюдения растущих агрегатов в Аскинской пещере *in situ* показали, что эти плоские поверхности ориентированы вверх и образованы по пленке поверхностного натяжения раствора [6].

В образце была выявлена метастабильная фаза карбоната кальция, находившаяся в состоянии разложения. Данная фаза имеет пори-

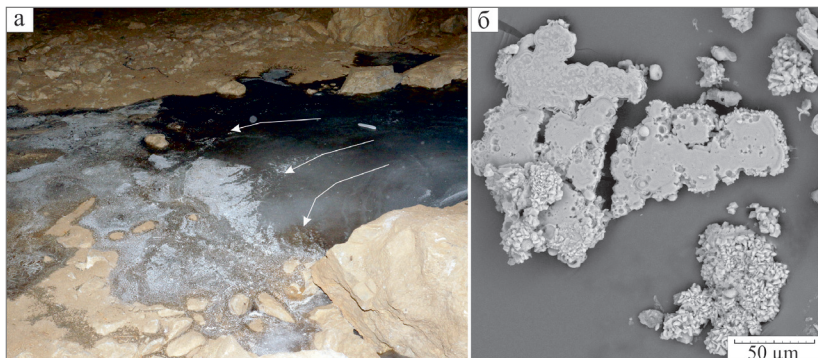


Рис. 3. Новообразованные криогенные отложения у восточной стены Главной галереи, образец Sh-cry-1: а) субгоризонтальная сезонная наледь, с которой был отобран образец (стрелками показано направление движения воды); б) типичная морфология минеральных агрегатов.

сто-микролитовое строение. Она представлена листовидными выделениями с вогнутыми краями (рис. 4а), сферолитоподобными объектами со слоистым строением (рис. 4а, б), слоистыми блюдцеобразными объектами (рис. 4в), сфероидами с рыхлым внутренним ядром и более плотной оболочкой (рис. 4г). При её разложении наблюдается дезинтергация на отдельные микролиты и реже образуются полигональные трещины синеризиса (рис. 4е – выделено стрелкой).

Для метастабильной фазы можно предположить икаит ( $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), который для криогенных карбонатов ряда пещер подтверждён методом рентгеновской дифрактометрии [2, 8], а в ряде работ предположен по морфологии [7]. При атмосферном давлении икаит кристаллизуется при околонулевых температурах в присутствии ионов-ингибиторов кальцита (главные из которых  $\text{Mg}$ ,  $\text{PO}_4$  и  $\text{SO}_4$ ) и стабилен примерно до температуры  $+5^\circ\text{C}$  [9, 12].

Сфероиды, сложенные метастабильной фазой, служат матрицей для формирования более крупных сферолитов, преимущественно сложенных кальцитом. Иногда наблюдаются агрегаты из нескольких десятков сросшихся сферолитов (рис. 5а). На плоском основании таких агрегатов выделяются «рамочные» структуры, тёмные слои которых сохраняют микролитовые остатки описанной выше метастабильной фазы, что указывает на её послойный рост с кальцитом (рис. 5б). Наиболее крупные единичные сферолиты достигают в размерах 40-50 мкм и часто имеют искажённую, вогнутую форму – что возможно связано с раз-

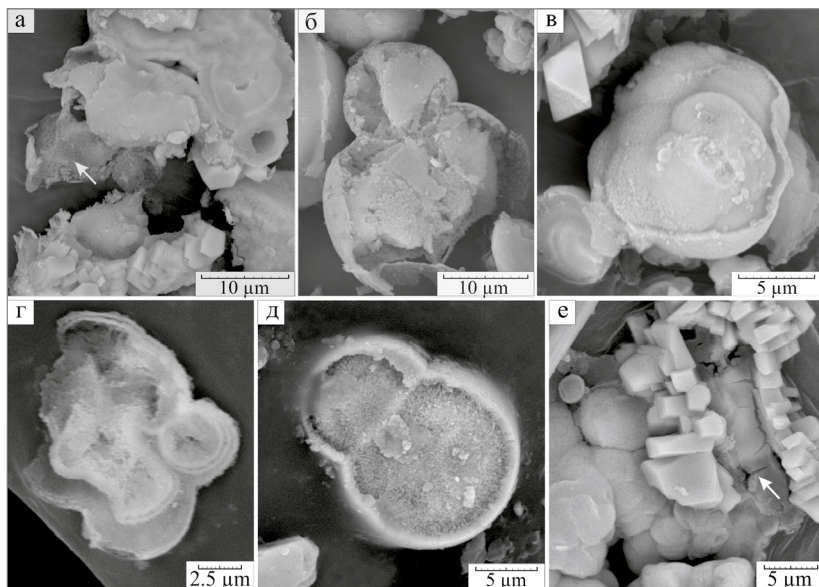


Рис. 4. Распадающаяся метастабильная фаза карбоната кальция (икаит?) в образце Sh-cry-1: а) листовидные выделения; б) разрушенный сфероид (с вложенными сфероидами), в) сфероид со слоистым строением; г) слоистые блюдцеобразные объекты; д) сфероид с рыхлым микролитовым строением внутренней части и более плотной (кальцитовой?) оболочкой; е) трещины синеризиса (показано стрелкой).

ложением метастабильных фаз (рис. 5в). Окристаллизованные формы кальцита проявляются в последующей генерации после метастабильной фазы и сферолитов, часто нарастая на них (рис. 5г). Это агрегаты проскогранных и блочных кристаллов, форма которых образована комбинациями различных (спайного, тупого, острого) ромбоэдров, реже – с присутствием граней пинакоида (рис. 5д, е).

Также в составе изученного образца был выявлен гипс (примерно 3 % от объема), представленный игольчатыми кристаллами длиной 50-80 мкм (рис. 6а, б). Как говорилось выше, наличие  $SO_4$  может ингибировать кристаллизацию кальцита, позволяя формироваться метастабильным фазам.

Образец Sh-cry-3 (2020 г.) был отобран с ледяного сталактита около западной стены Главной галереи (рис. 7а). Образец был сложен кальцитом с примесями аллотигенных зёрен кварца и глинистых минералов.

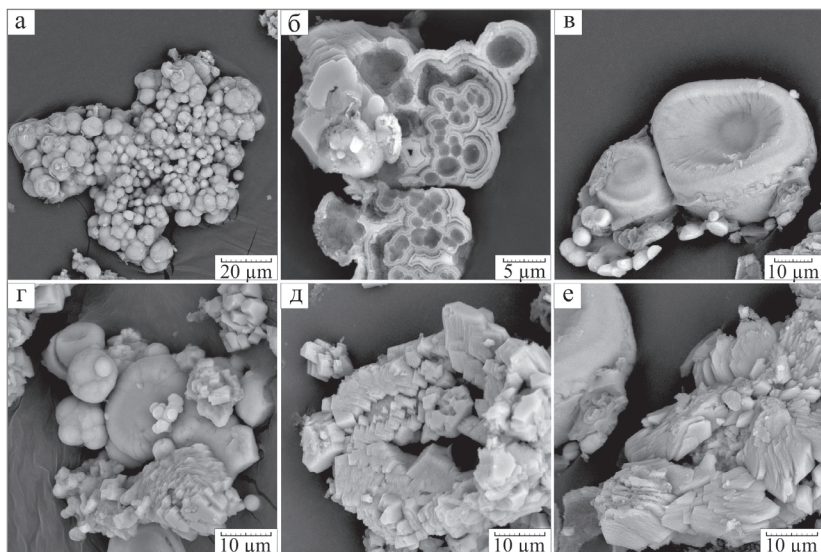


Рис. 5. Морфология кальцита в образце Sh-cry-1: а) агрегат сферолитов б) плоское основание агрегата сферолитов с «рамочными» структурами, предположительно образованными прослаиванием кальцита с метастабильной фазой; в) крупные одиночные сферолиты; г) нарастание кристаллов кальцита на сферолиты; д) агрегаты преимущественно плоскогранных ромбоэдрических кристаллов кальцита; е) кристаллы кальцита с блочным строением.

Преобладающей формой для кальцита являются удлиненные кристаллы с размерами до 30 мкм по удлинению, представляющие собой комбинации острейших и острых ромбоэдров (рис. 7б, в). Реже встречаются относительно изометричные блочные кристаллы кальцита (рис. 7г, д).

Образец Ш-17 (2010 г.) представляет собой неактивные карбонаты, сохранившиеся с прошлых холодных сезонов в ванночках гуров на западной стене Главной галереи (рис. 8а – рядом с тем местом, где отбирался образец Sh-cry-2 (2020 г.). Цвет муки белый, иногда желтоватый. Рентгенографически установлено, что она состоит из кальцита.

Кристаллы кальцита образуют изометричные адгезионные агрегаты с максимальным размером до 70 мкм. Отдельные кристаллы кальцита имеют размер  $n - 10n$  мкм (максимальный размер кристаллов не превышает 20 мкм) (см. рис. 8б). Основные формы кристаллов – ромбоэдры и острейшие ромбоэдры (рис. 8в). Кристаллы кальцита часто идиоморфны, имеют плоские грани и прямые рёбра.

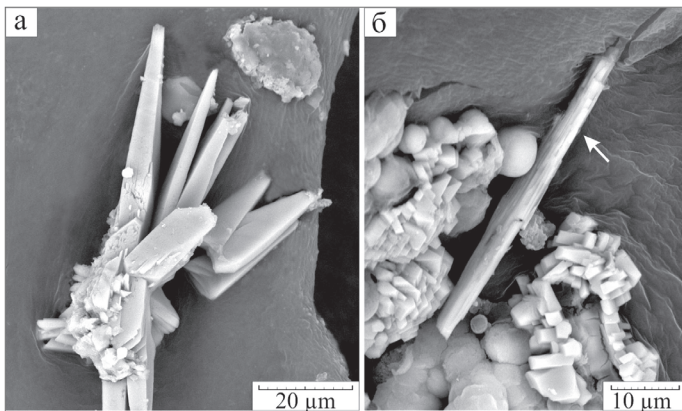


Рис. 6. Морфология гипса из образца Sh-cry-1.

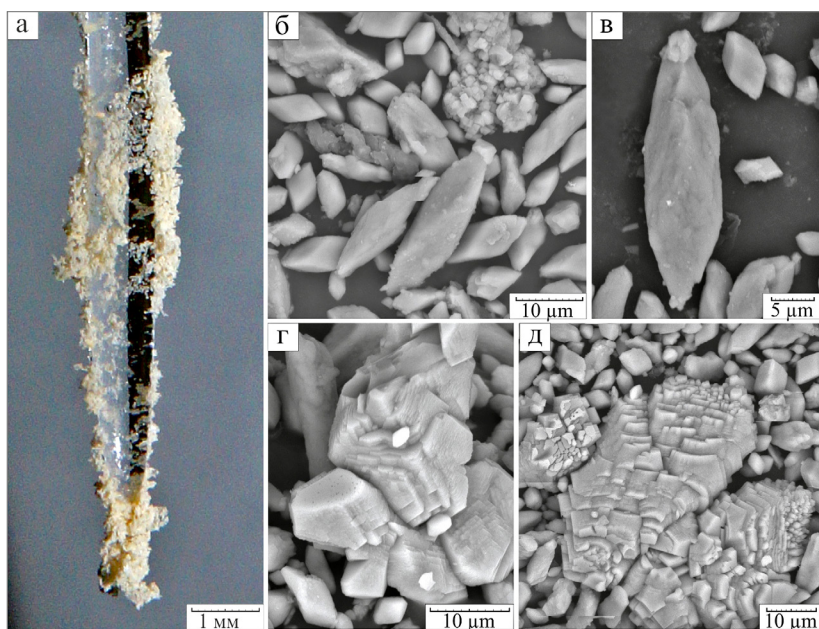


Рис. 7. Новообразованные криогенные отложения у западной стены Главной галереи, образец Sh-cry-2: а) ледяной сталактит, покрытый мучнистыми выделениями – натурная фотография; б, в) преобладающая форма кристаллов кальцита, представляющая собой комбинации острых и острейших ромбоздров; г, д) блочные кристаллы кальцита.

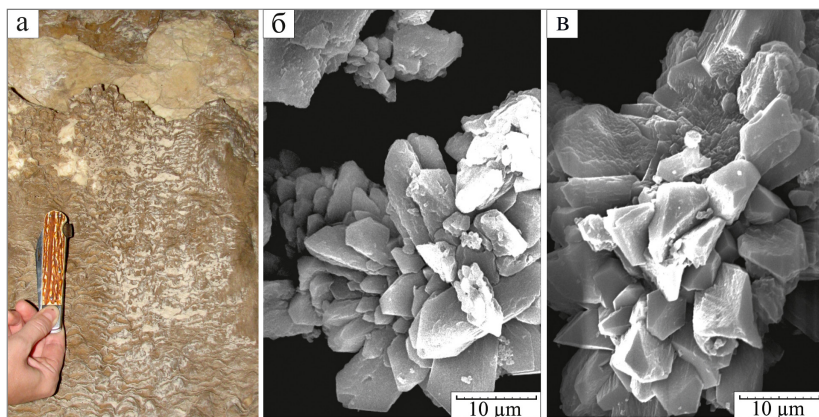


Рис. 8. Криогенные отложения у западной стены Главной галереи, сохранившиеся в летнее время после таяния наледей, образец Ш-17: а) желтоватая минеральная «мука» в ванночках гуров; б, в) изометричные адгезионные агрегаты кальцита.

Следует отметить, что морфология новообразованных (зима 2020 г.) и «старых» (лето 2010 г.) криогенных карбонатов, образованных на одной и той же наледи, имеет общие закономерности – преобладание острого и острейшего ромбоэдров в габитусных формах кристаллов кальцита. Образование адгезионных сростков, видимо, является результатом более поздних изменений, произошедших при периодическом смачивании и высыхании материала уже в условиях положительных температур.

Морфология криогенного кальцита из образца Sh-cry-3 (2020 г.), отобранного с поверхности уплощенного ледяного сталагмита в гроте Портал была представлена зональными агрегатами с плоской компромиссной поверхностью (рис. 9а) с обрастаниями кристаллами второй генерации (рис. 9б), сферолитовыми и гантелевидными индивидами (рис. 9в), призматическими кристаллами с блочным ростом (рис. 9г). В образце обнаружены листовидные выделения аморфного кремнезёма (рис. 9г – стрелка). Высокие содержания углерода в них (до 40 мас. %) позволяют предположить почвенные кремнийорганические соединения в качестве источника Si (рис. 9д). Следует отметить, что аморфный кремнезём довольно широко представлен в криогенных обстановках [10].

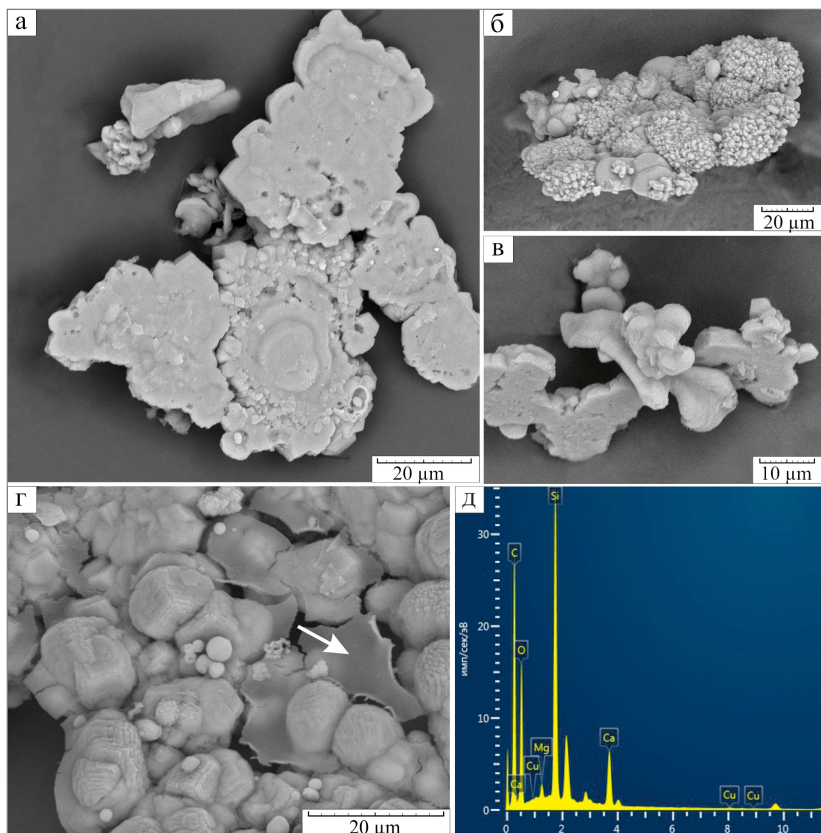


Рис. 9. Новообразованные криогенные отложения в гроте Портал, образец Sh-cry-2: а) агрегаты кальцита с плоской компрессионной поверхностью, б) обрастания кристаллами кальцита второй генерации, в) сферолиты и гантелевидные индивиды кальцита; г) блочные призматические кристаллы кальцита, покрытые выделениями аморфного кремнезёма (стрелка), д) ЭДС-спектр аморфного кремнезёма.

### Заключение

Развитию сезонного оледенения в ближней части пещеры Шульган-Таш способствуют климатические условия (континентальный климат с суровыми зимами) и морфология пещеры (крупный вход и горизонтальные полости, открытые для зимней вентиляции). Образование

наледей происходит в начале зимы и весной за счёт инфильтрационных вод, имеющих эпикарстовое питание и достаточно высокую минерализацию, что создает предпосылки к криогенному минералогенезу. Минералогическое исследование микрозернистых криогенных карбонатов ( $ССС_{\text{fine}}$ ) позволили установить, что помимо доминирующего кальцита в них присутствует метастабильные фазы карбоната кальция (предположительно, икаит), гипс и аморфный кремнезём. Происхождение аморфного кремнезёма вероятно связано с миграцией почвенных кремнийорганических соединений.

*Авторы благодарны И. И. Мусабинову (Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа) и М. В. Тренихину (Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, г. Омск) за аналитические работы.*

### Литература

1. *Алексеев С. В.* Криогенез подземных вод и горных пород (на примере Далдыно-Алакитского района Западной Якутии) / СО РАН НИЦ ОИГГМ. Москва, 2000. 111 с.
2. *Базарова Е. П., Кононов А. М., Гутарева О. С., Нартова Н. В.* Особенности криогенных минеральных образований пещеры Охотничья в Прибайкалье (Иркутская область) // Криосфера Земли. 2014. Т. XVIII. № 3. С. 67-76.
3. *Климчук А. Б.* Эпикарст: гидрогеология, морфогенез и эволюция. Симферополь: Сонат, 2009. 112 с.
4. *Ляхницкий Ю. С.* Многолетние исследования пещеры Шульган-Таш (Каповой) группой ВСЕГЕИ и РГО как основа спасения её палеолитической живописи // Изучение заповедной природы Южного Урала. Уфа: ООО Вили Окслер, 2006. С. 331-82.
5. *Andrejchuk V., Galuskin E.* Cryomineral formations of caves: introduction into problem // Speleology and Karstology. 2008. V. 1. P. 67-80.
6. *Chervyatsova O. Y., Potapov S. S., Trofimova E. V., Musabirov, I. I.* Cryochemical transformation of the ice body, and associated mineral formation, in the Askinskaya Ice Cave (Ural, Russia) // Cave and Karst Science. 2019. № 46 (1). P. 13-24.
7. *Lacelle D., Laurioland B., Clarc I. D.* Formation of seasonal ice bodies and associated cryogenic carbonates in Caverne de l, Ours, Quebec, Canada: Kinetic isotope effects and pseudogenic crystal structures // J. Cave and Karst Studies. 2009. V. 71. № 1. P. 48-62.
8. *Onac B. P., Wynn J. G., Citterio M.* Ikaite in the Scarisoara Ice Cave (Romania): origin and significance // Geophys. Res. Abstr. 2011. V. 13. P. 20-21.
9. *Tollefsen E., Stockmann G., Skelton A., Mörth C. M., Dupraz C., Sturkell E.* Chemical controls on ikaite formation in Tollefsen et al. chemical controls on ikaite formation // Mineralogical Magazine. 2018. Oct. 1. № 82 (5) P. 19-29.



10. *Vogt T.* Cryogenic physico-chemical precipitations: Iron, silica, calcium carbonate // *Permafrost and Periglacial Processes*, 1990. 1 (3-4). P. 283-293.
11. *Žák K., Onac B. P., Perşoiu A.* Cryogenic carbonates in cave environments: A review // *Quaternary International*, 2008. № 187. P. 84-96.
12. *Zhou X., Lu Z., Rickaby R. E., Domack E. W., Wellner J. S., Kennedy H. A.* Ikaite abundance controlled by porewater phosphorus level: Potential links to dust and productivity // *The Journal of Geology*. 2015. May 1. № 123 (3). P. 69-81.

Д. В. Киселева, Е. С. Шагалов, О. Я. Червяцова,  
Т. Г. Окунева, Н. Г. Солошенко, М. В. Стрелецкая

**СТАБИЛЬНЫЕ ИЗОТОПЫ СТРОНЦИЯ  $\delta^{88/86}\text{Sr}$   
В СИСТЕМЕ ВОДА – ПОРОДА ПЕЩЕРЫ ШУЛЬГАН-ТАШ  
(КАПОВА)**

D. V. Kiseleva, E. S. Shagalov, O. Ya. Chervyatsova,  
T. G. Okuneva, N. G. Soloshenko, M. V. Streletskaya

$\delta^{88/86}\text{Sr}$  IN WATER – ROCK SYSTEM  
OF THE SHULGAN-TASH (KAROVA) CAVE

The work is devoted to the study of water-rock interaction using  $\delta^{88/86}\text{Sr}$  stable strontium isotope ratios by the example of the Shulgan-Tash (Капова) karst cave, Republic of Bashkortostan, Russia. The potential of  $\delta^{88/86}\text{Sr}$  to identify relationships in the ancient hydrological system with a complex mixing scheme due to the uptake of strontium from various sources, as well as the mechanisms of strontium isotopic fractionation in the process of dissolution-precipitation of secondary carbonates, is demonstrated. The environmental conditions on the upper floor of the cave associated with the transfer of air, heat and moisture, as well as their proximity to the surface (compared to the lower floor), probably play a key role in the fractionation of stable strontium isotopes in the infiltration water of the upper floor.

**Введение**

В последние годы в изотопной геохимии наблюдается бурный рост исследований нетрадиционных стабильных изотопов, в том числе стронция  $\delta^{88/86}\text{Sr}$ . Масс-зависимое фракционирование стронция стало возможно количественно оценить при развитии масс-спектрометрического инструментария [10, 15], в частности, с появлением мультиколлекторных масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой. С применением метода брекетинга («взятия в вилку», когда измерению каждой пробы предшествует и замыкает измерение изотопного стандартного образца) были получены данные по стабильным изотопам стронция в ряде природных и взятых объектов [20, 26]. Фракционирование стабильных

изотопов стронция было обнаружено в геологических объектах, сформировавшихся в разное время и при различных температурах; продемонстрирован потенциал отношения  $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  как трасера геохимических и гидрологических процессов, таких как почвообразование [12], выветривание [9], проведение палеоокеанографических реконструкций [27, 28] и др. Более того, было показано, что масс-зависимое фракционирование стронция, основанное на кинетическом механизме, сильнее всего проявляется при высоких температурах [10], что позволило использовать тепло- и холодноводные кораллы как палеотермометры для реконструкции температуры воды в палеоокеане. Также следует отметить, что, когда стронций попадает в биологические системы, лёгкие изотопы  $^{86}\text{Sr}$  поглощаются предпочтительней, чем тяжелые  $^{88}\text{Sr}$ , что приводит к уменьшению величины  $\delta^{88/86}\text{Sr}$  вдоль трофической цепочки [14].

Фракционирование стабильных изотопов стронция при осаждении вторичных карбонатов играет важную роль при изучении водных потоков, дренирующих водоносные горизонты преимущественно карбонатного состава, особенно в пресноводных системах. Наша работа посвящена исследованию взаимодействия вода – порода с использованием стабильных изотопных отношений стронция  $\delta^{88/86}\text{Sr}$  на примере карстовой пещеры Шульган-Таш (Капова), республика Башкортостан, Россия.

### Материалы и методы

Карстовая пещера Шульган-Таш (Капова) – широко известный объект карстоведческих и археологических исследований благодаря наскальным рисункам первобытного человека эпохи палеолита, открытым в 1954 г. А. В. Рюминым. Она расположена в одноимённом заповеднике «Шульган-Таш» на территории Бурзянского района республики Башкортостан, Россия. В районе пещеры протекает река Белая, собственно пещера расположена примерно в 150 м выше по течению её правого притока реки Шульган, которая вытекает из пещеры. Пещера представляет собой систему карстовых полостей протяженностью 3050 м, причем 782 м из них – подводные полости, амплитудой 165 м и объемом 180510 м<sup>3</sup>, расположенных на трех гипсометрических уровнях [2, 3, 5]. Пещера заложена в толще пелитоморфных серых известняков верхнего девона и нижнего карбона. Сульфатные породы в блоке карстующихся пород и в области питания подземной гидросистемы не известны [2, 5].

В период полевых работ 2019 г. проведён сбор образцов пород, карбонатных новообразованных агрегатов и подземных вод из различных водоёмов и водотоков в пещере Шульган-Таш, а также в ноябре

2019 г. отобрана усредненная месячная проба атмосферных осадков (табл.). Для сопоставительных целей взята проба воды из реки Белая.

Пробоподготовка и анализ микроэлементного и изотопного состава стронция проведены в блоке чистых помещений с классами чистоты 6 и 7 ИСО (ИГГ УрО РАН, г. Екатеринбург). На всех стадиях анализа использовалась ультрачистая деионизованная вода из установки Arium®pro (Sartorius) (18.2 МОм•см<sup>-1</sup>). Все используемые кислоты дополнительно очищались методом дистилляции при температуре, не доходящей до точки кипения (sub-boiling distillation).

Для изотопного анализа стронций из растворенных проб и воды был хроматографически выделен с использованием смолы Triskem Sr-Spec [21]. Элюирование осуществлялось в соответствии с [25] согласно протоколу, адаптированному из [13].

*Таблица*

**Изотопные отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  и  $\delta^{88/86}\text{Sr}$ , ‰ в исследованных пробах**

№ п/п	Состав пробы	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2SE, abs	$\delta^{88/86}\text{Sr}$
1	Серый известняк	0.70881	0.00002	0.41
2	Белые прожилки в известняке	0.70873	0.00002	0.43
3	Кальцитовые натечные коры	0.71034	0.00006	0.22
4	Кальцитовый мондмилх, зал Хаоса	0.70990	0.00006	0.21
5	Кальцитовый мондмилх, Верхний зал	0.70963	0.00002	0.16
6	Гипсовые коры, зал Вестибюль	0.70976	0.00004	0.69
7	Инфильтрационные воды, зал Хаоса	0.70916	0.00002	0.20
8	Инфильтрационные воды, Верхний зал	0.70906	0.00004	0.70
9	Дальнее озеро	0.70916	0.00004	0.43
10	Карстовый источник Голубое озеро	0.70890	0.00002	0.21
11	р. Шульган	0.70950	0.00004	0.54
12	р. Белая	0.71058	0.00004	0.22
13	Атмосферные осадки, ноябрь 2019 г.	0.70816	0.00002	1.07

Измерения изотопного состава стронция проводили на мультиколлекторном магнито-секторном масс-спектрометре с двойной фокусировкой Neptune Plus (Thermo Fischer) методом брекетинга (SSB) с использованием NIST SRM 987 (карбонат стронция). Рядом исследований [6, 9, 10, 12, 20] было показано, что использование брекетинга позволяет эффективно корректировать эффект масс-дискриминации (mass bias), а вычитание холостой (контрольной) пробы перед каждым измерением позволяет устранять изобарное наложение Кг. При этом полученное отношение рассчитывается по следующей формуле и выражается в промилле (‰):

$$\left( \delta^{88/86}\text{Sr} = \left( \frac{\left( \frac{^{88}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} \right)_{\text{samp}}}{\left( \frac{^{88}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} \right)_{\text{NBS987}}} - 1 \right) \cdot 1000 \right)$$

Для оценки правильности и долговременной воспроизводимости измерительной процедуры использовали стандарт изотопного состава стронция NIST SRM 987:  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.710266 \pm 8$  (1SD, N=23).

### Результаты и обсуждение

Результаты анализа радиогенного  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  и стабильного  $\delta^{88/86}\text{Sr}$  изотопного отношения стронция в исследованных образцах приведены в табл. Диаграмма  $\delta^{88/86}\text{Sr}$  vs  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в исследованных образцах в сопоставлении с литературными данными приведена на рис.

Анализ радиогенных изотопных отношений стронция  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в древней гидрологической системе с довольно сложной схемой смешения, обусловленной поступлением стронция из нескольких источников, приведен в [1]; в настоящей работе подробно остановимся на стабильном отношении  $\delta^{88/86}\text{Sr}$ .

Вмещающие известняки, а также белые прожилки кальцита в известняке имеют близкие значения  $\delta^{88/86}\text{Sr}$  0.41-0.43‰ (как и радиогенного  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ), в целом не характерные для современных карбонатных осадков (~0.2 ‰), а скорее ближе к  $\delta^{88/86}\text{Sr}$ , восстановленному для морской воды верхнего девона/нижнего карбона ~0.38 ‰ [28]. При этом на графике (см. рис.) вмещающие известняки попадают в поле изотопных составов силикатных пород, что может быть обусловлено добавкой терригенной силикатной составляющей с более тяжелым изотопным составом  $\delta^{88/86}\text{Sr}$ . Отметим, что в пещере отлагается большое количество глины, образование которой, вероятно, обусловлено выщелачиванием карбонатных толщ или привносом пелитового материала с близлежащих

среднерифейских толщ (Зигазино-Комаровская свита), расположенных в 15 км к северо-западу от пещеры, имеющих в своем составе пестроокрашенные кварцевые или аркозовые песчаники с прослоями зеленых или сургучно-красных аргиллитов, а также переслоенные аргиллиты и алевролиты с прослоями мелкозернистых кварцевых песчаников. Еще одним источником стронция с тяжелым изотопным составом может быть расположенный в 50 км к северо-востоку крупный дунит-гарцбургит-габбровский комплекс Крака с преимущественно серпентинизированными дунитами и аподунитовыми серпентинитами. Отметим, что стандартный образец серпентинита из Вогез (Коль да Баженьель, Франция) имеет достаточно тяжёлый изотопный состав  $\delta^{88/86}\text{Sr} = 0.54 \pm 0.03 \text{ ‰}$  [17], а, следовательно, серпентиниты массива Крака могут быть крайним членом ряда с тяжелым  $\delta^{88/86}\text{Sr}$ .

Натечные образования пещеры (кальцитовые натечные коры и мондмилх из зала Хаоса и Верхнего Зала) имеют более легкие по сравнению со вмещающими известняками отношения  $\delta^{88/86}\text{Sr}$  (0.16-0.22 ‰), в целом характерные для осадочных карбонатных минералов (рис.). По литературным данным, разброс изотопных отношений  $\delta^{88/86}\text{Sr}$  для натечных образований пещер очень широк – от отрицательных значений -0.2 – -0.14 ‰ (кальцитовые спелеотемы из двух плейстоценовых пещер – Сорек и Кесем в Иудейских горах [12]) до положительных 0.05-0.22 ‰ (осаждающийся кальцит из 5 пещер, расположенных на территории от Южного до Центрального Китая [16]), и практически всегда выявляет изотопное фракционирование стронция между осаждающимся кальцитом и инфильтрационной водой, причем легкие изотопы стронция  $^{86}\text{Sr}$  предпочтительно переходят в кристаллы кальцита, оставляя утяжеленую по  $^{88}\text{Sr}$  воду в растворе [7, 16].

В целом карстовые воды (озера Голубое и Дальнее, капель из зала Хаоса) соответствуют по составу  $\delta^{88/86}\text{Sr}$  в карстовых водах (подземное озеро, подземная река и инфильтрационные воды пещеры Луофанг, Центральный Китай) согласно [16].

Возможными источниками стронция в пещерных водах могут являться вмещающие породы, перекрывающие почвы, атмосферные осадки, а также эоловый перенос песчаных и карбонатных пылевых частиц [16]. Вмещающие известняки (верхний девон/нижний карбон) могут служить источником стронция для воды Дальнего озера, поскольку их изотопный состав  $\delta^{88/86}\text{Sr}$  сходен. Тем не менее, следует отметить, что изотопный состав воды Голубого озера (0.21 ‰) отличается от вмещающих известняков, и близок к составу кальцитовых натечных кор (мраморного оникса), отобранных из Главной галереи, а также вторичных

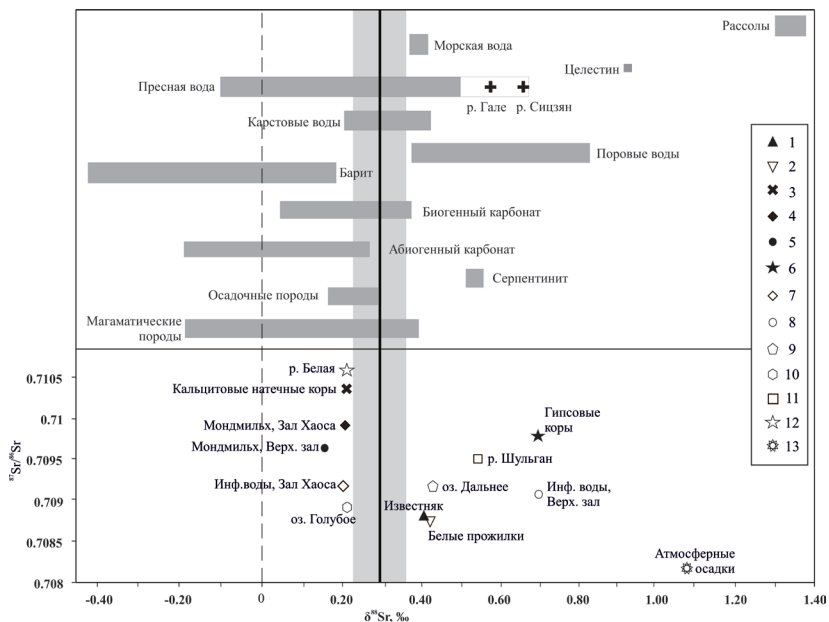


Рис. Соотношение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  и  $\delta^{88/86}\text{Sr}$  в исследованных образцах (условные обозначения соответствуют номерам проб в табл.) в сопоставлении с литературными данными по природным вариациям  $\delta^{88/86}\text{Sr}$  относительно стандартного образца карбоната стронция NIST SRM987 [26]. Сплошная вертикальная линия соответствует мантийному значению  $\delta^{88/86}\text{Sr} = 0.29 \pm 0.07 \text{ ‰}$  (серое поле – погрешность 2SD) [8]. Значения  $\delta^{88/86}\text{Sr}$  для поровых вод из кернов донных отложений Тихого океана приведены согласно [27], а также максимальное значение  $0.82 \text{ ‰}$  в инфильтрате флюидов грязевых вулканов разлома Chu-kou (Тайвань) [7]; максимальные  $\delta^{88/86}\text{Sr}$  для рек  $0.57 \text{ ‰}$  (Гале, Реюньон) [23] и  $0.66 \text{ ‰}$  (Сицзян, Китай) [30]; карстовые воды (подземное озеро, подземная река и инфильтрационные воды пещеры Луюфанг, Центральный Китай) согласно [16]; целестин (пустыня Кара-Кум, Туркменистан) и рассолы (сильноминерализованные попутные пластовые воды нефтеносной формации Баккен, Монтана и Северная Дакота, США) согласно [22].

карбонатов (мондмилха) и инфильтрационной воды из зала Хаоса. При этом мондмилх и капель из зала Хаоса имеют близкие  $\delta^{88/86}\text{Sr}$ , что, вероятно, может быть обусловлено близкими скоростями процессов растворения-осаждения кальцита.

Капель из Верхнего зала имеет очень тяжёлый изотопный состав  $\delta^{88/86}\text{Sr} = 0.7 \text{ ‰}$ . Подобные экстремальные величины  $\delta^{88/86}\text{Sr}$  отмечены

для ряда рек (0.57 ‰, р. Гале, Реюньон [23] и 0.66 ‰, р. Сицзян, Китай [30]), а также максимальное значение 0.82 ‰ было обнаружено в инфильтрате флюидов грязевых вулканов разлома Chu-kou (Тайвань) [7], характеризующемся низким содержанием стронция, высоким содержанием  $\text{CO}_2$  (до 85 %) и сильнощелочной средой.

Механизмы фракционирования стабильных изотопов стронция в континентальных (наземных) обстановках включают инконгруэнтное выветривание силикатов, поглощение растениями, адсорбцию на поверхности твердой фазы, а также осаждение вторичных минералов [9, 7, 12, 16, 23].

В состав перекрывающих пещеру почв могут входить частицы золотой пыли, состоящей из первичных карбонатов (непедогенного происхождения) и силикатных минералов. Частичное растворение этих силикатных материалов может вносить вклад в капель Верхнего зала. Так, исследования некоторых участков рек с преимущественно силикатными обстановками показали, что  $\delta^{88/86}\text{Sr}$  в речной воде выше, чем усредненный состав подстилающих пород на этом участке [16, 23], что обусловлено изотопным фракционированием вследствие процессов инконгруэнтного выветривания силикатных минералов.

Фракционирование стабильных изотопов стронция вследствие поглощения растениями впервые описано в работе [9]. Анализ различных тканей растений показал, что они преимущественно поглощают легкие изотопы стронция и имеют изотопный состав  $\delta^{88/86}\text{Sr}$  примерно на 0.2-0.5 ‰ легче, чем почвы, на которых они произрастают, и, следовательно, также имеют возможность утяжелить  $\delta^{88/86}\text{Sr}$  в почвенных водах [9]. Авторы предположили, что фракционирование стабильных изотопов стронция вследствие поглощения растениями весьма вероятно будет наблюдаться на участках с большой плотностью вегетации, что может быть возможным сценарием для пещерных систем с активным корневым дыханием растений и микробальной деятельностью в перекрывающем почвенном слое, и приводить к проникновению в пещеру почвенных вод с утяжеленным изотопным составом. Более того, такие биологические процессы характеризуются образованием достаточно больших количеств  $\text{CO}_2$ , что приводит к увеличению кислотности почв; при этом чем больше  $\text{CO}_2$  образуется в почве, тем больше его диффундирует вниз, увеличивая, таким образом, содержание углекислого газа в воздухе пещеры, а, следовательно, и парциальное давление  $\text{CO}_2$  в пещерной воде и понижая её pH [16]. По результатам мониторинга в пещере Шульган-Таш (2015-2019 гг.) было установлено, что в режиме летней циркуляции (с нисходящими потоками воздуха, проходящими через трещины в кровле



пещеры и контактирующими с почвенным слоем) концентрация  $\text{CO}_2$  на втором этаже пещеры повышается на 0.2-1.2 %. Изотопный состав углерода «летнего»  $\text{CO}_2$  ( $\text{C-CO}_2$ ) в воздухе пещеры находится в диапазоне  $^{13}\text{C}$  от -19.0 до -21.5 ‰ V-PDB (Ю. В. Дублянский, неопубликованные данные, 2019 г.). Эти значения характерны для  $\text{C-CO}_2$  пещер с биогенным источником газа из почвенного и эпикарстового воздуха [11, 18, 29] или воздуха вадозной зоны [19]. Следует отметить, что рН инфильтрационных вод в пещере Шульган-Таш составляет от 7.53 до 8.42, что соответствует слабощелочной реакции [4], но это может объясняться тем, что при движении инфильтрационных вод в пещеру (медленный процесс, достигающей нескольких месяцев с учетом задержки в эпикарстовой зоне) растворенная в воде уголекислота тратится на растворение известняка, вследствие чего щелочность повышается.

На ведущую роль фракционирования стабильных изотопов стронция при осаждении карбонатов указывали многие исследователи [7, 10, 16, 27]; при этом отмечалось предпочтительное встраивание лёгких изотопов  $^{86}\text{Sr}$  в карбонат, и изотопное утяжеление раствора. Эксперименты показали возможность осаждения карбонатов в лабораторных условиях из высокощелочных флюидов с высокими отношениями  $\delta^{88/86}\text{Sr}$  от 0.6 до 0.99 ‰ [7]. По данным [4], инфильтрационные воды пещеры Шульган-Таш пересыщены и способны к отложению кальцита – пересыщение составляет от 0.3 до 23.7 мг/л  $\text{CaCO}_3$ . Фракционирование стронция может происходить при процессах растворения-осаждения за время диффузии через вмещающие известняки. Такое фракционирование  $\delta^{88/86}\text{Sr}$  было отмечено при перекристаллизации глубоководных карбонатов из экваториальной части Тихого океана, когда вторичный кальцит предпочтительно встраивал лёгкий изотоп  $^{86}\text{Sr}$ , обогащая поровую воду по  $^{88}\text{Sr}$  до 0.7 ‰ [27]. Авторами было показано, что даже небольшого количества стронция в карбонатах (1-6 ‰), фракционирующего при перекристаллизации, достаточно для повышения  $\delta^{88/86}\text{Sr}$  в поровых водах [27].

Изотопное фракционирование стронция в воде вследствие адсорбции на глинистых частицах также нельзя исключать, поскольку, как уже было отмечено выше, вмещающие известняки характеризуются значительной добавкой терригенной силикатной составляющей.

Таким образом, чтобы выявить вклад различных механизмов фракционирования стабильных изотопов стронция в инфильтрационной воде из Верхнего зала, следует провести дополнительные исследования, направленные на выявление источника стронция с экстремально высоким (более 0.7 ‰)  $\delta^{88/86}\text{Sr}$  (возможно, из эоловой пыли, глинистой фракции, выветрелых серпентинитов, почвы). Такие величины практи-

чески не встречаются в природе, хотя в усредненной пробе атмосферных осадков нами получено максимальное значение  $\delta^{88/86}\text{Sr} = 1.07 \text{ ‰}$ . Следует отметить, что даже превосходящие эту величины  $\delta^{88/86}\text{Sr}$  (1.301 - 1.373 ‰) были получены для рассолов (сильноминерализованных попутных пластовых вод нефтеносной формации Баккен, Монтана и Северная Дакота, США) [22].

В любом случае, условия окружающей среды в Верхнем зале, связанные с переносом воздуха, тепла и влаги, а также его близость к поверхности (по сравнению с залом Хаоса), вероятно, играют ключевую роль в процессах фракционирования стабильных изотопов стронция в инфильтрационной воде Верхнего зала. Этот вывод косвенно подтверждается также данными по радиогенным отношениям  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ : изотопное отношение в капели с верхнего этажа (0.70906), пониженное по сравнению с капелью из Зала Хаоса (0.70916), можно объяснить большим влиянием разбавления водой атмосферных осадков, чем на нижних этажах [1].

Отношение  $\delta^{88/86}\text{Sr}$  в воде из реки Белая (0.22 ‰) свидетельствует о том, что источником стронция является преимущественно растворение карбонатных пород [23]. Вода из реки Шульган, напротив, имеет тяжелый изотопный состав  $\delta^{88/86}\text{Sr}$  (0.54 ‰). С большой долей вероятности это можно объяснить изотопным фракционированием вследствие процессов инконгруэнтного выветривания силикатных минералов, когда  $\delta^{88/86}\text{Sr}$  в речной воде выше, чем усредненный состав подстилающих пород на этом участке [16, 23].

Гипсовые коры со стен зала Вестибюль (2 этаж) обладают тяжелым  $\delta^{88/86}\text{Sr}$  (0.69 ‰), в целом нехарактерным для горных пород, но меньшим, чем для целестина из пустыни Кара-Кум (Туркменистан) [22] и близким к инфильтрационной воде из Верхнего зала (0.7 ‰). На данный момент в литературе практически нет данных по изменению  $\delta^{88/86}\text{Sr}$  при образовании сульфатов для сопоставления, поэтому не представляется возможным обсудить вероятный механизм фракционирования стабильных изотопов стронция в гипсе, образованного за счет кристаллизации при испарительном насыщении поровых вод (возможно, с участием окисляющихся включений сульфидов).

### Заключение

В работе приведены первые данные по стабильным изотопам стронция  $\delta^{88/86}\text{Sr}$  в системе вода – порода карстовой пещеры Шульган-Таш (Капова). Показана перспективность использования отношения

$\delta^{88/86}\text{Sr}$  для выявления взаимоотношений в древней гидрологической системе со сложной схемой смешения, обусловленной поступлением стронция из различных источников, а также механизмов изотопного фракционирования стронция при процессах растворения-осаждения вторичных карбонатов. Натечные образования пещеры (кальцитовые натечные коры и мондмилх), карстовые воды нижнего этажа, а также вода из источника-воклюза Голубое озеро и вода из реки Белая обладают близкими  $\delta^{88/86}\text{Sr} \sim 0.2\%$ , что позволяет сгруппировать их в систему вторичного карбонатного осаждения, в то время как вмещающие известняки и вода озера Дальнее характеризуются более тяжелым  $\delta^{88/86}\text{Sr} \sim 0.4\%$ , вероятно отражающим вклад выветривания силикатов. Инфильтрационная вода и гипс с верхнего этажа имеют аномально высокие  $\delta^{88/86}\text{Sr} \sim 0.7\%$ , что свидетельствует о сильном изотопном фракционировании. Условия окружающей среды на верхнем этаже пещеры, связанные с переносом воздуха, тепла и влаги, а также их близость к поверхности (по сравнению с нижним этажом), вероятно, играют ключевую роль в процессах фракционирования стабильных изотопов стронция.

*Работа выполнена в ЦКП УрО РАН «Геоаналитик» при финансовой поддержке РФФИ, грант № 20-09-00194 «Археологический артефакт, природные объекты и изотопный анализ: верификация исторического контекста первобытных культур Евразии».*

## Литература

1. Киселева Д. В., Шагалов Е. С., Червяцова О. Я., Окунева Т. Г., Солющенко Н. Г. Изотопные отношения стронция в системе вода-порода пещеры Шульган-Таш (Капова) // Труды Фермановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2020. № 17. (В печати).
2. Ляхницкий Ю. С. Многолетние исследования пещеры Шульган-Таш (Каповой) группой ВСЕГЕИ и РГО как основа спасения ее палеолитической живописи // Изучение заповедной природы Южного Урала. Уфа: ООО Вилли Окслер, 2006. С. 331-382.
3. Ляхницкий Ю. С., Юшко А. А., Минников О. А. Рисунки и знаки пещеры Шульган-Таш (Каповой). Каталог. Уфа: «Китап», 2013. 288 с.
4. Червяцова О. Я., Пахунов А. С. Нитевидные микрокристаллы кальцита и их роль в формировании спелеотем в различных гипергенных условиях (на примере пещеры Шульган-Таш, Южный Урал) // Спелеология и карстология. 2013. № 11. С. 5-20.
5. Червяцова О. Я., Потапов С. С., Садыков С. А., Дублянский Ю. В., Мусабилов И. И., Демени А. К вопросу о генезисе субаэральных отложений гипса в пещере Шульган-Таш // Известия Уфимского научного центра РАН. 2018. № 1. С. 58-95.

6. *Amsellem E., Moynier F., Day J. M. D., Moreira M., Puchtel I. S., Teng F.-Z.* The stable strontium isotopic composition of ocean island basalts, mid-ocean ridge basalts, and komatiites // *Chemical Geology*. 2018. V. 483. P. 595-602.
7. *Chao H.-C., You C.-F., Liu H.-C. and Chung C.-H.* The origin and migration of mud volcano fluids in Taiwan: evidence from hydrogen, oxygen, and strontium isotopic compositions // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2013. V. 114. P. 29-51.
8. *Charlier B. L. A., Nowell G. M., Parkinson I. J., Kelley S. P., Pearson D. G., Burton K. W.* High temperature strontium stable isotope behaviour in the early solar system and planetary bodies // *Earth. Planet. Sci. Lett.* 2012. V. 329. P. 31-40.
9. *De Souza G. F., Reynolds B. C., Kiczka M., and Bourdon B.* Evidence for mass-dependent isotopic fractionation of strontium in a glaciated granitic watershed // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2010. V. 74(9). P. 2596-2614.
10. *Fietzke J., and Eisenhauer A.* Determination of temperature-dependent stable strontium isotope ( $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) fractionation via bracketing standard MC-ICP-MS // *Geochim. Geophys. Geosyst.* 2006. V. 7(8), Q08009.
11. *Garcia-Anton E., Cuezva S., Fernandez-Cortes A., Benavente D. & Sanchez-Moral S.* Main drivers of diffusive and advective processes of  $\text{CO}_2$ -gas exchange between a shallow vadose zone and the atmosphere // *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2014. V. 21. P. 113-129.
12. *Halicz L., Segal I., Fruchter N., Stein M., Lazar B.* Strontium stable isotopes fractionate in the soil environments? // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2008. V. 272. P. 406-411.
13. *Horwitz E. P., Chiarizia R., Dietz M. L.* A novel strontium-selective extraction chromatographic resin // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 1992. V. 10. P. 313-336.
14. *Knudson K. J., Williams H. M., Buikstra J. E., Tomczak P. D., Gordon G. W., Anbar A. D.* Introducing  $\delta^{88/86}\text{Sr}$  analysis in archaeology: a demonstration of the utility of strontium isotope fractionation in paleodietary studies // *Journal of Archaeological Science*. 2010. V. 37(9). P. 2352-2364.
15. *Krabbenhöft A., Eisenhauer A., Böhm F., Vollstaedt H., Fietzke J., Liebetau V., Augustin N., Peucker-Ehrenbrink B., Müller M.N., Horn C., Hansen B.T., Nolte N., and Wallmann K.* Constraining the marine strontium budget with natural strontium isotope fractionations ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}^*$ ,  $\delta^{88/86}\text{Sr}$ ) of carbonates, hydrothermal solutions and river waters // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2010. V. 74. P. 4097-4109.
16. *Liu H.-Ch., You Ch.-F., Zhou H., Huang K.-F., Chung Ch.-H., Huang W.-J., Tang J.* Effect of calcite precipitation on stable strontium isotopic compositions: Insights from riverine and pool waters in a karst cave // *Chemical Geology*. 2017. V. 456. P. 85-97.
17. *Ma J., Wei G., Liu Y. et al.* Precise measurement of stable ( $\delta^{88/86}\text{Sr}$ ) and radiogenic ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) strontium isotope ratios in geological standard reference materials using MC-ICP-MS // *Chin. Sci. Bull.* 2013. V. 58. P. 3111-3118.
18. *Mandič M., Mihevc A., Leis A., Krajcar Bronić I.* Concentration and stable carbon isotopic composition of  $\text{CO}_2$  in cave air of Postojnska jama, Slovenia // *International Journal of Speleology*. 2013. V. 42(3). P. 279-287.

19. Matthey D. P., Atkinson T. C., Barker J. A., Fisher R., Latin J.-P., Durrell R. & Ainsworth M. Carbon dioxide, ground air and carbon cycling in Gibraltar karst // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2016. V. 184. P. 88-113.
20. Moynier F., Agraniér A., Hezel D. C., and Bouvier A. Sr stable isotope composition of Earth, the Moon, Mars, Vesta and meteorites // *Earth and Planetary Science Letters*. 2010. V. 300(3-4). P. 359-366.
21. Muynck D. D., Huelga-Suarez G., Heghe L. V., Degryse P., Vanhaecke F. Systematic evaluation of a strontium-specific extraction chromatographic resin for obtaining a purified Sr fraction with quantitative recovery from complex and Ca-rich matrices // *J. Anal. At. Spectrom.* 2009. V. 24. P. 1498-1510.
22. Neymark L. A., Premo W. R., Mel'nikov N. N. and Emsbo P. Precise determination of  $\delta^{88}\text{Sr}$  in rocks, minerals, and waters by double-spike TIMS: a powerful tool in the study of geological, hydrological and biological processes // *J. Anal. At. Spectrom.* 2014. V. 29. P. 65-75.
23. Pearce C. R., Parkinson I. J., Gaillardet J., Charlier B. L.A., Mokedem F., Burton K. W. Reassessing the stable ( $\delta^{88/86}\text{Sr}$ ) and radiogenic ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) strontium isotopic composition of marine inputs // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2015. V. 157. P. 125-146.
24. Rüggeberg A., Fietzke J., Liebetrau V., Eisenhauer A., Dullo W.-C., Freiwald A. Stable strontium isotopes ( $\delta^{88/86}\text{Sr}$ ) in cold-water corals – a new proxy for reconstruction of intermediate ocean water temperatures // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2008. V. 269. P. 570-575.
25. Streletskaia M., Zaytseva M., Soloshenko N. Sr and Nd chromatographic separation procedure for precise isotope ratio measurement using TIMS and MC-ICP-MS methods // Abstracts of European winter conference on plasma spectrochemistry (EWPCS-2017). Sankt-Anton am Arlberg, 2017. P. 319.
26. Teng F. Z., Dauphas N., Watkins J. M. Non-traditional Stable Isotopes: Retrospective and Prospective. // *Rev. Mineral. Geochem.* 2017. V. 82. P. 1-26.
27. Voigt J., Hathorne E. C., Frank M., Vollstaedt H., Eisenhauer A. Variability of carbonate diagenesis in equatorial Pacific sediments deduced from radiogenic and stable Sr isotopes // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2015. V. 148. P. 360-377.
28. Vollstaedt H., Eisenhauer A., Wallmann K., Böhm F., Fietzke J., Liebetrau V., Krabbenhöft A., Farkas J., Tomašových A., Raddatz J., Veizer J. The Phanerozoic  $\delta^{88/86}\text{Sr}$  record of seawater: New constraints on past changes in oceanic carbonate fluxes // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2014. V. 128. P. 249-265.
29. Waring C. L., Hankin S. L., Griffith D. W., Kertész M. A., Kobylski V., Wilson N. L., Coleman N. V., Kettlewell G., Zlot R., Bosse M. and Bell G. Seasonal total methane depletion in limestone caves // *Scientific reports*. 2017. V. 7(1). P. 1-12.
30. Wei G., Ma J., Liu Y., Xie L., Lu W., Deng W., Ren Zh., Zeng T., Yang Y. Seasonal changes in the radiogenic and stable strontium isotopic composition of Xi-jiang River water: Implications for chemical weathering // *Chemical Geology*. 2013. V. 343. P. 67-75.

С. С. Потапов, О. Я. Червяцова, Н. В. Паршина, Р. С. Дбар

## **СОВРЕМЕННЫЙ ПРИМЕР ФОСФАТНОГО МЕТАСОМАТОЗА В НОВОАФОНСКОЙ ПЕЩЕРЕ (РЕСПУБЛИКА АБХАЗИЯ)**

S. S. Potapov, O. Ya. Chervyatsova, N. V. Parshina, R. S. Dbar

### **A MODERN EXAMPLE OF PHOSPHATE METASOMATOSIS IN NOVOAFONSKAYA CAVE (REPUBLIC OF ABKHAZIA)**

An example of the biogenic formation of calcium phosphate (amorphous calcium phosphates and apatite) during the interaction of the decomposition products of guano with the surface of a large block of limestone in the Speleologists' Hall of the Novoafonskaya cave is given.

#### **Введение**

Известно, что в пещерах, где обитают летучие мыши или птицы, накапливается гуано, содержащее азот, фосфор, серу и другие биогенные элементы. При взаимодействии гуано и глины образуются фосфатные минералы. Экскременты и моча, содержащие фосфатные соединения, вступают в химическое взаимодействие с глинами и известняками пещеры. При взаимодействии фосфорсодержащих растворов с известняками возникают кальциевые фосфаты, с глинами, богатыми алюминием и железом, – алюмофосфаты и железофосфаты [8, 9]. Наиболее активное фосфатное минералобразование происходит в условиях теплого климата. Фосфаты, связанные с гуано летучих мышей, были описаны нами в пещерах Абрскила [3] и Новоафонская [2] в Абхазии.

Другой механизм формирования фосфатов подразумевает перетложение вещества из костного детрита [4, 6]. Возможен так же комбинированный вариант, реализующийся при форсированном растворении костного детрита под воздействием химически активных продуктов жизнедеятельности рукокрылых [7]. Фосфатные минералы в пещерах могут формироваться и без участия зоогенных отложений – при перетложении из вмещающих пород, примером чему является образование штрэнгита в Новоафонской пещере [3].

## Объект и методы исследований

До обустройства Новоафонской пещеры в качестве экскурсионного объекта в её верхних залах (Спелеологов и Гиви Смыр) обитала крупная колония рукокрылых [5]. В нескольких местах сохранились довольно крупные скопления гуано, с которыми связано формирование фосфатной минерализации. В июне 2019 г. авторы производили минералогическое опробование этого проявления.

Морфология и элементный состав минеральных образцов изучались методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе TESCAN Vega 3 с энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) X-ACT (Oxford Instruments) в Институте проблем сверхпластичности металлов УНЦ РАН, г. Уфа (аналитик И. И. Мусабилов).

Диагностика минеральных новообразований выполнена в Институте минералогии Южно-Уральского ФНЦ минералогии и геоэкологии УрО РАН (г. Миасс) с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-2.0,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение (операторы Е. Д. Зенович, П. В. Хворов).

В результате анализа 8 проб минеральных образцов установлены следующие фосфатные минералы: таранакит  $\text{H}_7\text{K}_2(\text{Al},\text{Fe})_5(\text{PO}_4)_8 \times 20\text{H}_2\text{O}$ , гидроксилapatит  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ , брушит  $\text{Ca}(\text{PO}_3\text{OH}) \times 2\text{H}_2\text{O}$  [3]. Настоящее сообщение посвящено частному случаю, связанному с замещением метаколлоидным фосфатом кальция поверхности глыб известняка.

## Результаты исследований

В зале Спелеологов (или Концерном зале) Новоафонской пещеры обнаружена крупная глыба известняка. Эта глыба сильно корродирована и имеет следы отложений старого гуано и минеральных новообразований (рис. 1а). С этой глыбы отобраны пробы НАП-19-07 и НАП-19-08.

Проба НАП-19-07 (внутренний слой на границе с субстратом известняка) представляет собой корку белого твёрдого окристаллизованного вещества мощностью 1-2 см (рис. 1б).

Проба НАП-19-08 представляет собой гелеобразную, похожую на пластилин, массу коричнево-фиолетового цвета, толщиной до 2-3 см, с полигональными трещинами обезвоживания (см. рис. 1б).

По данным рентгенофазового анализа проба НАП-19-07 сложена апатитом с примесью кварца (рис. 2а).

Рентгенограмма и ЭДС-спектр пробы НАП-19-08 представлен на рис. 2б. Проба НАП-19-08 по данным СЭМ (рис. 1в) и ЭДС (см. рис. 2б) сложена фосфатом кальция с примесью серы. Однако рентгенофазовый

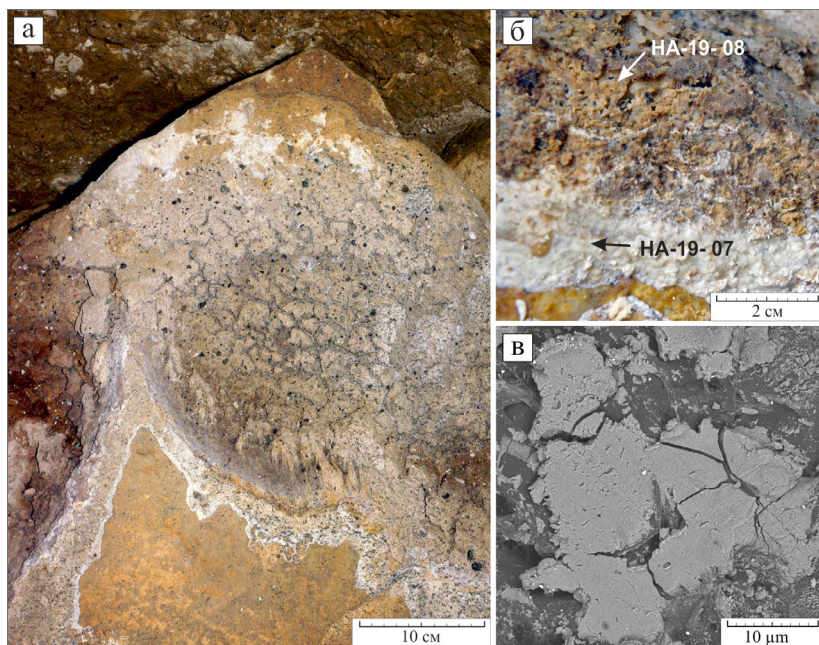


Рис. 1. Пробы НАП-19-07, НАП-19-08: а) общий вид сильно корродированной глыбы известняка, частично замещенной фосфатами; б) детали строения апатитовой метасоматической каймы; в) СЭМ-фото пробы НАП-19-08.

анализ показывает существенное преобладание кварца и небольшое количество плохо окристаллизованного (судя по уширению рефлексов) апатита, на основании чего можно сделать вывод, что вещество пробы представляет собой плохо окристаллованный коллоидный фосфат кальция (amorphous calcium phosphates: АСР), но всё же с проявленной структурой апатита.

### Обсуждение результатов и заключение

Согласно правилу ступеней Оствальда, замещающий минерал обладает меньшей растворимостью по сравнению с минералом, подвергнутым замещению. По справочным данным [1], произведение растворимости для  $\text{CaCO}_3$  составляет  $-\lg(\text{ПР}) = 8.42$ , тогда как для  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  оно составляет  $-\lg(\text{ПР}) = 57.8$ . Это хорошо объясняет направление замещения: кальцит  $\rightarrow$  апатит.



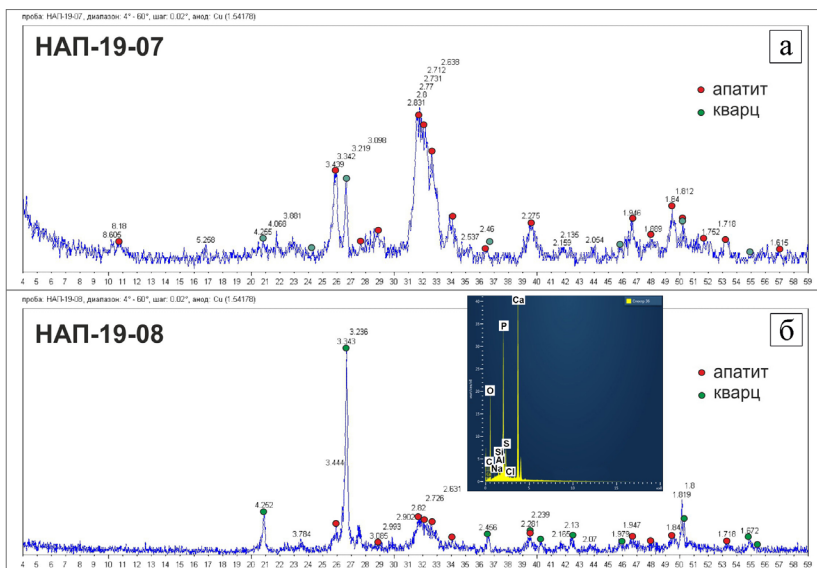


Рис. 2. Рентгенограмма пробы НАП-19-07 (а); рентгенограмма и ЭДС-спектр пробы НАП-19-08 (б).

Наблюдение, сделанное авторами, показало, что замещение известняка происходило через аморфные коллоидные растворы фосфата кальция (АСР) – которые в дальнейшем переходили в окристаллизованные формы апатита. Образование АСР характерно при миграции Р и  $\text{Ca}^{2+}$  в нейтральных и щелочных растворах с  $\text{pH} > 6$  [10], что соответствует условиям большинства пещер.

В fossilized состоянии, схожие по цвету и текстуре метаколлоидные апатитовые коры на обломках известняка описаны в костеносных грунтах пещеры Махневская ледяная [6], а так же они широко распространены в отложениях пещеры Таврида (неопубликованные данные авторов). В обоих случаях, предполагается переотложение ортофосфата в форме коллоидных растворов из костных остатков плейстоценового возраста, при предполагаемом участии органических растворов из гуано и экскрементов. Тем самым, изучение современного фосфатного метасоматоза, выявленного нами в Новоафонской пещере, может быть полезным для реконструкции аналогичных палеоэкологических обстановок.

Авторы благодарны В. В. Мархолия (Унитарное государственное предприятие «Туристический комплекс Новоафонской пещеры имени

Г. Ш. Смыр», г. Новый Афон, Абхазия) за организацию экспедиционных работ, а также И. И. Мусабинову (Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа), П. В. Хворову, Е. Д. Зенович (Институт минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, г. Миасс) за аналитические работы.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ по проекту № 19-55-40005 Абх\_а на тему: «Генетические типы карстогенеза прибрежных карбонатных массивов Абхазии».*

## Литература

1. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1979 С. 92-101.
2. Потапов С. С., Червяцова О. Я., Паршина Н. В., Дбар Р. С. Биогенно обусловленное образование фосфатов в Новоафонской пещере (Республика Абхазия) // XI Всероссийская молодежная научная конференция «Минералы: строение, свойства, методы исследования». 25-28 мая 2020. Екатеринбург: Институт геологии и геохимии УрО РАН, 2020. С. 233-239.
3. Потапов С. С., Червяцова О. Я., Паршина Н. В., Дбар Р. С. О находке редких фосфатов – штрэнгита и таранакита в пещерах Абхазии // Уральский геологический журнал. 2019. № 5 (131). С. 55-62.
4. Силаев В. И., Симакова Ю. С., Паршукова М. Н., Гимранов Д. О. Костеносные элювиальные грунты в Иманайской пещере на Южном Урале. // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти П. Н. Чирвинского. № 21. Пермь, 2018. С. 168-184.
5. Тинтилозов З. К. Новоафонская пещерная система. Тбилиси: Мецниереба, 1983. 140с.
6. Фадеева Т. В., Чайковский И. И., Чиркова Е. П. Минеральные образования на ископаемых зубах дикобраза (пещера Махневская ледяная, Пермский край) // Горное эхо. 2019. Т. 77. № 4. С. 10-14.
7. Червяцова О. Я., Потапов С. С., Киселёва Д. В., Тищенко А. И., Касаткин А. В., Токарев С. В., Амеличев Г. Н., Вахрушев Б. А. Минеральные отложения пещеры Таврида (Предгорный Крым) // Учёные записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского. География. Геология. 2019. Т. 5 (71). № 3. С. 226-255.
8. Шуныков М. В., Кулик Н. А., Козликин М. Б., Сокол Э. В., Мирошниченко Л. В., Ульянов В. А. Фосфатная минерализация плейстоцен-голоценовых отложений восточной галереи Денисовой пещеры // Доклады Академии наук. 2018. Т. 478. № 3. С. 318-322.
9. Audra P., De Waele J., Bentaleb I., Chroňáková A., Křišťufek V., D'Angeli I.M., Carbone C., Madonia G., Vattano M., Scopelliti G., Cailhol D., Vanara N., Temovski M., Bigot J.-Y., Nobécourt J.-C., Galli E., Rull F. and Sanz-Arranz A. Guano-related phosphate-rich minerals in European caves // International Journal of Speleology. 2019. № 48 (1). Tampa, FL. P. 75-105.
10. Li Y, Weng W. In vitro synthesis and characterization of amorphous calcium phosphates with various Ca/P atomic ratios // J. Mater. Sci.: Mater Med. 2007. № 18. P. 2303-2308.

С. С. Потапов, О. Я. Червяцова, Н. В. Паршина, С. А. Садыков,  
М. В. Штенберг, Б. А. Вахрушев, Г. Н. Амеличев, С. В. Токарев,  
Г. В. Самохин

**ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ДАННЫЕ О ФОСФАТАХ И СУЛЬФАТАХ  
ПЕЩЕРЫ ТАВРИДА (ПРЕДГОРНЫЙ КРЫМ)**

S. S. Potapov, O. Ya. Chervyatsova, N. V. Parshina, S. A. Sadykov,  
M. V. Shtenberg, B. A. Vakhrushev, G. N. Amelichev, S. V. Tokarev,  
G. V. Samokhin

**PRELIMINARY DATA ON THE PHOSPHATES AND  
THE SULFATES OF THE TAVRIDA CAVE (PIEDMONT CRIMEA)**

The preliminary data of the study of phosphates and sulfates of the Taurida Cave in the Piedmont Crimea are presented. Methodological and analytical features and capabilities of various methods for studying speleominerals are discussed.

**Введение**

Пещера Таврида была обнаружена при строительстве одноимённой федеральной трассы в Белогорском районе республики Крым в июне 2018 г. Она располагается на 17-м км дороги Симферополь-Керчь, на абсолютной отметке 330 м н.у.м. и представляет собой крупный горизонтальный лабиринт, протяжённость которого на 24.07.2018 г. составляла 1238 м. Пещера представляет собой классический объект крымского гипогенного карста, формировавшегося в палеоартезианских условиях, при восходящем перетоке напорных вод из отложений мазанской свиты в вышележащие эоценовые известняки [1]. Пещера Таврида представляет собой уникальный подземный комплекс, сохранившийся в законсервированном состоянии с конца эоплейстоцена [2]. Пещера является так же уникальным палеозоологическим объектом и одним из древнейших на территории РФ пещерных местонахождений ископаемой фауны, содержащим костные останки раннеплейстоценовых животных возрастом около 1.8-1.5 миллиона лет [12]. Этот биогенный фактор, как мы покажем ниже, имеет существенное значение в формировании фосфатных

минеральных образований, в том числе, исключительно редких, что позволяет рассматривать пещеру Таврида как место образования редких минералов, что ставит объект в исключительное положение и диктует необходимость её сохранения, изучения и популяризации путем создания на её базе учебного, туристического и рекреационного комплекса. Наш коллектив с первых дней открытия пещеры Таврида включился в изучение её минерального мира [3, 9, 10]. Настоящая статья посвящена предварительным результатам минералогических исследований фосфатов и сульфатов карстово-спелеологической системы пещеры Таврида.

### **Объект и методы исследований**

Нами изучены минеральные пробы и образцы, отобранные крымскими коллегами в 2018-2019 гг. в пещере Таврида и в других карстовых объектах района. Для диагностики и изучения минералов использовались рентгенофазовый (РФА), масспектрометрический, инфракрасноспектроскопический (ИКС), сканирующий электронно-микроскопический (СЭМ) и энергодисперсионный (ЭДС) методы.

Рентгенофазовый анализ, изотопные и спектроскопические исследования проведены в Институте минералогии Южно-Уральского ФНИЦ минералогии и геоэкологии УрО РАН г. Миасс).

Диагностика минеральных новообразований выполнена с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-2.0,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение (операторы П. В. Хворов, Е. Д. Зенович). Дешифрирование рентгенограмм выполнено Н. В. Паршиной и С. С. Потаповым с использованием базы порошковых рентгеновских данных (JCPDS, Pennsylvania, USA) и электронной базы данных «Минкрисст».

Определения изотопного состава серы и кислорода в сульфатах (преимущественно в гипсе) проведены на масс-спектрометре DeltaPlus Advantage производства фирмы Thermo Finnigan, сопряженном с элементным анализатором EA Flash 1112 и высокотемпературным конвектором EA/ТС интерфейсом ConFlo III (аналитик С. А. Садыков).

Инфракрасные спектры пропускания образцов были зарегистрированы на ИК Фурье спектрометре Nicolet 6700 Thermo Scientific в диапазоне  $400\text{-}4000\text{ см}^{-1}$ , разрешение  $4\text{ см}^{-1}$ , 32 скана (аналитик М. В. Штенберг). Использовалась стандартная методика прессования небольшой навески вещества (2 мг) в таблетки из KBr (530 мг). Для обработки и идентификации спектров использовалось программное обеспечение OMNIC v. 6.2 с библиотекой спектров HR Inorganics (Nicolet Instrument Corporation).

Морфология и элементный состав минеральных образцов изучался методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе TESCAN Vega 3 с энергодисперсионным спектрометром X-АСТ (Oxford Instruments) в Институте проблем сверхпластичности металлов Уфимского научного центра (аналитик И. И. Мусабинов).

### Результаты исследований

*Рентгенофазовый анализ.* Предварительные исследования пока не выявили широкого минерального разнообразия в пещере Таврида (хотя для этого есть высокие перспективы при более детальном исследовании), но позволили установить весьма редкие минеральные виды класса фосфатов. В пещере широко развиты минералы класса фосфатов, что объясняется обилием костных остатков широкого видового разнообразия млекопитающих, а также летучих мышей и их гуано [12]. Установлены следующие минералы класса фосфатов: апатит  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3$ , гидроксилapatит  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ , карбонат-гидроксилapatит  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2(\text{CO}_3)(\text{OH})$ , гоэцит  $\text{SrAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ , монтгомериит  $\text{Ca}_4\text{MgAl}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Требуется доизучение проб с фосфатными минералами для достоверного подтверждения диагностики и вероятного обнаружения новых для объекта минералов.

Из минералов класса сульфатов установлен гипс и натрозорит. Последний минерал встречен в Цветочной пещере. Требуются дополнительные натурные и лабораторные исследования с целью установления его генетической природы.

*Масспектрометрический анализ.* Изучение минералогии карстовых объектов требует решения генетических задач как в части минерало- и кристаллогенеза, так и в части спелеогенеза. Частично эти задачи можно решить с применением методов изотопной геохимии [4-8, 11].

Для определения изотопного состава серы ( $\delta^{34}\text{S}$  ‰) и кислорода ( $\delta^{18}\text{O}$ ) было отобрано 5 проб, предварительно диагностированных методом РФА как сульфат кальция – гипс. Полученные нами изотопные данные ( $\delta^{34}\text{S}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  ‰) в образцах гипса пещеры Таврида представлены в табл. 1.

Как видно, разброс изотопных отношений  $\delta^{34}\text{S}$  ‰, CDT в гипсе не широк от +7.44 до +10.38. В пробе Тавг-19 гипс присутствует, но получить данные изотопного состава серы в нём не удалось ввиду малого содержания гипса в пробе. Как видно на фотографии (рис. 1), основную массу пробы составляют крупные кристаллы кальцита, поэтому получен изотопный состав углерода ( $\delta^{13}\text{C}$ ) в кальците, составляющий +2.96 ‰, PDB.

Таблица 1

**Изотопный состав серы гипса (класс сульфатов),  
углерода кальцита (класс карбонатов)  
и кислорода минералов пещеры Таврида**

№ п/п	№ пробы	Год отбора	Пещера (или место отбора)	Описание, минеральный состав	Сера, $\delta^{34}\text{S}$ ‰, CDT	Кислород $\delta^{18}\text{O}$ ‰, VSMOW
1	Tavr-09	2018	Таврида	Гипс	<b>+8.25</b>	<b>+7.22</b>
2	Tavr-10	2018	Таврида	Гипс	<b>+7.44</b>	<b>+4.15</b>
3	Tavr-14	2018	Таврида	Гипс	<b>+8.63</b>	<b>+7.11</b>
4	Tavr-15	2018	Таврида	Гипс	<b>+10.38</b>	<b>+6.31</b>
5	Tavr-19	2018	Таврида	Гипс	$\delta^{13}\text{C} =$ <b>+2.96 ‰, PDB</b>	<b>+21.30</b>

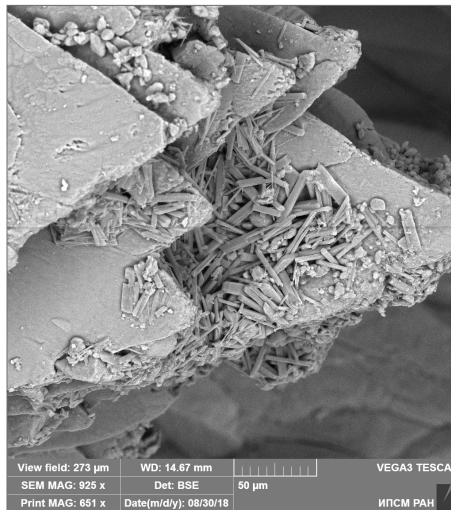


Рис. 1. СЭМ-фото пробы Tavr-19. Мелкие соломовидные кристаллы гипса на плоских гранях крупных кристаллов кальцита.

Изотопный состав кислорода ( $\delta^{18}\text{O}$ ) в гипсе варьирует незначительно в пределах от +4.15 до +7.22 ‰, VSMOW. Тогда как в кальците он составляет +21.30 ‰, VSMOW, что может свидетельствовать о разной генетической природе гипса и кальцита, или о разном фракционировании

ровании кислорода при кристаллизации минералов разных классов химических соединений.

На рис. 2 показаны данные изотопного состава серы ряда геологических объектов и сульфатных минералов пещер сернокислотного спелеогенеза в различных районах мира, составленные нами. Поскольку изотопный состав серы пещер сернокислотного спелеогенеза находится в отрицательной области, а таковые данные по изотопии серы в гипсе пещеры Таврида имеют положительные значения, то можно однозначно говорить, что генетически гипс пещеры Таврида не имеет отношения к процессу сернокислотного спелеогенеза и не является его продуктом. Предварительно можно предположить переотложение в пещере первичного эвапоритового гипса, либо образование гипса при окислении сульфидов карстующихся пород. К сожалению, на текущий момент ни одна из этих гипотез не имеет фактологических подтверждений.

*Инфракрасная спектроскопия.* Для структурных исследований методом ИК спектроскопии подготовлены четыре пробы фосфатных минералов (табл. 2). Использование Рамановской спектроскопии (или

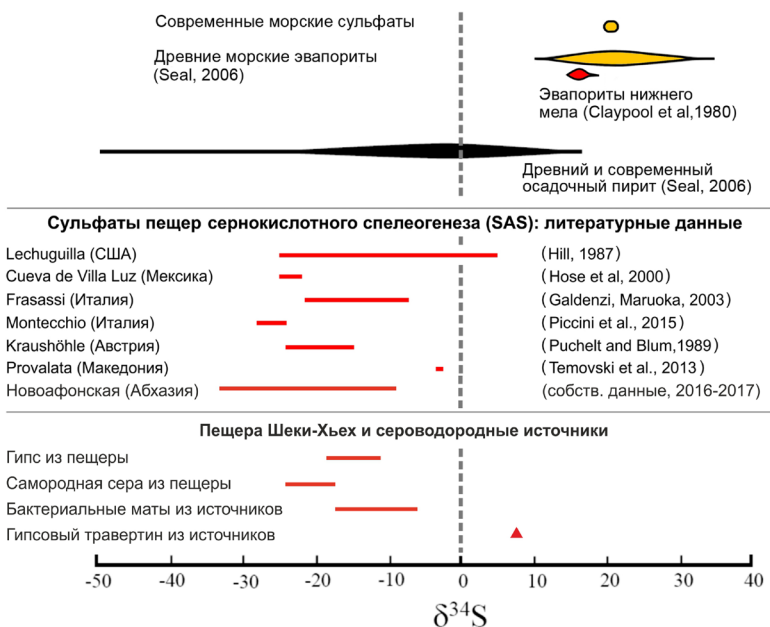


Рис. 2. Изотопный состав серы ряда геологических объектов и пещер сернокислотного спелеогенеза различных районов мира.

**Реестр проб минеральных образований (фосфатов)  
из пещеры Таврида (Предгорный Крым)  
для получения инфракрасных спектров (ИКС)**

№ п/п	№ пробы	Год отбора	Место отбора	Предполагаемый минеральный состав
1	nt-1	2018	Пещера Таврида	Фосфаты
2	nt-2	-	-	-
3	nt-3	-	-	-
4	nt-4	-	-	-

спектроскопии комбинационного рассеяния) показалось нецелесообразным на примере проб минералов пещеры, поскольку они дают сильную люминесценцию (наведённое свечение), что не позволит получить надёжный диагностический КР спектр.

На рис. 3 представлены ИК спектры пропускания проб nt-1, nt-2 в сравнении с эталонным спектром иллита. Видно, что спектры имеют идентичные полосы поглощения в области основных колебаний. Форма и положение полос в области  $2000-4000\text{ см}^{-1}$  указывает на многообразие структурных позиций молекулярной воды и гидроксильных групп.

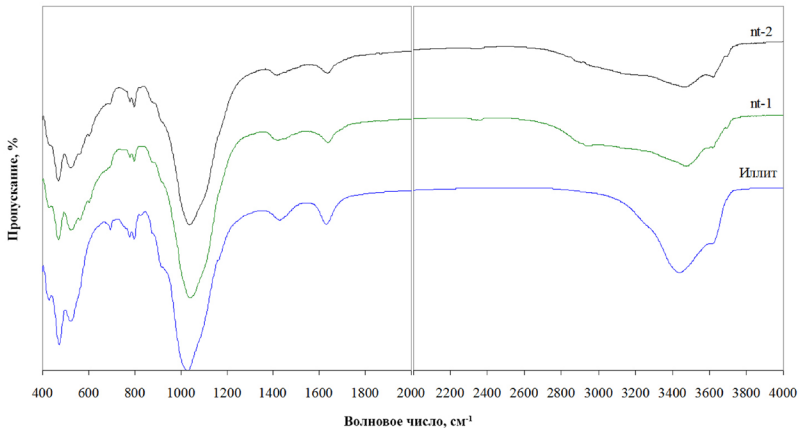


Рис. 3. Инфракрасные спектры пропускания проб nt-1, nt-2 и эталонного иллита.



Рентгенографически в пробе nt-1 установлены минералы: кварц, гоэцит, апатит, монтгомериит, мусковит. В образце nt-2 присутствует тот же набор минеральных видов, что и в предыдущей пробе. ИК спектры обеих проб идентичны и соответствуют такому для минерала иллита – тонкокristаллической разновидности мусковита. Видимо, из-за малого содержания в пробе редких фосфатных минералов, их присутствие на ИК спектрах не проявилось.

На рисунке 4 показаны инфракрасные спектры пропускания проб nt-3, nt-4 и эталонного спектра апатита. Наблюдается явное соответствие полос поглощения. Необходимо отметить, что в спектрах проб присутствуют полосы в области  $1420-1470\text{ см}^{-1}$ , а также небольшая полоса  $870\text{ см}^{-1}$ . Соответственно эти полосы связаны с валентными и деформационными колебаниями связей  $\text{CO}_3^{2-}$ . Небольшая узкая полоса с максимумом  $3570\text{ см}^{-1}$  относится к колебаниям гидроксильных групп. Соответственно ИК спектроскопия уточняет видовое название минерала до карбонат-гидроксил-апатита.

На основании расшифровки рентгенограммы в пробе nt-3 диагностируются апатит, как основной минерал, и кварц, как примесный минерал. По данным РФА в пробе nt-4 диагностируются, как и в прежней пробе, апатит, как основной минерал, и кварц, как примесный минерал. На ИК спектрах обеих проб фиксируется лишь главный минерал – апатит. Как и в прежней серии проб, мы видим, что ИК спектроскопия

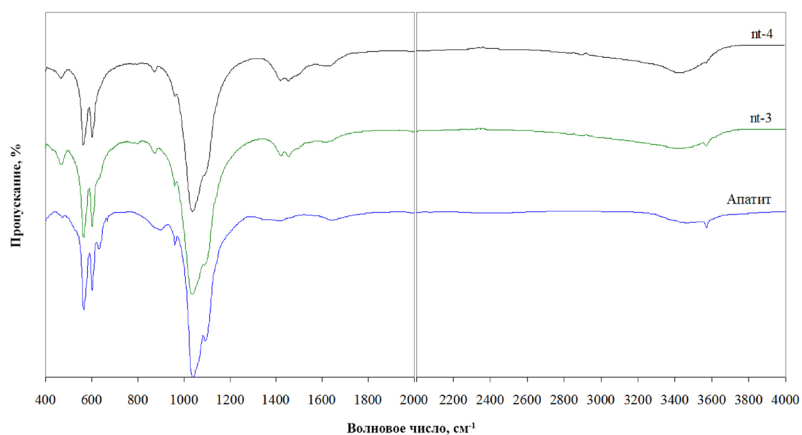


Рис. 4. Инфракрасные спектры пропускания проб nt-3, nt-4 и эталонного апатита.

надежно диагностирует лишь главные составляющие компоненты минеральных проб, но уточняет состав этого главного минерала.

Таким образом, использование метода ИК-Фурье спектроскопии для анализа и диагностики минерального состава полиминеральных проб и образцов малоперспективно. Для мономинеральных же образцов ИК спектроскопия вполне надежный инструмент для уточнения структурных компонентов сложных по составу минералов. В части анализа проб nt-3 и nt-4, ИК спектроскопия позволила уточнить их диагностику и с достоверностью утверждать, что главным компонентом этих проб является не просто апатит, а гидроксилapatит и карбонат-гидроксилapatит.

### Заключение

В результате проведённых исследований уточнены особенности и целесообразность применения тех или иных методов минералогического анализа. В частности, отмечена невысокая перспективность применения ИК Фурье спектроскопии для анализа полиминеральных проб. Вместе с тем, этот метод надёжен при работе с мономинеральными образцами и позволяет уточнить компонентный состав минеральных видов и структурную позицию слагающих их компонентов. Иными словами, сделан вывод, что для мономинеральных образцов ИК спектроскопия является вполне надежным инструментом для уточнения структурных компонентов сложных по составу минералов.

На текущий момент отмечена неэффективность применения имеющейся аппаратной базы Рамановской спектроскопии или спектроскопии комбинационного рассеяния ввиду сильного люминесцентного фона, не позволяющего получить достоверный диагностический КР спектр.

В фактологической части установлено широкое развитие в пещере Таврида минералов класса фосфатов: апатита, гидроксилapatита, карбонат-гидроксилapatита, гоацита, монтгомериита, зоацита. Последние три минерала довольно редки, имеют сложный катионный состав, включающий, соответственно: стронций и алюминий; кальций, магний и алюминий; кальций, марганец и железо. Требуется доизучение образцов этих минералов для достоверного подтверждения диагностики, или, иными словами, верификации предварительно полученных данных.

Установлено, что изотопный состав серы ( $\delta^{34}\text{S}$ ) гипса пещеры Таврида имеет положительные значения в пределах от +7.44 до +10.38 ‰, CDT. Это однозначно свидетельствует, что генетически гипс пещеры Таврида не имеет отношения к процессу сернокислотного спелеогенеза и не является его продуктом. Предварительно можно предпо-

ложить переотложение в пещере первичного эвапоритового гипса, либо образование гипса при окислении сульфидов карстующихся пород.

Таким образом, пещера Таврида является резерватом редких минеральных видов, что является основанием для создания на базе пещеры комплексного центра сохранения, изучения и популяризации данных о хрупком минеральном царстве подземного мира.

*Авторы благодарны И. И. Мусабирову (Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа), П. В. Хворову, Е. Д. Зенович (Институт минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, г. Миасс) за аналитические работы.*

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований № 19-05-00982 «Пещера Таврида как депозитарий научной информации о генезисе и эволюции карста и основа для палеогеографических реконструкций и оценки карстоопасности в Крымском регионе».*

## Литература

1. Амеличев Г. Н., Токарев С. В., Самохин Г. В., Вахрушев Б. А. Карстолого-спелеологические материалы первичного обследования пещеры Таврида (Предгорный Крым) // Изучение и использование естественных и искусственных подземных пространств и закарстованных территорий. Материалы Всероссийской научно-практической конференции «II Крымские Карстологические Чтения». Симферополь, 2018. С. 191-196.

2. Амеличев Г. Н. Оценка ресурсного потенциала пещеры Таврида (Предгорный Крым) // Геополитика и экогеодинамика регионов. 2019. Т. 5 (15). Вып. 2. С. 196-213.

3. Потапов С. С., Червяцова О. Я., Паршина Н. В., Дбар Р. С., Касаткин А. В., Токарев С. В., Киселёва Д. В. Минералогия фосфатов в пещерах Абхазии и Крыма // Двадцатые всероссийские научные чтения памяти ильменского минералога В. О. Полякова. Миасс: ИМин УрО РАН, 2019. С. 56-68.

4. Потапов С. С., Киселева Д. В., Червяцова О. Я., Паршина Н. В., Червяковская М. В., Карпова С. В., Чередниченко Н. В., Дбар Р. С. Изотопно-геохимические особенности карбонатов и термальных вод месторождения Кындыг (Республика Абхазия) // Литосфера. 2020. Т. 20. № 2. С. 280-298. DOI: 10.24930/1681-9004-2020-20-2-280-298.

5. Садыков С. А., Потапов С. С. Изотопный состав углерода в карбонатных спелеотемах // Литосфера. 2011. № 5. С. 102-110.

6. Садыков С. А., Потапов С. С., Червяцова О. Я., Дбар Р. С. Изотопно-геохимические признаки проявления сернокислотного спелеогенеза в Новоафонской пещере (Республика Абхазия, Западный Кавказ) // Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения-2018). Материалы минералогического семинара с международным участием. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2018. С. 60-61.

7. Садыков С. А., Потапов С. С., Червяцова О. Я., Дбар Р. С. Минералогические и изотопно-геохимические критерии сернокислотного спелеогенеза в пещерах Новоафонская и Шеки-Хьех на Кавказе // Металлогения древних и современных океанов. Миасс: ИМин ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, 2020. С. 236-240.

8. Фор Г. Основы изотопной геологии М.: Мир, 1989. С. 590.

9. Червяцова О. Я., Потапов С. С., Киселёва Д. В., Тищенко А. И., Токарев С. В., Самохин Г. В. Предварительные результаты изучения минеральных отложений пещеры Таврида (Предгорный Крым) // «Минералогические музеи – 2019. Минералогия вчера, сегодня, завтра». Научная конференция, посвященная 200-летию кафедры минералогии Санкт-Петербургского государственного университета. 17-19 сентября 2019 г. СПб: СПбГУ, 2019. С. 186-188.

10. Червяцова О. Я., Потапов С. С., Киселёва Д. В., Тищенко А. И., Касаткин А. В., Токарев С. В., Амеличев Г. Н., Вахрушев Б. А. Минеральные отложения пещеры Таврида (Предгорный Крым) // Учёные записки Крымского федерального университета имени В.И. Вернадского. География. Геология. 2019. Т. 5 (71). № 3. С. 226-255.

11. Eckardt F. The origin of sulphates: an example of sulphur isotopic applications // Progress in Physical Geography. 2001. V. 25. №. 4. P. 512-519.

12. Lopatin A. V., Vislobokova I. A., Lavrov A. V., Startsev D. B., Gimranov D. O., Zelenkov N. V., Maschenko E. N., Sotnikova M. V., Tarasenko K. K., Titov V. V. The Taurida Cave, a new locality of Early Pleistocene vertebrates in Crimea // Doklady Biological Sciences. 2019. V. 485. P. 40-43.

Ю. В. Ерохин, А. В. Захаров, Л. В. Леонова

**МИНЕРАЛОГИЯ МОНТИЧЕЛЛИТ-  
АКЕРМАНИТОВЫХ ШЛАКОВ  
АЛАПАЕВСКОГО МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ЗАВОДА**

Yu. V. Erokhin, A. V. Zakharov, L. V. Leonova

**MINERALOGY OF MONTICELLITE-AKERMANITE SLAGS  
OF THE ALAPAEVSKY METALLURGICAL PLANT**

For the first time, the mineralogy of monticellite-akermanite slags of the Alapaevsky Metallurgical Plant was studied in detail. It was established that they are mainly composed of a monticellite-akermanite aggregate with an insignificant content of glass, merwinite, spinel, olivine, perovskite, alabandite and metal (cast iron). These slags are products of iron smelting for the production of low-alloy wear-resistant cast iron. The formation temperature of these slags is determined by a geothermometer in the gelenite-akermanite system and is 1410-1390 °C.

Алапаевский металлургический завод является одним из старейших предприятий Среднего Урала. В 1696 г. в районе деревни Алапаиха, основанной в 1639 г. на одноименной реке вблизи места её впадения в реку Нейва, были найдены богатые железные руды. И уже в 1702 г. по указу царя Петра I на берегу реки Алапаиха началось строительство казенного железоделательного завода, который в 1704 г. выдал свою первую продукцию. К сожалению, местная руда оказалась кремнеземистой из-за чего железо получалось хрупким, поэтому завод работал плохо, за сутки выплавляя не более 1.5 тонны чугуна. В 1718 г. завод сгорел, но быстро был восстановлен. Несколько раз в результате половодья сносило плотину на р. Алапаиха и завод вынужденно простаивал. В 1723 г. на предприятие приехал новый начальник Уральских казенных заводов Вильгельм де Генин и с помощью привезенных мастеров перестроил домну, увеличив её производительность. Попутно рядом с заводом были найдены железные руды без примеси кремнезема, и работа пошла в гору. Уже в 1725 г. завод производил 820 тонн чугуна и 167 тонн железа в год, т.е. примерно в два раза нарастив выдачу продукции. При

этом заводской пруд на р. Алапаиха был мелким и завод полноценно работал только в весенний период, поэтому начальство решило перенести часть работ на подсобные предприятия. Так, в 1726 г. был построен Синячихинский завод, в 1735 г. – Сусанский (Нейво-Шайтанский) завод, в 1753 г. – Верхнесусанский завод, в 1769 г. – Верхнесинячихинский завод, в 1773 г. – Режевской завод и в 1779 г. – Верхнеалапаевский завод. Все эти предприятия занимались переработкой чугуна с Алапаевского завода и некоторые из них (Верхнесинячихинский и Режевской заводы) существуют до сих пор. В это же время на заводе были построены две домны для выплавки меди из местных руд, её плавил в течение 1740-1801 гг., видимо до истощения местного медного рудника. В 1757 г. Алапаевский завод из казны передается в частные руки секунд-майору лейб-гвардии А. Г. Гурьеву, который в 1766 г. продает его купцу Савве Яковлеву, а после его смерти завод достаётся в 1784 г. его сыну Сергею Саввичу Яковлеву [3, 10].

В 1825 г. завод был перенесен на 1 км южнее на более полноводную реку Нейва и более просторную площадку. Попутно были закрыты все вспомогательные предприятия, кроме Верхнесинячихинского (он был законсервирован на 24 года) и Режевского заводов. Алапаевский завод активно развивался весь XIX в., превратившись в металлургического гиганта, и хорошо работал вплоть до революционных волнений 1905 г., когда в период 1905-1907 гг. предприятие понесло крупные убытки. Для спасения ситуации в 1907 г. было создано «Товарищество Алапаевских горных заводов наследников С.С. Яковлева», но убытки продолжали расти вплоть до 1917 г. После Октябрьской революции завод был национализирован и в годы Гражданской войны работал с перебоями. На нормальный график производительности он вышел только в 1925 г. В годы Великой отечественной войны Алапаевский завод был модернизирован за счет эвакуированных заводов с запада страны. В послевоенный период предприятие активно работало и в основном занималось выплавкой чугуна и ферромарганца. С развалом СССР завод стал приходить в упадок, со временем предприятие уменьшило производство чугуна и всё больше занималось ферросплавами (в основном ферромарганцем). В 1999 г. завод был преобразован в «Алапаевскую ферросплавную компанию», но с каждым годом выплавка ферромарганца уменьшалась, т.к. основные поставщики марганцевой руды находились на уже независимой Украине. С 2004 г. завод восстановил производство чугуна, как основную продукцию, но вошел в бесконечную череду банкротств. К сожалению, в 2018 г. Алапаевский металлургический завод окончательно прекратил работу и сейчас происходит разборка строений [10].



Рис. 1. Шлаковые отвалы в окрестностях г. Алапаевск; а) карта города (сделана с использованием сервиса Яндекс.Карты) с точкой отбора шлаков (место указано белым ромбом) и расположением металлургического завода (место указано белым квадратом), б) фото самого шлакового отвала на берегу р. Алапаиха.

Удивительно, но за более чем 300-летнюю историю завода никаких детальных исследований по вещественному составу шлаков так и не проводилось.

Шлаки Алапаевского завода являются основным техногенным мусором в окрестностях города, практически вся западная, восточная, а также центральная часть города занята отвальными массами предприятия. Кроме того, шлаками завода отсыпаны почти все дороги в районе самого г. Алапаевска, а также всех окружающих деревень и садовых территорий. Отбор проб осуществлен из отвала на правом берегу р. Алапаиха с западной окраины города (привязка с GPS-навигатора – N 57°85'99.3", E 061°66'70.6"), куда идет узкоколейка со стороны металлургического завода, т.е. здесь отваливали шлаки современного производства (рис. 1). Площадь отвала составляет около 2 км<sup>2</sup>, высота достигает 30 м. На данный момент отвал охраняется и потихоньку разбирается с применением техники. Нами были собраны образцы шлака темно-серого цвета, тонко-мелкозернистые, с содержанием пор до 25 % и редкими шариками белого металла. Эти шлаки и были нами изучены на предмет минерального состава.

В результате исследований оказалось, что отобранные нами шлаки сложены преимущественно монтичеллит-акерманитовым агрегатом с незначительным содержанием стекла, мервинита, шпинели, оливина, перовскита, алабандина и металла (чугуна).

**Акерманит** ( $\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7]$ ) является главным породообразующим минералом шлака, и его содержание достигает 55 об. % породы (см. рис. 1, 2). Он слагает сплошной агрегат короткопризматических

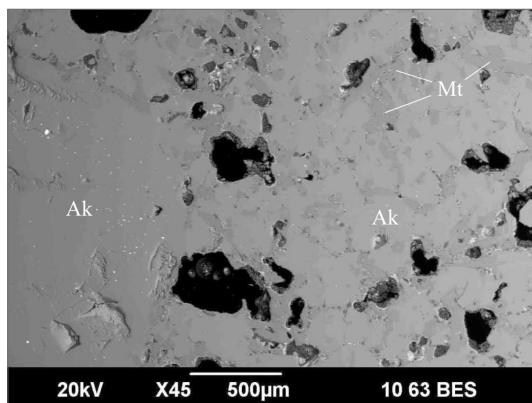


Рис. 2. Общий вид шлака Алапаевского завода; акерманит (Ak), монтичеллит (Mt), черные пятна это поры в породе. BSE-изображение, СЭМ JSM-6390LV.

индивидов, с размером отдельных зерен до 150-200 мкм. Минерал имеет устойчивый химический состав и вполне уверенно определяется как глиноземистый акерманит (табл. 1). Из примесей устанавливаются  $Al_2O_3$  (в пределах 10-13 мас. %),  $TiO_2$  (до 0.3 мас. %),  $MnO$  (до 0.2 мас. %) и  $K_2O$  (до 0.2 мас. %). Интересно, что минерал абсолютно не содержит железа, хотя природные соединения всегда железистые. В природе акерманит встречается в высокотемпературных известковистых скарнах [13], пирометаморфических комплексах [12] и в тугоплавких включениях углеродистых хондритов [8]. При этом акерманит является важным минералом доменных шлаков различного производства [2 и др.].

**Монтичеллит** ( $CaMg[SiO_4]$ ) является второстепенным породообразующим минералом шлака, и его содержание достигает 25 об. % породы (см. рис. 1, 2). Он слагает ромбовидные кристаллы и их агрегаты, с размером наиболее крупных индивидов до 150 мкм. Скопления минерала тяготеют к интерстициям агрегата акерманита и ассоциируют с оливином, шпинелью и перовскитом. Минерал имеет устойчивый химический состав и уверенно определяется как марганецсодержащий монтичеллит (табл. 2). Из примесей устанавливаются  $MnO$  (до 1,4 мас. %),  $TiO_2$  (до 0.4 мас. %) и  $FeO$  (до 0.2 мас. %). Интересно, что в центральной части кристаллов минерала иногда отмечаются индивиды алюмоакерманита. Монтичеллит в природе достаточно распространенный минерал, он встречается в метаморфических породах, скарнах, щелочных изверженных породах, а также в пирометаморфических формациях и



Химический состав акерманита из шлака Алапаевского завода, в мас. %

№	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO	CaO	K <sub>2</sub> O	Сумма
1	37.68	-	12.79	9.22	-	40.30	-	100
2	37.32	0.30	12.92	8.96	0.17	40.33	-	100
3	38.81	-	10.14	10.21	0.22	40.62	-	100
4	38.16	-	11.23	9.85	0.18	40.44	0.13	100
5	38.15	0.26	11.97	9.01	-	40.42	0.19	100
кристаллохимический пересчет на 5 катионов								
1	$\text{Ca}_{1,97}(\text{Mg}_{0,63}\text{Al}_{0,40}\text{Ti}_{1,03})_{1,72}[(\text{Si}_{1,72}\text{Al}_{0,28}\text{O}_2)_{0,7}]$							
2	$(\text{Ca}_{1,97}\text{Mn}_{0,01})_{1,98}(\text{Mg}_{0,61}\text{Al}_{0,40}\text{Ti}_{0,01})_{1,02}[(\text{Si}_{1,70}\text{Al}_{0,30}\text{O}_2)_{0,7}]$							
3	$(\text{Ca}_{1,98}\text{Mn}_{0,01})_{1,99}(\text{Mg}_{0,69}\text{Al}_{0,32})_{1,01}[(\text{Si}_{1,77}\text{Al}_{0,23}\text{O}_2)_{0,7}]$							
4	$(\text{Ca}_{1,97}\text{Mn}_{0,01}\text{K}_{0,01})_{1,99}(\text{Mg}_{0,67}\text{Al}_{0,34}\text{Ti}_{1,01})_{1,01}[(\text{Si}_{1,74}\text{Al}_{0,26}\text{O}_2)_{0,7}]$							
5	$(\text{Ca}_{0,98}\text{K}_{0,01})_{1,99}(\text{Mg}_{0,61}\text{Al}_{0,39}\text{Ti}_{0,01})_{1,01}[(\text{Si}_{1,74}\text{Al}_{0,26}\text{O}_2)_{0,7}]$							

Примечание здесь и далее, анализы сделаны на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390LV с ЭДС-проставкой INCA Energy 450 X-Max 80 (ИГТ Уро РАН, аналитик Л. В. Леонова).

Таблица 2

## Химический состав монтичеллита из шлака Алапаевского завода, в мас. %

№	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	FeO	MgO	MnO	CaO	Сумма
1	38.44	0.25	-	26.15	0.87	34.30	100
2	38.04	0.41	-	25.63	1.40	34.52	100
3	38.49	0.26	-	25.92	1.01	34.32	100
4	38.21	0.40	-	26.68	0.95	33.77	100
5	38.45	0.39	0.23	26.33	1.07	33.54	100
кристаллохимический пересчет на 3 катиона							
1	$(Ca_{0,96}Mn_{0,02/0,98})Mg_{1,01}[(Si_{1,00}Ti_{0,01/1,01})O_4]$						
2	$(Ca_{0,97}Mn_{0,03/1,00})Mg_{1,00}[(Si_{0,99}Ti_{0,01/1,00})O_4]$						
3	$(Ca_{0,96}Mn_{0,02/0,98})Mg_{1,01}[(Si_{1,00}Ti_{0,01/1,01})O_4]$						
4	$(Ca_{0,94}Mn_{0,02/0,96})Mg_{1,04}[(Si_{0,99}Ti_{0,01/1,00})O_4]$						
5	$(Ca_{0,94}Mn_{0,02}Fe_{0,01/0,97})Mg_{1,02}[(Si_{1,00}Ti_{0,01/1,01})O_4]$						

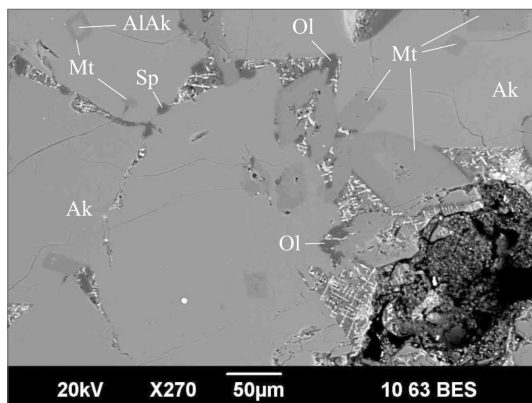


Рис. 3. Монтичеллит (Mt), шпинель (Sp), оливин (Ol) и алюмоакерманит (AlAk) в агрегате акерманита (Ak). BSE-изображение, СЭМ JSM-6390LV.

метеоритах [17, 24]. В металлургических шлаках монтичеллит встречается реже и в подчиненных количествах, известны его находки в отходах сталеплавильного и феррохромового производства [1, 15].

**Алюмоакерманит** ( $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{Si}_2\text{O}_7]$ ) является второстепенным минералом в шлаке, не превышая 5 об. % породы. Обычно слагает центральную часть кристаллов монтичеллита, т.е. является более ранним минералом (рис. 3). Размер индивидов достигает 25-30 мкм. По данным химического состава определяется как магнезиальный алюмоакерманит (табл. 3). Из примесей в минерале отмечаются MgO (до 7.4 мас. %),  $\text{Na}_2\text{O}$  (до 1.9 мас. %),  $\text{TiO}_2$  (до 0.8 мас. %) и  $\text{K}_2\text{O}$  (до 0.4 мас. %). В природных условиях минерал обнаружен совсем недавно в пористых шлаках щелочного стратовулкана Ол-Доиньо-Ленгаи (Северная Танзания, Африка) в виде вкрапленников в ассоциации с нефелином, волластонитом и диоксидом [33]. Кроме того, алюмоакерманит на данный момент описан в ксенолитах метакarbonатов из щелочных базальтов Германии [19] и в нефелиновой лаве из Камеруна [25]. В металлургических шлаках минерал практически неизвестен, нами описывался в геленитовом шлаке с восточного борта Меднорудянского месторождения [14].

**Мервинит** ( $\text{Ca}_3\text{Mg}[\text{SiO}_4]_2$ ) встречается редко среди агрегата акерманита, по всей видимости, его содержание не превышает 2-3 об. % породы. Он слагает отдельные короткопризматические индивиды, размером до 30 мкм по удлинению. По данным химического состава ( $\text{SiO}_2$  37.08 %, CaO 50.69 %, MgO 12.23 %) эти индивиды определяются как мервинит. Кристаллохимическая формула близка к эталону –  $\text{Ca}_{2.97}\text{Mg}_{1.00}[\text{Si}_{2.03}\text{O}_8]$ .

Таблица 3

## Химический состав алюмоакерманита из шлака Алапаевского завода, в мас. %

№	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Сумма
1	35.74	0.32	16.22	7.40	40.14	-	0.19	100
2	37.10	0.81	15.67	7.06	37.10	1.88	0.39	100
3	35.18	0.29	17.21	7.16	40.17	-	-	100
4	33.70	0.33	19.29	6.52	39.25	0.74	0.18	100
кристаллохимический пересчет на 5 катионов								
1	$(Ca_{1,97}K_{0,01})_{0,98}(Al_{0,51}Mg_{0,50}Ti_{0,01})_{0,02}[(Si_{1,64}Al_{0,36})_{2,00}O_7]$							
2	$(Ca_{1,80}Na_{0,17}K_{0,02})_{1,99}(Al_{0,52}Mg_{0,47}Ti_{0,02})_{1,01}[(Si_{1,68}Al_{0,32})_{2,00}O_7]$							
3	$Ca_{1,97}(Al_{0,54}Mg_{0,48}Ti_{0,01})_{1,03}[(Si_{1,61}Al_{0,39})_{2,00}O_7]$							
4	$(Ca_{1,91}Na_{0,07}K_{0,01})_{1,99}(Al_{0,56}Mg_{0,44}Ti_{0,01})_{1,01}[(Si_{1,53}Al_{0,47})_{2,00}O_7]$							

В природе встречается в качестве породообразующего минерала известково-силикатных контактово-метасоматических пород; на контактах основных горных пород с известняками в ассоциации с геленитом, монтчеллитом и ларнитом [13, 23 и мн. др.]. В последнее время был установлен в виде включений в алмазах [34], а также является обычным минералом основных шлаков (мартеновских, доменных и плавильных печей) [9, 14 и мн. др.].

**Форстерит** ( $Mg_2[SiO_4]$ ) является второстепенным минералом в шлаке, не превышая 5 об. % породы. Образует короткопризматические индивиды, размером до 30 мкм по удлинению, которые тяготеют к интерстициям агрегата акерманита и ассоциируют с монтчеллитом, шпинелью и перовскитом (рис. 3, 4). В BSE-режиме выглядит самым темным среди остальных силикатов. По данным анализов минерал имеет слабо вариабельный химический состав и вполне уверенно определяется как кальцийсодержащий форстерит (табл. 4). Он содержит постоянные примеси CaO (до 4.6 мас. %),  $TiO_2$  (до 1.8 мас. %) и MnO (до 0.9 мас. %), а также спорадические примеси  $Al_2O_3$  (до 2.6 мас. %) и  $K_2O$  (до 0.3 мас. %). По данным кристаллохимического пересчета оливин относится к хризолиту (до 93 % минерала) с присутствием высокого минерала ларнита до 6 %. В природе форстерит является породообразующим минералом всех гипербазитов, а железистый форстерит является типичным минералом вулканических пород (базальтоидов, дацитов и риолитов). В целом, химический состав природных оливинов достаточно хорошо изучен, и они обычно содержат не более 1-2 % CaO [31], хотя в одном из хондритов был установлен

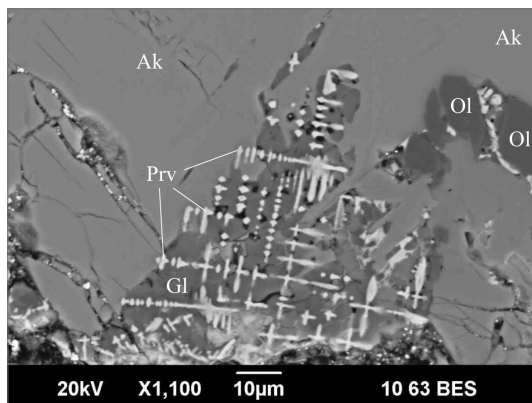


Рис. 4. Оливин (Ol) и стекло (Gl) с перовскитом (Prv) в агрегате акерманита (Ak). BSE-изображение, СЭМ JSM-6390LV.

Таблица 4

## Химический состав форстерита из шлака Алапаевского завода, в мас. %

№	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O	Сумма
1	40.39	1.71	1.72	0.77	51.99	3.42	-	100
2	41.46	1.07	-	0.92	52.34	4.04	0.17	100
3	41.44	1.20	-	0.92	51.88	4.29	0.27	100
4	39.93	1.75	2.63	0.93	50.88	3.88	-	100
5	40.88	0.96	1.72	0.83	51.01	4.61	-	100

кристаллохимический пересчет на 3 катиона	
1	$(\text{Mg}_{1,85}\text{Ca}_{0,09}\text{Ti}_{0,03}\text{Mn}_{0,02/1,99})(\text{Si}_{0,96}\text{Al}_{0,05/1,01})\text{O}_4$
2	$(\text{Mg}_{1,86}\text{Ca}_{0,10}\text{Ti}_{0,02}\text{Mn}_{0,02}\text{K}_{0,01/2,01})(\text{Si}_{0,99}\text{O}_4)$
3	$(\text{Mg}_{1,85}\text{Ca}_{0,11}\text{Ti}_{0,02}\text{Mn}_{0,02}\text{K}_{0,01/2,01})(\text{Si}_{0,99}\text{O}_4)$
4	$(\text{Mg}_{1,82}\text{Ca}_{0,10}\text{Ti}_{0,03}\text{Mn}_{0,02/1,97})(\text{Si}_{0,96}\text{Al}_{0,07/1,03})\text{O}_4$
5	$(\text{Mg}_{1,82}\text{Ca}_{0,12}\text{Ti}_{0,02}\text{Mn}_{0,02/1,98})(\text{Si}_{0,97}\text{Al}_{0,05/1,02})\text{O}_4$

необычный оливин с повышенными количествами кальция и алюминия, что интересно в ассоциации с монтичеллитом [24]. Таким образом, форстерит из Алапаевских шлаков имеет свой характерный типоморфный признак в виде присутствия примесей кальция, титана и марганца. Кстати, обычно в металлургических шлаках Урала отмечается не форстерит, а фаялит. Так, нами в медеплавильных шлаках СУМЗа был установлен фаялит, содержащий до 4 % ZnO [5], а в шлаках Режевского завода – имеющий повышенный кальций, до 3 % CaO [4]. Сам форстерит был обнаружен нами в медеплавильных шлаках Карабашского завода, причем в ассоциации с тем же фаялитом [6].

**Шпинель** ( $MgAl_2O_4$ ), также является второстепенным минералом в шлаке, т.к. её количество не превышает 5 об. % породы. Образует изометричные индивиды, размером до 25 мкм в сечении (см. рис. 3), которые тяготеют к интерстициям агрегата акерманита и ассоциируют с монтичеллитом, форстеритом и перовскитом. В BSE-режиме так же, как и оливин, выглядит самым темным среди остальных минералов. По данным анализов минерал имеет несколько переменный химический состав, хотя и вполне уверенно определяется как титанистая шпинель (табл. 5). Она содержит примеси  $TiO_2$  (до 11.4 мас. %), CaO (до 1.6 мас. %), MnO (до 1.7 мас. %),  $SiO_2$  (до 1.3 мас. %),  $V_2O_5$  (до 1 мас. %) и FeO (до 0.2 мас. %). Кристаллохимические пересчеты шпинели показывают избыток магния в позиции двухвалентных элементов и наоборот дефицит элементов в позиции алюминия. Это связано с вхождением титана в позицию алюминия и формированием частично обращенной структуры на подобие ульвошпинелевой. В природе существует Mg-Ti-аналог ульвошпинели, интересный минерал кандилит с формулой  $Mg_2TiO_4$  [20]. То есть вхождение минала кандилита в шпинель и провоцирует завышение магния в формуле, тем более что существование непрерывных серий между кандилитом и другими шпинелидами давно доказано [26]. В природе шпинель встречается достаточно часто, в основном в связи с магниезальными скарнами, как акцессорный минерал в магнезитовых и доломитовых мраморах [22 и др.], а также в некоторых углистых хондритах [21]. В техногенных условиях шпинель установлена в горелых отвалах Челябинского угольного бассейна [18], а также в различных металлургических шлаках [7 и мн. др.].

**Перовскит** ( $CaTiO_3$ ) является акцессорным минералом в шлаке и слагает скелетные крестообразные или дендритовидные кристаллы, размером до 50 мкм в длину с толщиной индивидов до 2-3 мкм (см. рис. 4). Скопления минерала сосредоточены в высококаалиевой стекловатой массе в интерстициях зерен акерманита. Скелетные кристаллы имеют следующий химический состав (в мас. %) –  $SiO_2$  2.60,  $TiO_2$  54.75,  $Al_2O_3$

Таблица 5

Химический состав шпиннели из шлака Алапаевского завода, в мас. %

№	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Сумма
1	1.26	11.37	0.67	54.47	-	1.70	28.91	1.62	100
2	1.00	10.32	1.02	56.98	-	0.68	29.48	0.51	100
3	-	8.11	0.68	60.29	0.21	0.63	29.57	0.51	100
кристаллохимический пересчет на 3 катиона									
1	$(Mg_{1,07}Ca_{0,04}Mn_{0,04}Al_{1,15})(Al_{1,60}Ti_{0,21}Si_{1,03}V_{0,01})_{1,85}O_4$								
2	$(Mg_{1,08}Mn_{0,02}Ca_{0,01})_{1,11}(Al_{1,65}Ti_{0,19}Si_{1,03}V_{0,02})_{1,89}O_4$								
3	$(Mg_{1,08}Ca_{0,01}Mn_{0,01})_{1,10}(Al_{1,74}Ti_{0,15}V_{0,01})_{1,90}O_4$								

Таблица 6

Химический состав стекла из шлака Алапаевского завода, в мас. %

№	SO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	BaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Сумма
1	0.35	38.16	-	30.15	3.59	1.19	0.95	1.24	3.88	20.48	100
2	-	38.23	1.51	29.68	0.66	1.63	2.50	-	2.80	23.00	100
3	-	40.41	0.53	27.68	1.70	7.25	1.04	-	9.88	11.51	100
4	-	38.96	1.06	28.02	0.58	6.55	1.25	-	3.13	20.44	100



1.08,  $V_2O_5$  0.64, CaO 38.35, MgO 0.58, MnO 0.97,  $Na_2O$  0.76,  $K_2O$  0.27, и вполне уверенно определяются как перовскит. Небольшие примеси щелочей, кремния, глинозема в минерале связаны с влиянием стекловатой матрицы, т.к. электронный пучок анализатора в диаметре более 1 мкм, а зачастую около 5 мкм. В шлаках перовскит встречается достаточно часто, к примеру, при ферротитановом и феррованадиевом производстве [11 и др.], и в доменных шлаках [2 и др.]. В природе перовскит установлен в разнообразных условиях, и в скарнах и в кимберлитах, и даже в углистых хондритах [30].

**Стекло** в шлаках Алапаевского завода занимает интерстиции в агрегате зерен акерманита и слагает до 5 об. % породы. Стекло постоянно содержит скелетные кристаллы перовскита и изредка вкрапления зерен алабандина (см. рис. 4, 5). По строению стекло имеет неоднородности, в BSE-режиме наблюдается пятнистость. Химический состав стекла сильно варьируебен и имеет высокощелочной состав, вплоть до 25 мас. %  $Na_2O+K_2O$  (табл. 6). Отдельные анализы стекла отдаленно напоминают составы трикальсилита и панунзита из группы нефелина.

**Алабандин** ( $MnS$ ) в шлаке в основном сконцентрирован в стекловатой массе (см. рис. 5), а также в чугуна, где слагает округлые включения, размером до 5 мкм. По химическому составу (в мас. %) – Mn 55.13, S 36.68, Ca 6.35, Fe 0.52, Si 0.37, Ti 0.95, вполне уверенно определяется как алабандин с небольшим присутствием минерала ольдгамита. В природе сульфид марганца обычный минерал гидротермальных систем и метаморфизованных марганценосных осадков [28], иногда встреча-

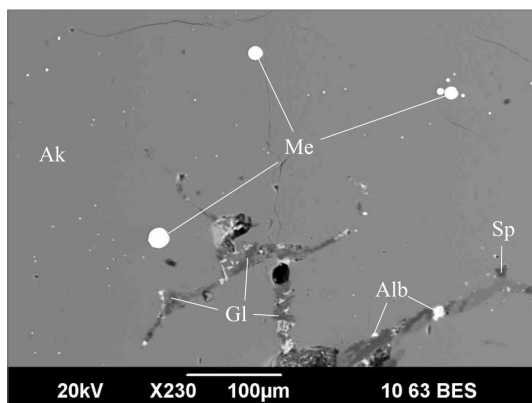


Рис. 5. Шарики чугуна (Me) в агрегате акерманита (Ak) со стеклом (Gl), шпинелью (Sp) и алабандином (Alb). BSE-изображение, СЭМ JSM-6390LV.

ется в метеоритах [32]. В техногенных условиях алабандин характерен для шлаков черной металлургии [16, 29].

**Железо (чугун)** образует округлые включения по всей матрице шлака и сосредоточено в основном в кристаллах акерманита. Размер шариков сильно варьирует от первых микрон до 30-40 мкм. Наиболее крупные шарики содержат включения алабандина. В BSE-изображении железо резко выделяется своей яркой окраской на фоне остальных минералов (см. рис. 5). По результатам анализов металл характеризуется следующими примесями (в мас. %): Mn (в пределах 0.71-0.83, редко до 1.15), Cr (0.25-0.34), V (0.28-0.35), Ca (0.66-0.75), P (0.50-0.62), Si (0.25-0.30). Судя по химическому составу это низколегированный износостойкий чугун, т.к. добавки хрома, ванадия и марганца резко повышают твердость и прочность сплава. Главное назначение таких чугунов – это изготовление деталей машин и оборудования, которые находятся в контакте с абразивом – минеральным сырьем, строительными материалами и т.д.

Температуру образования изученного шлака можно оценить по минералу-индикатору – акерманиту. Так, по результатам моделирования в системе геленит-акерманит [27], в момент кристаллизации акерманит-мервинитового агрегата температура шлака составляла 1410-1390 °С.

Изученные нами шлаки не являются единственными по минеральному составу в отвалах Алапаевска, за 300 лет здесь накопились разнообразные отходы металлургического производства. Только поверхностное исследование современного отвала с западной окраины города позволило нам установить три типа шлаков, полученных при производстве хромистого, ванадиевого и низколегированного износостойкого чугуна (статьи про другие шлаки мы опубликуем в ближайшее время). Каждый тип шлака отличается своей минералогией и может по-разному использоваться в дальнейшей вторичной переработке. К примеру, изученный в настоящей работе шлак можно использовать в строительном производстве, т.к. никаких вредных или метастабильных веществ он не содержит.

Таким образом, авторами детально изучена минералогия монтичеллит-акерманитовых шлаков Алапаевского металлургического завода. Установлено, что они сложены преимущественно монтичеллит-акерманитовым агрегатом с незначительным содержанием стекла, мервинита, шпинели, оливина, перовскита, алабандина и металла (чугуна). Эти шлаки являются продуктами железоплавильного производства по получению низколегированного износостойкого чугуна. Температура образования данных шлаков определена по геотермометру в системе геленит-акерманит и составляет 1410-1390 °С.

## Литература

1. *Белецкая В. А., Румянцева Е. Л.* Перспективы использования электросталеплавильных шлаков ОЭМК // Вестник Белгородского ГТУ им. В. Г. Шухова. 2011. № 3. С. 140-144.
2. *Горбатова Е. А., Харченко С. А., Ожогина Е. Г., Якушина О. А.* Минералогия доменных шлаков // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2017. № 4. С. 24-28.
3. *Займогов А. И.* Синячихинские железоделательные заводы. Екатеринбург: ООО «Грачев и Партнеры», 2011. 118 с.
4. *Ерохин Ю. В.* Минералогия шлаков Режевского никелевого завода // Минералогия техногенеза–2012. Миасс: ИМин УрО РАН, 2012. С. 50-64.
5. *Ерохин Ю. В., Козлов П. С.* Фаялит из шлаков Среднеуральского медеплавильного завода (г. Ревда) // Минералогия техногенеза–2010. Миасс: ИМин УрО РАН, 2010. С. 32-40.
6. *Ерохин Ю. В., Захаров А. В., Леонова Л. В.* Вещественный состав шлаков Карабашского медеплавильного завода // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г. И. Носова, 2019. Т. 17. № 3. С. 12-18.
7. *Ерохин Ю. В., Пономарев В. С., Михеева А. В.* Шпинелевый шлак из Ключевского завода ферросплавов // Минералогия техногенеза–2018. Миасс: ИМин УрО РАН, 2018. С. 70-80.
8. *Иванова М. А.* Са,Al-включения в углистых хондритах – самые древние образования Солнечной системы // Геохимия. 2016. № 5. С. 409-426.
9. *Леонтьев Л. И., Шешуков О. Ю., Цепелев В. С., Михеенков М. А., Некрасов И. В., Егизарьян Д. К.* Технологические особенности переработки сталеплавильных шлаков в строительные материалы и изделия // Строительные материалы. 2014. № 10. С. 70-73.
10. *Металлургические заводы Урала XVII – XX вв.* Энциклопедия. Под ред. В. В. Алексеева. Екатеринбург: Изд-во Академкнига, 2001. 536 с.
11. *Перепелицын В. А., Рывин В. М., Коротеев В. А., Макаров А. Б., Григорьев В. Г., Гильварг С. И., Абызов В. А., Абызов А. Н., Табулович Ф. А.* Техногенное минеральное сырье Урала. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2013. 332 с.
12. *Перетяжко И. С., Савина Е. А., Хромова Е. А., Карманов Н. С., Иванов А. В.* Уникальные клинкеры и паралавы нового Нилгинского пирометаморфического комплекса в Центральной Монголии: минералого-геохимические особенности, условия формирования // Петрология. 2018. Т. 26. № 2. С. 178-210.
13. *Перцев Н. Н., Конников Э. Г., Кислов Е. В., Орсов Д. А., Некрасов А. Н.* Магнезиальные скарны мервинитовой фации из ксенолитов в дунитах Довыренского расслоенного массива // Петрология. 2003. Т. 11. № 5. С. 512-523.
14. *Пonomарев В. С., Ерохин Ю. В., Михеева А. В.* Геленитовый шлак с восточного борта Меднорудянского месторождения // Минералогия техногенеза–2018. Миасс: ИМин УрО РАН, 2018. С. 81-94.

15. *Потанов Д. С., Потанов С. С.* Минералогия шлаков производства феррохрома Челябинского электрометаллургического комбината // Успехи современного естествознания. 2010. № 8. С. 23-25.
16. *Пугин К. Г., Вайсман Я. И., Юшков Б. С., Максимович Н. Г.* Снижение экологической нагрузки при обращении со шлаками черной металлургии. Пермь: ПГТУ, 2008. 316 с.
17. *Синяков В. И., Синякова Н. М.* Монтичеллитовые скарны Горной Шории // Записки ВМО. 1961. № 6. С. 720-727.
18. *Чесноков Б. В., Щербакова Е. П.* Минералогия горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (опыт минералогии техногенеза). М.: Наука, 1991. 152 с.
19. *Шарыгин В. В.* Минералогия метакarbonатного ксенолита из щелочного базальта, В. Айфель, Германия // Международная конференция «Рудный потенциал щелочного, кимберлитового и карбонатитового магматизма». М.: ОНТИ ГЕОХИ РАН. 2012. С. 156-158.
20. *Al-Hermezi H. M.* Qandilite, a new spinel and-member,  $Mg_2TiO_4$ , from the Qala-Dizeh region, NE Iraq // Mineralogical Magazine. 1985. V. 49. P. 739-744.
21. *Björnberg K., Schmitz B.* Large spinel grains in a CM chondrite (Acfer 331): Implications for reconstructions of ancient meteorite fluxes // Meteoritics and Planetary Science. 2013. V. 48. № 2. P. 180-194.
22. *Chauviré B., Rondeau B., Fritsch E., Ressigeac P., Devidal J.-L.* Blue spinel from the Luc Yen district of Vietnam // Gems & Gemology. 2015. V. 51. № 1. P. 2-17.
23. *Daniel F. R., Robert F. M.* A spurrite-, merwinite- and srebrodolskite-bearing skarn assemblage, West Clearwater Lake impact crater, northern Quebec // Canadian Mineralogist. 2010. V. 48. № 6. P. 1519-1532.
24. *Dodd R. T.* Calc-aluminous inlets in olivine of the Sharps chondrite // Mineralogical Magazine. 1971. V. 38. P. 451-458.
25. *Fitton G. J., Hughes D. J.* Strontium melilite in a nephelinite lava from Etinde, Cameroon // Mineralogical Magazine. 1981. V. 44. P. 261-264.
26. *Gittins J., Fawcett J. J., Rucklidge J. C., Brooks C. K.* An occurrence of the spinel end-member  $Mg_2TiO_4$  and related spinel solid solutions // Mineralogical Magazine. 1982. V. 45. P. 135-137.
27. *Mendybaev R. A., Richter F. M., Davis A. M.* Reevaluation of the akermanite-gehlenite binary system // XXXVII Lunar and Planetary Science Conf. Abstr. № 2268. Woodlands (TX), 2006.
28. *Olivo G. R., Gibbs K.* Paragenesis and mineral chemistry of alabandite (MnS) from the Ag-rich Santo Toribio epithermal deposit, Northern Peru // Mineralogical Magazine. 2003. V. 67. P. 95-102.
29. *Piatak N. M., Seal II R. R.* Mineralogy and environmental geochemistry of historical iron slag, Hopewell Furnace National Historic Site, Pennsylvania, USA // Applied Geochemistry. 2012. V. 27. P. 623-643.
30. *Russell S. S., Huss G. R., Fahey A. J., Greenwood R. C., Hutchison R., Wasserburg G. J.* An isotopic and petrologic study of calcium-aluminum-rich inclusions from CO3 meteorites // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1998. V. 62. № 4. P. 689-714.

31. *Simkin T., Smiht J. V.* Minor-element distribution in olivine // *Journal of Geology*, 1970. V. 78. P. 304-325.
32. *Skinner B. J., Luce F. D.* Solid solution of the type (Ca,Mg,Mn,Fe)S and their use as geothermometers for the enstatite chondrites // *American Mineralogist*. 1971. V. 56. P. 1269-1296.
33. *Wiedenmann D., Zaitsev A. N., Britvin S. N., Krivovichev S. V., Keller J.* Alumoåkermanite,  $(\text{Ca},\text{Na})_2(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe}^{2+})(\text{Si}_2\text{O}_7)$ , a new mineral from the active carbonatite-nephelinite-phonolite volcano Oldoinyo Lengai, northern Tanzania // *Mineralogical Magazine*. 2009. V. 73. P. 373-384.
34. *Zedgenizov D. A., Shatskiy A., Ragozin A. L., Kagi H., Shatsky V. S.* Merwinite in diamond from São Luiz, Brazil: A new mineral of the Ca-rich mantle environment // *American Mineralogist*. 2014. V. 99. P. 547-550.

Ю. В. Ерохин, В. С. Пономарев

**ХЛОРАЛЮМИНАТЫ В ШЛАКАХ ПРОИЗВОДСТВА  
ФЕРРОБОРА ИЗ КЛЮЧЕВСКОГО ЗАВОДА**

Yu. V. Erokhin, V. S. Ponomarev

**CHLORALUMINATES IN THE SLAGS OF FERROBORON  
PRODUCTION FROM THE KLUCHEVSKY PLANT**

The chloraluminate mineralization was first found in the slags of ferroboration production from the Kluchevsky ferroalloy plant. Three phases have been identified that differ in chemical composition – calcium chloraluminates in slag voids and potassium chloraluminates in the rock matrix in the form of inclusions in hibonite. Apparently, all three phases are potential new minerals and they must be sought in natural objects.

Ключевской завод ферросплавов (ОАО «КЗФ») расположен в 50 км к юго-востоку от города Екатеринбург на окраине поселка Двуреченск (Свердловская область, Сысертский район). Основано предприятие в 1941 году на базе обогатительной фабрики хромитов, которые добывались здесь же, в расположенном рядом Ключевском ультраосновном массиве. На данный момент завод представляет собой современное предприятие по производству ферросплавов и лигатур с добавлением редких и редкоземельных металлов. Ключевской завод работает исключительно на привозном сырье, т.к. местные хромитовые рудники были полностью истощены еще до основания предприятия.

Шлаки Ключевского завода являются основным техногенным мусором в окрестностях завода и поселка, и их часто используют для отсыпки дорог или других строительных нужд. Благодаря этому шлаковый материал является полностью доступным для отбора и изучения, т.к. фактически валяется под ногами. При этом шлаки ферроборного производства, как малотоннажные и редкие, находятся в пределах заводского шлакоотвала, расположенного на территории самого предприятия недалеко от асфальтированной дороги Двуреченск – Колюткино. Среди шлаков в отвале преобладают вполне обычные для Ключевского завода и известные нам зеленые рубин-дьяоюдаоитовые

[3], коричневатые шпинелевые [5] и черные сапфир-хибонитовые [4] образцы. С северной стороны заводского отвала, куда нас любезно пропустило руководство ОАО «КЗФ», нами были обнаружены крупные таблитчатые блоки белоснежного шлака, размером до 2-3 м. На тот момент эти шлаки мы увидели впервые и только в процессе изучения мы выяснили, что это продукты ферроборного производства.

В открытой литературе [8] приводятся следующие данные по составу данных шлаков. Химический состав шлака (в мас. %):  $\text{Al}_2\text{O}_3$  63-71.3;  $\text{CaO}$  15.6-18.7;  $\text{B}_2\text{O}_3$  7-9.1;  $\text{SiO}_2$  0.4;  $\text{FeO}$  1.1-1.6;  $\text{MgO}$  6-10. Минеральный состав установлен петрографическим и рентгенофазовым методами: корунд, шпинель, кальциевый алюмоборат  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ , борсодержащая стеклофаза  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{B}_2\text{O}_3$  и около 1 % металлической фазы FeB. Суммарное количество борсодержащих минералов в шлаке около 20 %. Наши данные говорят о несколько другом минералогическом составе ферроборных шлаков, хотя корунд и шпинель мы подтвердили, и в следующей работе мы обязательно детально опишем минералогию данных образований. К сожалению, мы не успели доделать количественные анализы бора в минералах, т.к. бор является легким элементом и микронзондовым анализом его определять сложно. В настоящей работе мы коснемся только интересной находки хлоралюминатов кальция и калия в матрице и пустотах ферроборного шлака.

Техногенная порода имеет белую окраску и визуально сложена скелетным агрегатом пластинчатых кристаллов (в определенном сечении образующих треугольники), до 10-15 см в длину, рассекающих тонкозернистую массу светло-серого цвета (рис. 1). При этом сама масса под бинолупой неоднородна и содержит большое количество мелких пластинок и уплощенных скелетных кристаллов белой шпинели. Интересно, что светло-серая масса под ультрафиолетом становится светло-желтой. С поверхности шлака крупные пластинчатые кристаллы выдаются над общей массой и между ними наблюдаются крупные полости, размером до 2-3 см. В этих полостях на поверхности пластин отмечаются единичные октаэдрические кристаллы белой шпинели, размером до 5 мм, а также их сростки и двойники по шпинелевому закону {111}. Поверхность пластинчатых индивидов и кристаллов шпинели покрыта белым налетом, который при большом увеличении имеет игольчатое и войлокоподобное строение.

Химический состав минералов в матрице породы определялся на микроанализаторе SAMCASHX 100 с пятью волновыми спектрометрами (ИГТ УрО РАН, аналитик И. А. Готтман). В полостях шлака фотографии



Рис. 1. Агрегат пластинчатых кристаллов хибонита, усеянных октаэдрами шпинели, на поверхности ферроборного шлака. Образец и фото В. С. Пономарева.

и состав минералов сделаны на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390LV фирмы Jeol с энергодисперсионной приставкой INCA Energy 450 X-Max 80 фирмы Oxford Instruments (ИГГ УрО РАН, аналитик Л. В. Леонова).

**Хлоралюминат калия** обнаружен в виде скоплений скелетных елочкоподобных кристаллов, размером до 20-25 мкм в длину и 2-3 мкм в ширину, в крупных пластинчатых индивидах белого хибонита (рис. 2). Химический состав последнего минерала следующий (в мас. %):  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 89.59;  $\text{CaO}$  – 8.87;  $\text{MgO}$  – 0.53;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 0.03; Сумма – 99.02, что позволяет вполне уверенно определить его как хибонит. При этом более титанистый и черный хибонит был ранее описан нами в других шлаках этого же завода [4].

В BSE-режиме скелетные индивиды хорошо выделяются своей яркой окраской на темном фоне матрицы хибонита. Окраска скелетных кристаллов неоднородная, что говорит об вариабельности химического состава исследованного вещества. Микронзондовые анализы показали значимые количества калия, глинозема и хлора в минерале (табл. 1), при этом  $\text{K}_2\text{O}$  варьирует от 48 до 51 мас. %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – в пределах 12-14 мас. % и  $\text{Cl}$  – в пределах 32-37.5 мас. %. Из примесей в минерале отмечаются кальций ( $\text{CaO}$  до 2.85 мас. %) и натрий ( $\text{Na}_2\text{O}$  до 1.58 мас. %). Полученный состав не сопоставляется ни с одним существующим в природе минералом, поэтому нам пришлось как-то самим его идентифицировать.

Попытки пересчитать имеющиеся аналитические результаты на состав хлоридов потерпели неудачу, т.к. все получающиеся кристалло-





Рис. 2. Скопления скелетных кристаллов хлоралюмината калия (белое) в индивиде хибонита. BSE-снимок, микроанализатор CAMECA SX 100.

химические формулы были нестехиометричными. К тому же поле устойчивости хлоридов крайне невелико и уже при 100-150 °С они плавятся. У нас же явно более высокотемпературная минеральная ассоциация, т.к. алюминотермические реакции, используемые на ОАО «КЗФ», оцениваются примерно в 1900-2400 °С [7], а конкретно для борсодержащих шлаков температура дается немного ниже, где-то в пределах 1350-1460 °С [8]. Из этого следует вывод, что найденное нами хлористое вещество является хлоралюминатом калия, т.к. только алюминаты способны кристаллизоваться при таких высоких температурах. Причем не в виде характерных соединений типа  $KAlCl_4$  [6 и др.], а как соли неустойчивых алюминиевых кислот (ортоалюминиевой  $H_3AlO_3$ , метаалюминиевой  $HAIO_2$  и др.), т.к. в наших анализах всегда присутствует избыточный кислород. Мы предполагаем, что найденное нами вещество имеет следующий тип кристаллохимической формулы –  $K_2[AlO_2]Cl$ , если пересчитать результаты нашего микронзондового анализа на стехиометричную формулу, то получается –  $K_4[AlO_2]Cl_3$  (см. табл. 1).

**Хлоралюминаты кальция** обнаружены в пустотах шлака в виде белых сплошных масс и агрегата длиннопризматических кристаллов, размером до 40 мкм в длину (см. рис. 3, 4). Здесь же в парагенезисе присутствуют октаэдры шпинели и «лепешки» какого-то бората кальция, а также хибонита.

Сплошные массы являются подложкой всего минерального агрегата и образовались первыми в пустотах шлака. Полученные анализы на ЭДС-приставке показали значимые количества кальция,

Таблица 1

## Химический состав хлоралюмината калия из шлака Ключевского завода, в мас. %

№	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Cl	F	Сумма
1	14.10	2.85	0.68	51.21	31.83	0.10	100.77
2	12.19	0.95	1.58	48.23	37.47	0.07	100.49
возможный кристаллохимический пересчет на 8 атомов (пять катионов и три аниона хлора)							
1	$(K_{3,73}Ca_{0,17}Na_{0,08})_3[Al_{0,95}O_2]Cl_{3,07}$						
2	$(K_{3,43}Na_{0,17}Ca_{0,06})_3[Al_{0,80}O_2]Cl_{3,54}$						

*Примечание.* Анализы сделаны на микроанализаторе САМЕСА SX 100 (ИГГ УрО РАН, ФХМИ, аналитик И. А. Готтман).

Таблица 2

## Химический состав хлоралюминатов кальция из шлака Ключевского завода, в мас. %

№	SO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	Cl	Сумма
1	2.05	28.81	54.12	-	14.52	99.50
2	2.30	30.82	51.67	-	14.70	99.49
3	-	59.55	31.83	1.40	6.88	99.66
4	-	57.70	34.57	1.65	5.93	99.85
возможные кристаллохимические формулы						
1	$Ca_{1,96}[Al_{1,15}O]_6[Cl_{0,84}S_{0,05}]_{0,89}$					
2	$Ca_{1,87}[Al_{1,23}O]_3[Cl_{0,84}S_{0,06}]_{0,90}$					
3	$(Ca_{0,86}Na_{0,07})_{0,93}Al_{1,78}O_{4,029}$					
4	$(Ca_{0,94}Na_{0,08})_{0,97}Al_{1,73}O_{4,025}$					

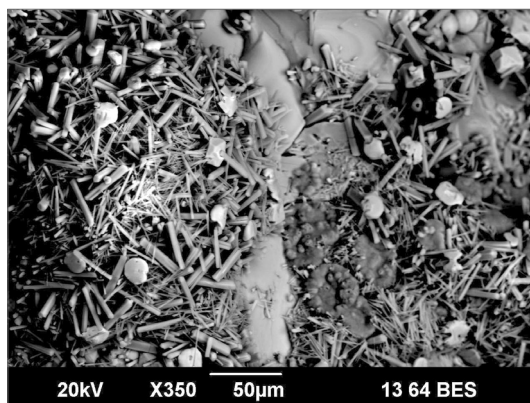


Рис. 3. Скопления призматических кристаллов и сплошные массы хлоралюминатов кальция в пустотах шлака. На кристаллы нарастают октаэдры шпинели, «лепешки» бората Ca и хибонита. BSE-снимок, СЭМ JSM-6390LV.

глинозема и хлора в минерале (см. табл. 2, ан. 1-2), при этом CaO варьирует от 52 до 54 мас. %,  $Al_2O_3$  – в пределах 29-31 мас. % и Cl – в пределах 14.5-14.7 мас. %. Из примесей в минерале отмечается сера ( $SO_3$  до 2.3 мас. %). Такой химический состав не сопоставляется ни с одним существующим в природе минералом, поэтому нам пришлось как-то самим его идентифицировать. Здесь уместны все те же рассуждения, что мы написали для хлоралюмината калия, только с использованием несколько другой анионной группировки  $[AlO_3]^{3-}$ , поэтому мы предполагаем, что найденное нами вещество соответствует следующей кристаллохимической формуле –  $Ca_2[AlO_3]Cl$  (см. табл. 2).

Призматические индивиды хлоралюмината кальция имеют гексагональное сечение, причем слабо вытянутые в одном направлении, т.е. вероятно они имеют моноклинную сингонию. Под бинолупой скопления кристаллов визуальнo слагают белоснежные ватоподобные агрегаты с искринками, т.е. сильно напоминают всем известную стекловату. Мощность этих агрегатов достигает 1-2 мм, они как бы опыляют собой поверхности кристаллов хибонита и крупных октаэдров шпинели. Полученные анализы на ЭДС-приставке показали значимые количества кальция, глинозема и хлора в минерале (см. табл. 2, ан. 3-4), при этом CaO варьирует от 31 до 34.5 мас. %,  $Al_2O_3$  – в пределах 58-60 мас. % и Cl – в пределах 6-7 мас. %. Из примесей в минерале отмечается натрий ( $Na_2O$  до 1.7 мас. %). Данные составы так же не сопоставляются ни с одним природным минералом, хотя по соотношению кальция и

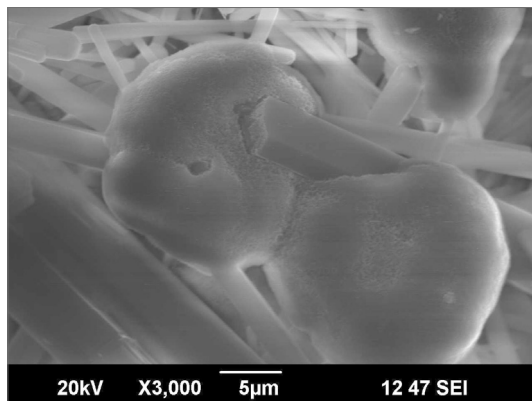


Рис. 4. Скопления призматических кристаллов хлоралюмината кальция «лепешками» хибонита в пустотах шлака. BSE-снимок, СЭМ JSM-6390LV.

алюминия они напоминают моноалюминат кальция – кротит [12] или дмитрийивановит [14]. Это диморфные минералы, причем первый образуется в нормальных условиях, а второй только при ультравысоком давлении. Оба являются моноклинными и встречаются в CAIs-включениях в углистых хондритах, а кротит к тому же входит в состав жаропрочных глиноземистых бетонов и отмечался в некоторых шлаках [1]. То есть вполне возможно, что мы обнаружили хлорсодержащую разновидность или хлорный аналог кротита. На всякий случай мы привели кристаллохимический пересчет анализов на формулу  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  (см. табл. 2).

Кстати, состав призматического алюмината кальция отдаленно напоминает и хлормайенит, особенно по содержанию хлора, но группа майенита, к большому сожалению, относится к кубической сингонии. На данный момент группу майенита полностью переформатировали с введением в структуру минерала новой анионной позиции, которая может быть занята хлором, фтором или водой [9]. Интересно, что до недавнего времени майенит считался обычным безводным алюминатом кальция [11], а началось переформатирование из-за находки хлорсодержащего майенита в одном из упавших метеоритов [13], сейчас его называют хлормайенитом [9]. Из этого следует, что мы не можем называть изученное вещество хлормайенитом, но вполне вероятно оно является его низкосимметричным диморфом.

Найденные нами хлоралюминаты кальция и калия слагают крайне небольшой объем от ферроборного шлака, и все три фазы,

по всей видимости, являются потенциально новыми минералами. Приведенные для них кристаллохимические формулы являются лишь возможными, и понятное дело будут уточнены по мере проведения дополнительных исследований. Где искать эти хлоралюминаты в природе? Ответ очевиден, хлоралюминаты кальция надо искать в тех же самых CAIs-включениях в углистых хондритах, в ассоциации с хлормайенитом, минералом близким к ним по химизму. Хлоралюминат калия можно поискать в высокотемпературных фумаролах Толбачика, т.к. там базальты отличаются высоким содержанием калия [2], а также в пирометаморфических формациях [10], где в зону «горения и преобразования» попали пелитовые осадки.

Таким образом, нами впервые найдена хлоралюминатная минерализация в шлаках производства ферробора из Ключевского завода ферросплавов. Установлено три фазы, различающиеся по химическому составу – хлоралюминаты кальция в пустотах шлака и хлоралюминат калия в матрице породы в виде включений в хибоните. По всей видимости, все три фазы являются потенциальными новыми минералами и их необходимо искать в природных объектах.

*Авторы благодарят руководство ОАО «Ключевской завод ферросплавов» за возможность посетить и отобрать пробы на шлакоотвале.*

## Литература

1. *Вохменцев С. А., Ларионов А. В., Гуляева Р. И., Чумарев В. М.* Фазовый состав и термические свойства шлаков внепечной выплавки лигатур АВТУ, АХМК и АЦМО // Цветные металлы. 2017. № 11. С. 60-64.
2. *Добрецов Н. Л., Симонов В. А., Котляров А. В., Ступаков С. И.* Особенности летучих компонентов в надсубдукционных базальтовых расплавах вулкана Толбачик (Камчатка) // Геология и геофизика. 2017. Т. 58. № 8. С. 1093-1115.
3. *Ерохин Ю. В.* Минералогия глиноземистого шлака Ключевского завода ферросплавов // Минералогия техногенеза–2012. Миасс: ИМин УрО РАН, 2012. С. 65-75.
4. *Ерохин Ю. В., Берзин С. В.* Сапфир-хибонитовый шлак из Ключевского завода ферросплавов // Минералогия техногенеза–2014. Миасс: ИМин УрО РАН, 2014. С. 70-81.
5. *Ерохин Ю. В., Пономарев В. С., Михеева А. В.* Шпинелевый шлак из Ключевского завода ферросплавов // Минералогия техногенеза–2018. Миасс: ИМин УрО РАН, 2018. С. 70-80.
6. *Ивановский Л. Е., Хохлов В. А., Казанцев Г. Ф.* Физическая химия и электрохимия хлоралюминатных расплавов. М.: Наука, 1993. 251 с.

7. Пленер Ю. Л., Сучильников С. И., Рубинштейн Е. А. Алюминотермическое производство ферросплавов и лигатур. М.: Металлургия, 1963. 175 с.
8. Перепелицын В. А., Рытвин В. М., Коротеев В. А., Макаров А. Б., Григорьев В. Г., Гильварг С. И., Абызов В. А., Абызов А. Н., Табулович Ф. А. Техногенное минеральное сырье Урала. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2013. 332 с.
9. Galuskin E. V., Kusz J., Armbruster T., Bailau R., Galuskina I.O., Ternes B., Murashko M. A reinvestigation of mayenite from the type locality, the Ettringer Bellerberg volcano near Mayen, Eifel district, Germany // Mineralogical Magazine. 2012. V. 76. P. 707-716.
10. Gross S. The mineralogy of the Hatrurim formation, Israel // Geological Survey Israel Bulletin. 1977. V. 70. 80 p.
11. Hentschel G. Mayenit,  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ , und Brownmillerit,  $2\text{CaO}\cdot(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ , zwei neue Minerale in den Kalksteineinschlüssen der Lava des Ettringer Bellerberges // Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte. 1964. S. 22-29.
12. Ma Ch., Kampf A. R., Connolly H. C., Beckett J. R., Rossman G. R., Sweeney S. A., Schrader D. L. Krotite,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ , a new refractory mineral from the NWA1934 meteorite // American Mineralogist. 2011. V. 96. P. 709-715.
13. Ma C., Connolly Jr. H. C., Beckett J. R., Tschauer O., Rossman G. R., Kampf A. R., Zega T. J., Sweeney S. A., Schrader D. L. Brearleyite,  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{Cl}_2$ , a new alteration mineral from the NWA 1934 meteorite // American Mineralogist. 2011. V. 96. P. 1199-1206.
14. Micouchi T., Zolensky M. E., Ivanova M., Tachikawa O., Komatsu M., Le L., Counelles M. Dmitryivanovite: a new high-pressure calcium aluminum oxide from the Northwest Africa 470 CH3 chondrite characterized using electron backscatter diffraction analysis // American Mineralogist. 2009. V. 94. P. 746-750.

Ю. В. Ерохин

**О НАХОДКЕ АЛЮМИНИЕВОГО АНАЛОГА  
НАТАЛИЯКУЛИКИТА В ШЛАКАХ**

Yu. V. Erokhin

**ABOUT FINDING OF THE ALUMINUM ANALOGUE OF  
NATALIAKULIKITE IN SLAGS**

In the periclase-larnite slags of the Alapaevsky Metallurgical Plant, we found an Al analogue of nataliakulikite. The mineral is found in the matrix of larnite, where it grows together with gehlenite, wustite and spinel. The chemical composition of the mineral is well calculated on the formula  $\text{Ca}_4\text{Ti}_2\text{Al}_2\text{O}_{11}$ , i.e. it belongs to the perovskite supergroup, namely to the pseudobinary series of perovskite and brownmillerite. The studied slag is a product of the production of low-alloy heat-resistant chromium cast iron.

В шлаках Алапаевского металлургического завода был установлен необычный минерал – алюминиевый аналог наталиякуликита. Он обнаружен в периклаз-ларнитовой породе в ассоциации с геленитом, шпинелью и вуститом. Данные шлаки являются продуктом производства низколегированного жаропрочного хромистого чугуна и достаточно широко представлены в современном шлакоотвале Алапаевского завода.

Природный наталиякуликит,  $\text{Ca}_4\text{Ti}_2\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_{11}$ , как новый минеральный вид был утвержден в 2018 г. [11], хотя и описывался в 2013 г. в высокотемпературных пирометаморфических породах ларнит-геленитового состава в пределах бассейна Хатрурим в пустыне Негев (Израиль) [10]. Это один из промежуточных минералов, так называемых «слоистых перовскитов», в ряду псевдобинарной серии перовскита  $\text{CaTiO}_3$  и браунмиллерита  $\text{Ca}_2(\text{Fe},\text{Al})_2\text{O}_5$  [2]. К этому же ряду относятся и недавно открытые минералы – шуламитит,  $\text{Ca}_3\text{TiFe}^{3+}\text{AlO}_8$  [12] и шарыгинит,  $\text{Ca}_3\text{TiFe}_2\text{O}_8$  [14]. Причем первый минерал был установлен так же в породах пирометаморфической формации бассейна Хатрурим (Израиль), а второй минерал – в метакarbonатных ксенолитах среди базальтов в Германии. Интересно, что первоначально их обнаружили не в природ-

ных системах, а в техногенных образованиях, в том числе и в горелых отвалах Челябинского и Донецкого угольных бассейнов [1].

Изученные образцы шлака имеют темно-коричневый цвет, они тонкозернистые, с содержанием пор до 20 % и редкими шариками белого металла. Отбор проб осуществлен из отвала с западной окраины г. Алапаевск (привязка с GPS-навигатора – N 57°85'99.3", E 061°66'70.6"), где отваливали шлаки современного производства завода. В результате исследований оказалось, что шлаки сложены периклаз-ларнитовым агрегатом со значительным содержанием геленита, магнезиохромита и Al-аналога наталиякуликита, а также постоянным присутствием вюстит-а, кротита, шпинели, сульфидов и шариков чугуна.

**Ларнит** ( $\text{Ca}_2[\text{SiO}_4]$ ) является одним из главных породообразующих минералов шлака, и его содержание варьирует около 40 об. % породы (рис. 1-2). Он слагает сплошной агрегат изометричных индивидов, с размером отдельных кристаллов до 100 мкм. Минерал имеет устойчивый химический состав и уверенно определяется как ларнит (табл. 1, ан. 1-2). Из примесей есть  $\text{P}_2\text{O}_5$  (до 1.9 мас. %),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (до 0.7 мас. %),  $\text{TiO}_2$  (до 0.4 мас. %) и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (до 0.4 мас. %).

**Периклаз** ( $\text{MgO}$ ) является главным минералом шлака, его содержание достигает 40 об. %. Визуально минерал имеет коричневый цвет, обладает сильным блеском и хорошо проявленную спайность. Слагает две генерации, первая представлена крупными, до 100-150 мкм, изометричными кристаллами с обильной вкрапленностью хромшпинелида (см. рис. 1), а

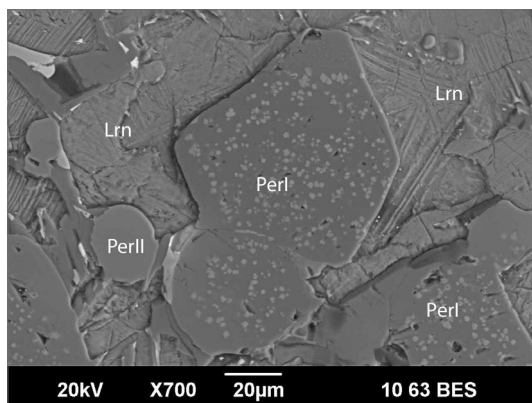


Рис. 1. Периклаз-ларнитовый шлак. Периклаз I генерации (PerI) с включениями магнезиохромита, периклаз II генерации (PerII) и ларнит (Lrn). BSE-изображение, СЭМ JSM-6390LV.



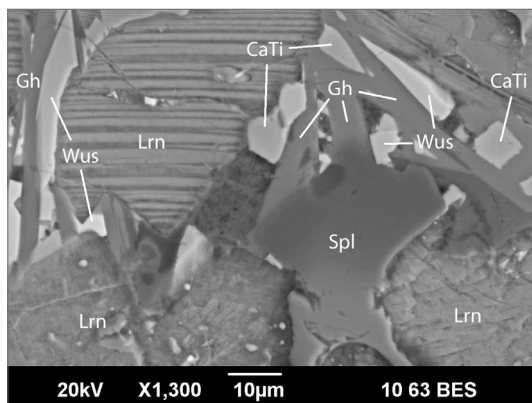


Рис. 2. Al-аналог наталиякуликита (CaTi), геленит (Gh), вюстит (Wus), шпинель (Spl) в агрегате ларнита (Lrn). BSE-изображение, СЭМ JSM-6390LV.

вторая генерация, как более поздняя, образует мелкие индивиды, размером до 10-30 мкм, без включений, но более железистая по химизму. Химический состав обеих генераций минерала относится к железисто-марганцовистому периклазу (см. табл. 1), при этом вторая генерация более железистая и марганцовистая (см. табл. 1, ан. 4). Это наглядно демонстрируют кристаллохимические формулы:  $(Mg_{0,77}Fe_{0,15}Mn_{0,07}Cr_{0,01})_{1,00}O$  (для ан. 3) и  $(Mg_{0,53}Fe_{0,32}Mn_{0,13}Cr_{0,01}Ca_{0,01})_{1,00}O$  (для ан. 4).

**Геленит** ( $Ca_2Al(AlSi)O_7$ ) является второстепенным породообразующим минералом в шлаке, его содержание оценивается до 5 об. % породы (см. рис. 2). Он слагает пучки призматических индивидов, размером до 100 мкм по удлинению, по периферии зерен ларнита и в ассоциации с вюститом, Al-аналогом наталиякуликита и шпинелью. По данным микрозондового анализа минерал (см. табл. 1, ан. 5-6) имеет устойчивый состав и содержит  $Al_2O_3$  (в пределах 44-48 мас. %),  $SiO_2$  (6-8 мас. %) и CaO (39-41.5 мас. %). Из примесей отмечаются FeO (до 3 мас. %), MgO (до 2 мас. %), MnO (до 1.4 мас. %) и  $TiO_2$  (до 1.1 мас. %). Состав минерала характерный для шлаков черной металлургии, т.к. содержит меньше кремнезема и соответственно больше глинозема.

**Вюстит** (FeO) является второстепенным породообразующим минералом в шлаке, его содержание оценивается до 5 об. % породы (см. рис. 2). Размер индивидов достигает 50 мкм и они имеют изометричный или пластинчатый облик. Находится в срастании с геленитом, а также в виде включений и оторочек вокруг шариков чугуна. По данным микрозондового анализа минерал в срастании с геленитом

Таблица 1

## Химический состав минералов (в мас. %) из шлака Алапаевского завода

№	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Сумма
ларнит												
1	1.90	32.67	-	-	-	0.67	-	-	-	-	64.77	100
2	-	33.99	0.39	-	0.37	0.42	-	-	-	-	64.82	100
периклаз												
3	-	-	-	-	2.04	-	-	22.01	10.41	65.11	0.43	100
4	-	-	-	0.29	0.80	-	-	42.79	16.61	38.88	0.63	100
геленит												
5	-	7.83	0.40	-	-	44.45	-	2.79	1.38	1.68	41.47	100
6	-	6.14	0.27	-	-	47.74	-	2.75	1.26	1.85	39.98	100
вюстит												
7	-	0.33	-	-	-	-	-	51.72	29.96	16.00	1.99	100
8	-	0.64	-	-	0.26	-	-	42.72	30.42	22.89	3.08	100
магнезиохромит												
9	-	-	-	0.47	60.02	11.43	0.21	10.12	6.14	11.19	0.44	100.02
10	-	-	-	-	63.98	9.42	4.72	0.88	-	21.31	0.17	100.47
шпинель												
11	-	-	0.47	1.05	34.67	34.72	1.90	2.99	4.20	19.82	0.39	100.21
12	-	-	0.50	1.35	1.71	64.47	1.51	3.38	4.19	22.56	0.48	100.15

*Примечание.* Здесь и далее, анализы сделаны на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390LV с ЭДС-проставкой INCA Energy 450 X-Max 80 (ИИГ УрО РАН, аналитик Л. В. Леонова).

определяется как магнизиально-марганцовистый вюстит (см. табл. 1, ан. 7-8). Вариации примесей наглядно видны по кристаллохимическим формулам:  $(\text{Fe}_{0.46}\text{Mn}_{0.27}\text{Mg}_{0.25}\text{Ca}_{0.02})_{1.00}\text{O}$  (для ан. 7) и  $(\text{Fe}_{0.36}\text{Mg}_{0.34}\text{Mn}_{0.26}\text{Si}_{0.03})_{1.00}\text{O}$  (для ан. 8). При этом в оторочке шариков чугуна вюстит практически не содержит примесей и содержит только железо.

**Хромшпинелид**, как аксессуарный минерал, слагает обильную вкрапленность в индивидах периклаза I генерации (см. рис. 1), где образует идиоморфные кристаллы, размером до 2-3 мкм, и отмечается в виде крупных ксеноморфных зерен, размером до 200 мкм. Интересно, что крупные ксеноморфные зерна хромшпинелида корродированны каплевидным агрегатом периклаза, и вероятно они являлись рудой. По данным микронзондового анализа минерал отличается гетерогенностью состава, но по результатам пересчета достаточно уверенно относится к магнизохромиту (см. табл. 1, ан. 9-10). Так, идиоморфные кристаллы имеют следующую кристаллохимическую формулу –  $(\text{Mg}_{0.54}\text{Fe}_{0.28}\text{Mn}_{0.17}\text{Ca}_{0.01})_{1.00}(\text{Cr}_{1.55}\text{Al}_{0.44}\text{Fe}_{0.01})_{2.00}\text{O}_4$  (для ан. 9), а ксеноморфные зерна –  $(\text{Mg}_{0.98}\text{Fe}_{0.02})_{1.00}(\text{Cr}_{1.55}\text{Al}_{0.34}\text{Fe}_{0.11})_{2.00}\text{O}_4$  (для ан. 10).

Примечание. Здесь и далее, анализы сделаны на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390LV с ЭДС-приставкой INCA Energy 450 X-Max 80 (ИГГ УрО РАН, аналитик Л.В. Леонова).

**Шпинель** ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) является второстепенным минералом в шлаке с содержанием до 5 об. %. Она образует изометричные зерна до 50 мкм в ассоциации с геленитом, вюститом и другими минералами, а также слагает оторочку вокруг реликтовых обломков магнизохромита. В режиме обратно-рассеянных электронов (BSE) шпинель выглядит самым темным из окружающих минералов. Химический состав шпинели в шлаке неоднороден, в оторочках вокруг хромшпинелида она предельно хромистая (см. табл. 1, ан. 11), а в целом в породе содержит небольшое количество примесей (см. табл. 1, ан. 12).

**Кротит** ( $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ) является аксессуарным минералом в шлаке. Он образует единичные вытянутые зерна до 30-40 мкм в ассоциации с геленитом, вюститом, шпинелью и другими минералами. Так же, как и шпинель, в BSE-режиме выглядит самым темным из окружающих минералов. Имеет следующий химический состав (в мас. %):  $\text{Al}_2\text{O}_3$  60.36;  $\text{SiO}_2$  5.49;  $\text{CaO}$  30.23;  $\text{FeO}$  2.51;  $\text{MnO}$  1.41.

**Металл (хромистый чугун)** слагает в шлаках мелкие шарики или частично округлые выделения, размером до 1-2 мм. Содержание металла в породе не более 1-2 об. %. Шарики металла в режиме обратно-рассеянных электронов отчетливо видны в породе и содержат большое количество округлых различных сульфидов. По краям металла

развивается тонкая оторочка вюстита. По химическому составу чугуны постоянно содержат около 0.3-0.4 мас. % хрома, редко до 0.6 мас. %, а также 3-3.6 мас. % углерода. Местами есть примеси кремния (до 1.6 мас. %), меди (до 0.9 мас. %) и никеля (до 0.5 мас. %).

**Сульфиды.** В матрице металла присутствует большое количество мелких и округлых включений, размером не более 10-15 мкм. В основном они сложены троилитом (FeS) с разным содержанием марганца, от практически чистого троилита (S 36.73 %, Fe 60.30 %, Mn 2.77 %) до переходного к алабандину (S 36.12 %, Fe 36.63 %, Mn 27.31 %). Иногда в троилите сидят очень мелкие включения галенита, размером до 1 мкм. Они выделяются более яркой окраской в BSE-режиме. Кроме того, в чугуне встречаются включения сульфида из системы Cu-Fe-S (в мас. %) – S 29.4; Fe 25.7; Cu 42.1; Mn 1.3. Природного соединения с таким составом пока не обнаружено, а вот «расплавные твердые растворы» системы  $Cu_{1-x}Fe_{2+y}S_{2-z}$  в диапазоне температур от 1012 до 325 °С в экспериментальных исследованиях описаны [6 и др.].

**Al-аналог наталиякуликита** ( $Ca_4Ti_2Al_2O_{11}$ ), как акцессорный минерал, был обнаружен в матрице ларнита, где он срастается с геленитом, шпинелью и вюститом (см. рис. 2). При этом с периклазом и другими минералами шлака не контактирует. Он слагает единичные слабо вытянутые и изометричные зерна, размером до 50 мкм. В BSE-режиме он выглядит немного темнее вюстита. Химический состав минерала приведен в таблице 2, из которой видно высокое и устойчивое содержание титана и кальция. Такое соотношение компонентов позволяет отнести минерал к надгруппе перовскита [8], а точнее к серии перовскит-браунмиллерит, т.е. к недавно открытым в ней природным минералам шуламититу [12], шарыгиниту [14] и наталиякуликиту [11]. Для первых двух минералов характерны следующие формулы –  $Ca_3TiFe^{3+}AlO_8$  и  $Ca_3TiFe^{3+}_2O_8$ , а для последнего –  $Ca_4Ti_2Fe^{3+}_2O_{11}$ .

Фаза состава  $Ca_3TiFe^{3+}_2O_8$  была впервые синтезирована в 70-е гг. прошлого столетия [4, 9]. Это был первый ромбический «слоистый перовскит» ( $CaTiO_3 \cdot Ca_2Fe_2O_5$ ) – промежуточный член псевдобинарной серии перовскита  $CaTiO_3$  и браунмиллерита  $Ca_2(Fe,Al)_2O_5$ . В дальнейшем были синтезированы еще два промежуточных члена этой серии:  $Ca_4Ti_2Fe^{3+}_2O_{11}$  [3, 5] и  $Ca_5Ti(Fe^{3+},Al)_4O_{13}$  [7]. Полученные нами результаты анализов достаточно хорошо рассчитываются на формулу  $Ca_4Ti_2Fe^{3+}_2O_{11}$ , только с преобладанием алюминия в позиции трехвалентного железа, т.е. получаются, что это алюминиевый аналог наталиякуликита. Автор не стал делать рентгеноструктурный и рамановский анализ минерала, т.к. всё равно Международная минералогическая ассоциация не утверждает

Химический состав Al-аналога нагалиякулникита (в мас. %) из шлака Алапаевского завода

№	WO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CaO	Сумма
1	-	4.42	34.07	3.71	0.23	10.18	3.08	0.62	43.69	100
2	-	4.53	31.63	3.60	0.38	11.48	3.44	0.85	44.09	100
3	3.45	2.54	32.37	4.04	-	11.47	3.15	0.66	42.32	100
4	3.46	2.16	33.73	3.72	0.75	9.94	3.79	0.82	41.63	100
5	4.88	1.46	33.61	5.56	-	9.15	3.04	0.57	41.73	100
кристаллохимический пересчет на формулу Ca <sub>4</sub> Ti <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> O <sub>11</sub>										
1	(Ca <sub>3,52</sub> Mn <sub>0,04</sub> )Ti <sub>2,00</sub> (Al <sub>1,01</sub> Si <sub>0,37</sub> V <sub>0,25</sub> Fe <sub>0,20</sub> Ti <sub>0,16</sub> Cr <sub>0,02</sub> )O <sub>11</sub>									
2	(Ca <sub>3,95</sub> Mn <sub>0,06</sub> )Ti <sub>1,99</sub> (Al <sub>1,13</sub> Si <sub>0,38</sub> V <sub>0,24</sub> Fe <sub>0,22</sub> Cr <sub>0,03</sub> )O <sub>11</sub>									
3	(Ca <sub>3,91</sub> Mn <sub>0,05</sub> )Ti <sub>2,00</sub> (Al <sub>1,16</sub> V <sub>0,28</sub> Si <sub>0,22</sub> Fe <sub>0,20</sub> Ti <sub>0,10</sub> W <sub>0,08</sub> )O <sub>11</sub>									
4	(Ca <sub>3,88</sub> Mn <sub>0,06</sub> )Ti <sub>2,00</sub> (Al <sub>1,02</sub> V <sub>0,26</sub> Fe <sub>0,25</sub> Ti <sub>0,21</sub> Si <sub>0,19</sub> W <sub>0,08</sub> Cr <sub>0,05</sub> )O <sub>11</sub>									
5	(Ca <sub>3,94</sub> Mn <sub>0,04</sub> )Ti <sub>2,00</sub> (Al <sub>1,05</sub> V <sub>0,40</sub> Fe <sub>0,23</sub> Si <sub>0,13</sub> W <sub>0,11</sub> )O <sub>11</sub>									

новые минералы в техногенных образованиях, а зря работать ну очень не хочется.

При этом в работе [13] для «слоистых перовскитов» приводятся следующие возможные типы твердых растворов при замещении трехвалентного железа алюминием:  $\text{Ca}_4\text{Ti}_2\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_{11}$  –  $\text{Ca}_4\text{Ti}_2\text{Fe}^{3+}\text{AlO}_{11}$  (серия наталиякуликита) и  $\text{Ca}_5\text{TiFe}^{3+}_2\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_{13}$  –  $\text{Ca}_5\text{TiFe}^{3+}_2\text{Al}_2\text{O}_{13}$  (гипотетическая серия), по аналогии с уже существующими сериями: сребродольскит – браунмиллерит  $\text{Ca}_2\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_5$  –  $\text{Ca}_2\text{Fe}^{3+}\text{AlO}_5$  и шарыгинит – шуламитит  $\text{Ca}_3\text{TiFe}^{3+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_8$  –  $\text{Ca}_3\text{TiFe}^{3+}\text{AlO}_8$ . В нашем случае это условие выполняется и из кристаллохимии минерала видно, что алюминий из двух формульных единиц занимает только одну. При этом в минерале отчетливо наблюдается дефицит железа, который вроде бы должен был заполнить вторую формульную единицу. Вместо железа в больших количествах присутствуют кремний и ванадий, причем последний элемент часто преобладает над кремнием. Из этого следует, что формулу нашего минерала можно представить следующим образом:  $\text{Ca}_4\text{Ti}_2(\text{V},\text{Fe}^{3+})\text{AlO}_{11}$ , причем кремний мы не особо учитываем по аналогии со статьей о находке наталиякуликита [11]. По всей видимости, наш минерал относится к гипотетическому ряду  $\text{Ca}_4\text{Ti}_2\text{Fe}^{3+}\text{AlO}_{11}$  –  $\text{Ca}_4\text{Ti}_2\text{VAIO}_{11}$ .

Таким образом, в периклаз-ларнитовых шлаках Алапаевского металлургического завода нами обнаружен Al-аналог наталиякуликита. Минерал встречается в матрице ларнита, где он сростается с геленитом, вюститом и шпинелью. Химический состав минерала хорошо пересчитывается на формулу  $\text{Ca}_4\text{Ti}_2\text{Al}_2\text{O}_{11}$ , т.е. он относится к надгруппе перовскита, а именно к псевдобинарной серии перовскита и браунмиллерита. Изученные шлаки являются продуктом производства низколегированного жаропрочного хромистого чугуна.

*Автор благодарит А. В. Захарова за предоставленные образцы для изучения и к.г.-м.н. Л. В. Леонову за проведение аналитических работ.*

## Литература

1. Шарыгин В. В. Минералы серии  $\text{Ca}_3\text{TiFeAlO}_8$ – $\text{Ca}_3\text{TiFeFeO}_8$  в природных и техногенных пирометаморфических системах // Минералогия техногенеза–2012. Минас: ИМин УрО РАН, 2012. С. 29-49.
2. Шарыгин В. В., Сокол Э. В., Ванник Е. Минералы псевдобинарной серии перовскит – браунмиллерит в пирометаморфических ларнитовых породах формации Хатрурим (Израиль) // Геология и геофизика. 2008. Т. 49. № 10. С. 943-964.
3. González-Calbet J. M., Valett-Regí M. A new perovskite-type compound:  $\text{Ca}_4\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$  // Journal of Solid State Chemistry. 1987. V. 68. P. 266-272.

4. Grenier J.-C., Darriet J., Pouchard M., Hagenmuller P. Mise en évidence d'une nouvelle famille de phases de type perovskite lacunaire ordonnée de formule  $A_3M_3O_8$  ( $AMO_{2,67}$ ) // Materials Research Bulletin. 1976. V. 11. P. 1219-1226.
5. Hovmöller S., Zou X., Wang D. N., Gonzáles-Calbet J. M., Valett-Regí M. Structure determination of  $Ca_4Fe_2Ti_2O_{11}$  by electron microscopy and crystallographic image processing // Journal of Solid State Chemistry. 1988. V. 77. P. 316-321.
6. Kosyakov V. I., Sinyakova E. F. Melt crystallization of  $CuFe_2S_3$  in the Cu-Fe-S system // Journal Thermal Analysis Calorimetry. 2014. V. 115. P. 511-516.
7. Marinho M. B., Glasser F. P. Polymorphism and phase changes in the ferrite phase of cements induced by titanium substitution // Cement and Concrete Research. 1984. V. 14. P. 360-368.
8. Mitchell R. H., Welch M. D., Chakhmouradian A. R. Nomenclature of the perovskite supergroup: a hierarchical system of classification based on crystal structure and composition // Mineralogical Magazine. 2017. V. 81. P. 411-461.
9. Rodrigues-Carvajal J., Valett-Regí M., González-Calbet J. M. Perovskite threefold superlattices: a structure determination of the  $A_3M_3O_8$  phase // Materials Research Bulletin. 1989. V. 24. P. 423-430.
10. Sharygin V. V., Wirth R., Sokol E. V., Nigmatulina E. N., Karmanov N. S. Si-rich natural analog of  $Ca_4Ti_2Fe_2O_{11}$  in larnite-gehlenite rock from Hatrurim basin, Israel // Материалы 3-ей Международной конференции «Кристаллогенезис и минералогия». Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2013. С. 190-192.
11. Sharygin V. V., Yakovlev G. A., Wirth R., Seryotkin Yu. V., Sokol E. V., Nigmatulina E. N., Karmanov N. S., Pautov L. A. Nataliakulikite,  $Ca_4Ti_2(Fe^{3+}, Fe^{2+})(Si, Fe^{3+}, Al)O_{11}$ , a new perovskite-supergroup mineral from Hatrurim basin, Negev desert, Israel // Minerals. 2019. V. 9. Article 700.
12. Sharygin V. V., Lazic B., Armbruster T. M., Murashko M. N., Wirth R., Galuskina I. O., Galuskin E. V. Vapnik Y., Britvin S. N., Logvinova A. M. Shulamitite  $Ca_3TiFe^{3+}AlO_8$  – a new perovskite-related mineral from Hatrurim basin, Israel // European Journal Mineralogy. 2013. V. 25. P. 97-111.
13. Sokol E. V., Kokh S. N., Sharygin V. V., Danilovsky V. A., Seryotkin Yu. V., Liferovich R., Deviatiiarova A. S., Nigmatulina E. N., Karmanov N. S. Mineralogical diversity of  $Ca_2SiO_4$ -bearing combustion metamorphic rocks in the Hatrurim Basin: implications for storage and partitioning of elements in oil shale clinkering // Minerals. 2019. V. 9. Article 465.
14. Juroszek R., Kruger H., Galuskina I., Kruger B., Jezak L., Ternes B., Wojdyla J., Krzykawski T., Pautov L., Galuskin E. Sharyginitite,  $Ca_3TiFe_2O_8$ , a new mineral from the Bellerberg Volcano, Germany // Minerals. 2018. V. 8. Article 308.

В. П. Лютоев, С. С. Потапов, А. Ю Лысюк, О. С. Головатая

**МЁССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ  $^{57}\text{Fe}$   
ОКИСЛЕННОГО ХОНДРИТА  
ИЗ ПУСТЫНИ АТАКАМА (ЧИЛИ)**

V. P. Lyutoev, S. S. Potapov, A. Yu. Lysiuk, O. S. Golovataya

**$^{57}\text{Fe}$  MÖSSBAUER SPECTROSCOPY  
OF THE OXIDIZED CHONDRITE  
FROM THE ATACAMA DESERT (CHILE)**

The  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopy examined a sample of a highly weathered oxidized meteorite discovered in 2017 in the Atacama Desert (Chile). Unambiguous petrological interpretation of meteorite belonging to a particular type is difficult due to hypergenic changes. The distribution of iron between the mineral iron-containing phases of the meteorite (at. %) was obtained: oxyhydroxides (43), magnetite (2), kamacite (11), troilite (6), olivine and orthopyroxene (37). Oxyhydroxide phases are attributed to the oxidation products of kamacite and iron sulfides. Magnetite is related to the relics of melting zones formed at the fall of the meteorite. The distribution of silicate iron between olivine and pyroxene indicates that the meteorite belongs to the H-group of ordinary chondrites. The Mössbauer distribution of iron over M1 and M2 octahedral positions in the olivine and pyroxene crystal lattice of minerals suggests that the meteorite experienced a high degree of thermal metamorphism. According to the results of  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer studies, the oxidized meteorite is classified to the H4 petrological type.

**Введение**

Обыкновенные хондриты относятся к самому распространенному типу метеоритов. В зависимости от содержания и распределения железа по минеральным фазам обычные хондриты подразделяются на H, L и LL группы. Одним из наиболее эффективных методов изучения железосодержащих минералов в метеоритах является Мёссбауэровская спектроскопия  $^{57}\text{Fe}$ . Детальный анализ её возможностей для классификации обыкновенных хондритов приведен в [11]. Благодаря уникальной



чувствительности параметров Мёссбауэровских спектров к ближнему и дальнему порядку в структуре каждый железосодержащий минерал имеет свой уникальный спектр. Поэтому возможны определение и количественная оценка содержания отдельных минералов в многокомпонентной породе метеоритного вещества без его разделения на минеральные фракции. Одним из критериев классификации хондритов является доля железа, несвязанного (металлические сплавы, сульфиды) силикатной формой. Метеоритное вещество, неравновесное в приповерхностных земных условиях, подвержено быстрым гипергенным преобразованиям и окислению, особенно сильно затрагивающим несвязные формы железа. Генетически значимая информация извлекается также из распределения железа по возможным структурным позициям в отдельных минералах, получаемого при анализе мёссбауэровских спектров.

Методом Мёссбауэровской спектроскопии нами был изучен свежий Челябинский метеорит 2013 г. [2, 3], отнесенный к обыкновенным хондритам группы LL5, ударной стадии S4 и степени выветривания – W0 (рис. 1). От 70 до 90 % метеоритного железа локализовано в структуре оливина ( $\text{Fe}_{70}\text{Fa}_{30}$ ) и пироксена ( $\text{En}_{70-80}\text{Fs}_{30-20}$ ) в пропорции 0.7:0.3. Остальная часть железа, преимущественно сульфидная, относится к собственной железистой фазе – троилиту. Металлические формы железа составляют в метеорите небольшую долю. Аналогичные, но более детальные результаты получены при анализе Мёссбауэровских спектров высокого разрешения [12]. Характеристики распределения железа по минеральным фазам и структурным позициям железа в решетке силикатов полностью согласуются с петрологической и минералогической классификацией метеорита.

Целью данной работы является Мёссбауэровское исследование сильно выветрелого, окисленного метеорита, его классификация на основе данных по распределению железа в структурных позициях силикатных минералов, относительно устойчивых к процессам гипергенных преобразований. Работа выполнена на материалах из метеорита, обнаруженного в декабре 2017 г. в пустыне Атакама (Чили). Однозначная петрологическая интерпретация принадлежности метеорита к конкретному типу затруднена [4].

### Методика исследований

Найденный в 2017 г. в пустыне Атакама метеорит представлял собой сильно выветрелый трещиноватый валун диаметром около 15 см, распавшийся при извлечении из грунта на отдельные угловатые фраг-

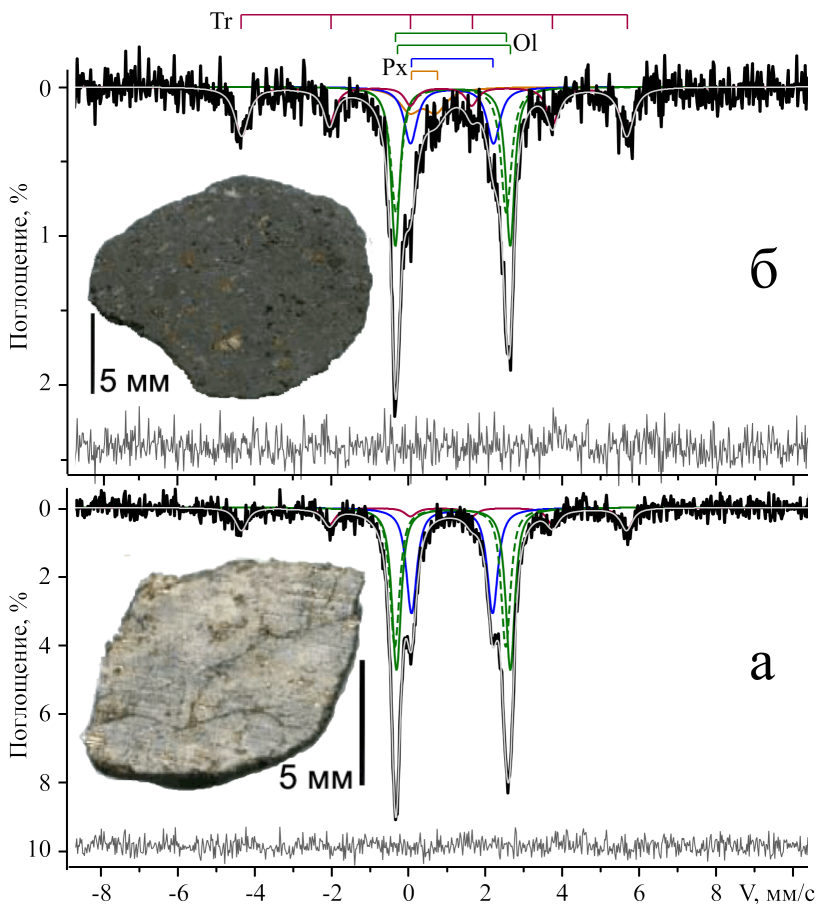


Рис. 1. Мессбауэровские спектры и их компоненты Челябинского метеорита (2013 г.) со светлой (а) и темной (б) литологией.

менты размером 3-5 см, сложенные красновато-бурой массивной породой. Фрагменты зоны приповерхностного плавления, формирующиеся при вхождении метеоритов в атмосферу, в обломках не обнаружены. Для исследований были приготовлены порошковые образцы валовой пробы (SE-1), а также её магнитной (SE-1m) и немагнитной (SE-1nm) частей.

Фазовый состав вещества метеорита оценивался методами порошковой рентгеновской дифракции и инфракрасной спектроскопии (ИКС). Использовался рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD-

6000, излучение  $\text{CuK}\alpha$  (30 кВ, 30 мА). ИК-спектры были получены на Фурье-спектрометре Люмекс ФТ-02 в диапазоне  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  с инструментальным разрешением  $2\text{ см}^{-1}$  по 256 сканам. Препараты готовились в виде прессованных таблеток  $0.8\text{ г KBг}$  с  $1.7\text{ мг}$  навеской растертого образца.

Мёссбауэровские спектры  $^{57}\text{Fe}$  истёртых до состояния «пудры»  $20\text{ мг}$  препаратов валовой пробы (SE-1), магнитной (SE-1m) и немагнитной (SE-1nm) составляющих вещества метеорита были получены в режиме тонкого поглотителя на спектрометре MS-1104Em в диапазоне скоростей  $-11\text{ -- }+11\text{ мм/с}$  с разрешением в 1024 канала при комнатной температуре. Отдельно с таким же разрешением была записана парамагнитная часть спектра немагнитной части пробы SE-1nm в диапазоне скоростей  $-4\text{ -- }+4\text{ мм/с}$ . Изомерный сдвиг определялся относительно  $\alpha\text{-Fe}$ . При обработке спектров использовалось стандартное программное обеспечение спектрометра «Univem» в моделях полного ориентационного усреднения спектральных компонентов.

### Результаты исследований

Химический состав метеорита наиболее близок к хондритам петрологического типа L [1] (мас. %):  $\text{SiO}_2$  38.46,  $\text{TiO}_2$  0.11,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  4.00,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  14.69,  $\text{FeO}$  9.44,  $\text{MnO}$  0.229,  $\text{MgO}$  24.55,  $\text{CaO}$  1.48,  $\text{Na}_2\text{O}$  0.89,  $\text{K}_2\text{O}$  0.14,  $\text{P}_2\text{O}_5$  0.27,  $\text{SO}_3$  2.05,  $\text{CO}_2$  0.17. Однако следует иметь в виду, что результаты химического анализа отражают состав сильно гипергенно измененной породы. По данным рентгеновской дифракции, преобладающими минералами вещества метеорита являются ортопироксен и оливин (рис. 2). Оливин характеризуется наиболее интенсивными рефлексами. Рассчитанные параметры элементарной ячейки оливина ( $a = 4.775 \pm 0.014$ ,  $b = 10.262 \pm 0.015$ ,  $c = 5.995 \pm 0.015\text{ \AA}$ ) в соответствие с калибровками [8, 10] соответствуют составу  $\text{Fo}_{77\text{--}79}\text{Fa}_{23\text{--}21}$ . Параметры элементарной ячейки ортопироксена ( $a = 18.256 \pm 0.037$ ,  $b = 8.677 \pm 0.039$ ,  $c = 5.290 \pm 0.010\text{ \AA}$ ), на основе литературных данных [15], позволяют отнести его к бронзиту  $\text{Fs}_{18\text{--}20}\text{En}_{82\text{--}80}$ . В небольших количествах в пробе присутствуют полевой шпат (альбит) и хромит. Кроме того, на дифрактограммах присутствуют отчетливые рефлексы гётита, другие Fe-содержащие фазы диагностируются недостоверно.

Спектры ИК-поглощения сформированы интенсивными полосами поглощения валентных ( $700\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ ) и деформационных ( $400\text{--}700\text{ см}^{-1}$ ) мод колебаний  $\text{SiO}_4$ -группировок в составе силикатов (рис. 3). Присутствуют также полоса  $1437\text{ см}^{-1}$  валентных колебаний карбонат-

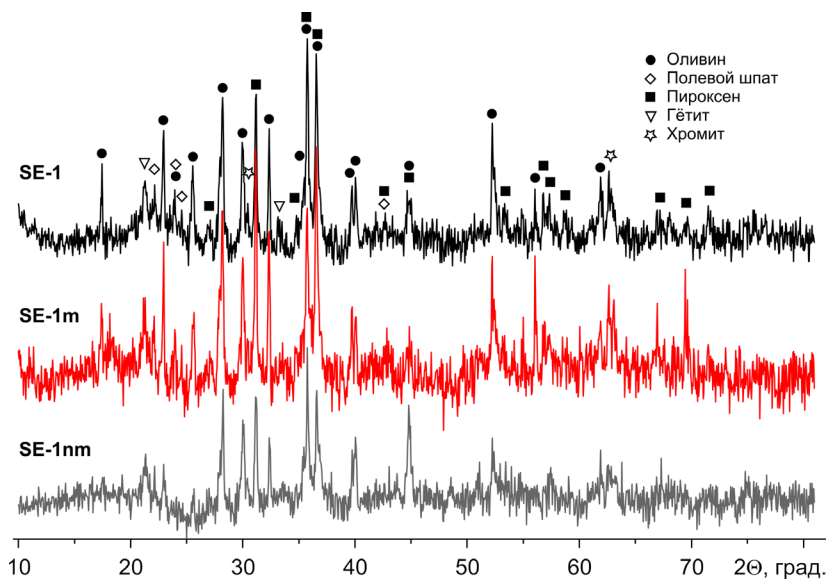


Рис. 2. Дифрактограмма полной пробы метеорита (SE-1), её магнитной (SE-1m) и немагнитной фракций (SE-1nm). Фоновое рассеяние удалено.

ной группировки и следы узкой полосы ее деформационных колебаний  $713\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к кальциту. Высокий фон низкочастотного поглощения в области  $400\text{--}700\text{ см}^{-1}$ , наличие в спектрах полосы  $798\text{ см}^{-1}$  указывают на присутствие значительного количества оксигидроксидной фазы железа – гётита, являющегося, очевидно, продуктом окисления металлических и сульфидных фаз железа исходного метеоритного вещества. Силикатная часть спектра являются суперпозицией полос поглощения оливина и ортопироксена. Свободные от наложения узкие полосы поглощения  $951, 840, 958, 415\text{ см}^{-1}$  относятся к оливину, а полосы  $725, 678, 643\text{ см}^{-1}$  к пироксену. Полученные с использованием приведенных в работах [6, 7, 14] градуировок положения полос ИК-поглощения классификация оливина ( $\text{Fa}_{20-30}\text{Fo}_{80-70}$ ) и пироксена ( $\text{Fs}_{20}\text{En}_{80}$ ), согласуются с рентгеновскими определениями.

В Мёссбауэровских спектрах валовой пробы (SE-1), магнитной (SE-1m) и немагнитной (SE-1nm) составляющих вещества метеорита (рис. 4) присутствуют секстетная структура от магнитно-упорядоченных железистых фаз, а также интенсивная пара дублетов  $\text{Fe}^{2+}$ , с типичными для октаэдрических позиций в решетках силикатов значениями

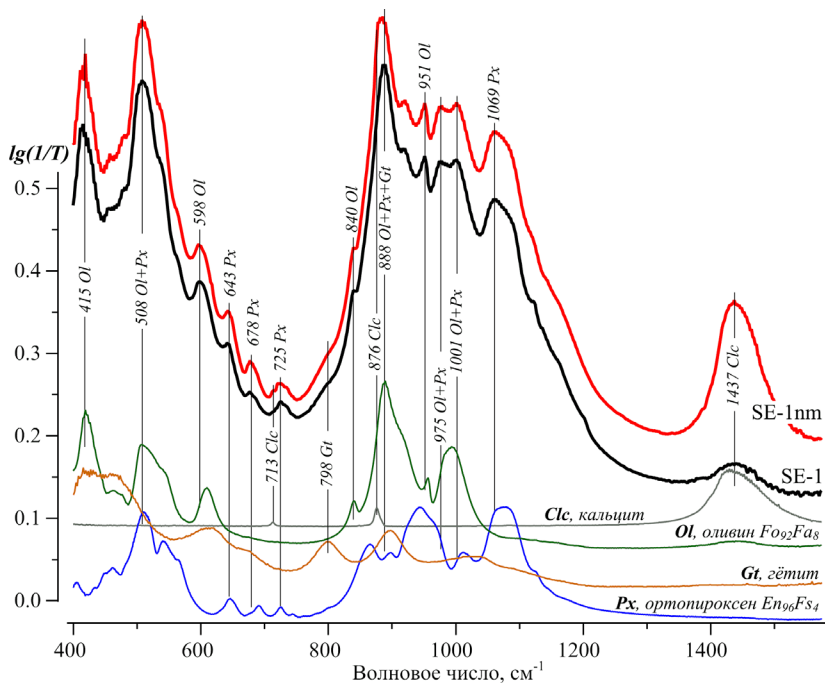


Рис. 3. Спектры ИК-поглощения полной пробы метеорита (SE-1) и её немагнитной части (SE-1nm). В нижней части приведены эталонные спектры оливина, ортопироксена, кальцита и гётита.

изомерного сдвига  $IS \sim 1.1$  мм/с и квадрупольного расщепления ( $QS \sim 2, 3$  мм/с). Низкоскоростные компоненты дублетов  $Fe^{2+}$  имеет большую интенсивность вследствие наложения на дублет  $Fe^{3+}$ .

Магнитные минералы вещества метеорита по данным Мёссбауэровской спектроскопии представлены камаситом, троилитом, магнетитом и гётитом. Их секстеты отчетливо проявлены на спектре магнитной части пробы SE-1m, с меньшей степени они проявлены также в спектре полной пробы SE-1 (рис. 4, табл. 1). Секстет с относительно небольшой шириной линий  $\Gamma = 0.48$  мм/с, нулевыми значениями величин  $IS$ ,  $QS$  и значением сверхтонкого магнитного поля на ядрах железа  $H_{эфф} = 335$  кЭ относится к камаситу  $\alpha-Fe(Ni)$  с 3–7 ат.% Ni. Камасит с таким содержанием Ni характерен для хондритов групп H, L и LL [11, 13]. Секстет троилита FeS с типичным для этого минерала высоким значением  $IS \approx 0.7$  мм/с при  $QS \approx 0$  имеет пониженное значение  $H_{эфф} = 306\text{--}309$  кЭ

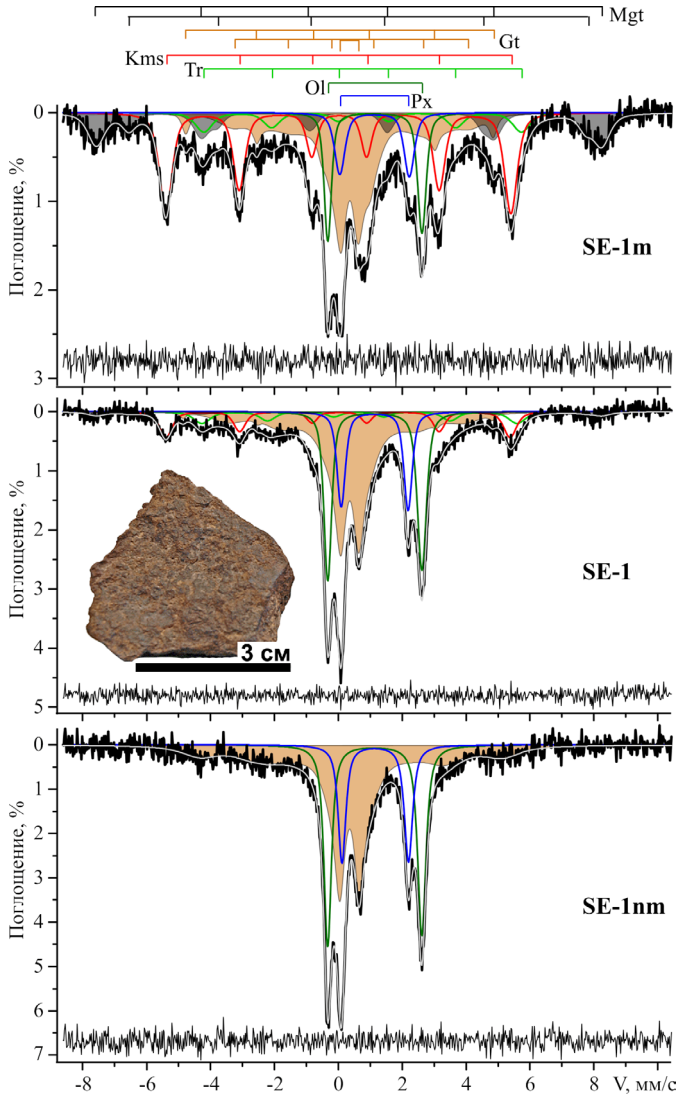


Рис. 4. Мёссбауэровские спектры полной пробы (SE-1) вещества метеорита, её магнитной (SE-1m) и немагнитной (SE-1nm) фракций и их спектральные компоненты: Mgt – секстеты  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2.5+}$  окисленного магнетита  $\text{Fe}_{2.8}\text{O}_4$ , Gt – секстеты магнитно упорядоченного гётита и дублеты оксигидроксидов железа в суперпарамагнитном состоянии; Kms – секстет камасита; Tr – секстет троилита; Ol, Px – дублеты оливина и пироксена.

Параметры Мёсбауэровских компонент спектров образцов метеорита и их отнесение к минеральным фазам

Образец	IS, мм/с	QS, мм/с	H <sub>эфф</sub> , кЭ	Г, мм/с	A, %	Fe-содержащая фаза, структурная позиция Fe
SE-1, валовая проба	0.01	-0.04	335	0.48	10.7	Камасит, α-Fe(Ni, Co) Тройлит, FeS Магнетит *Гётит, FeOOH Суперпарамагнитные оксиды Fe <sup>3+</sup> **Оливин, Fe <sup>2+</sup> (M1, M2) Ортопироксен, Fe <sup>2+</sup> (M1, M2) Камасит, α-Fe(Ni, Co) Тройлит, FeS Магнетит **Гётит, FeOOH Суперпарамагнитные оксиды Fe <sup>3+</sup>
	0.62 <sup>1</sup>	0.02 <sup>2</sup>	306 <sup>1</sup>	0.6 <sup>1</sup>	6.4	
	0.32	0.03	491	0.62	2.0	
	0.48	0.2	444 <sup>1</sup>	0.50	0.5	
	0.4	-0.3	200 <sup>4b</sup>	1.1	17.5	
	0.37	1.0	—	0.85 <sup>8</sup>	16.1	
	0.36	0.55	—	0.36	12.4	
	1.144	2.948	—	0.29 <sup>2</sup>	21.7	
	1.14	2.09	—	0.32 <sup>1</sup>	12.7	
	0.013	-0.03	335.4	0.48	26.7	
0.78 <sup>5</sup>	-0.03 <sup>1</sup>	309 <sup>3</sup>	0.6 <sup>2</sup>	7.0		
0.32	0.03	491	0.62	11.0		
0.48	0.22	444 <sup>1</sup>	0.50	4.0		
0.5	-0.20 <sup>7</sup>	220 <sup>4b</sup>	1.0	16.5		
0.39	1.07	—	0.75	11.2		
0.35 <sup>3</sup>	0.52 <sup>5</sup>	—	0.36 <sup>6</sup>	7.2		
1.144	2.95	—	0.27	9.9		
1.13	2.17	—	0.39 <sup>1</sup>	6.6		
0.4	-0.2	250 <sup>4b</sup>	1.4	24.5		
0.39	1.1	—	0.76	14.2		
0.35 <sup>5</sup>	0.60	—	0.36 <sup>8</sup>	17.2		
1.140	2.947	—	0.28	27.5		
1.16	2.08	—	0.29 <sup>1</sup>	16.6		

*Примечание.* IS – изомерный сдвиг относительно α-Fe, QS – квадратное расщепление, H<sub>эфф</sub> – эффективное сверхтонкое магнитное поле на ядрах Fe, Г – полуширина линий, A – относительная площадь под спектральным компонентом.  
\* – средневзвешенные параметры. \*\* – асимметрия низкоскоростного и высокоскоростного пиков дублета оливина: Г – 1.1.1, интенсивность – 1.0.94.

и высокую ширину линий (0.6 мм/с), что, вероятно, связано с потерей минералом части Fe в ходе выветривания метеорита.

Наличие фаз гётита хорошо заметно по Мёссбауэровскому спектру немагнитной части пробы SE-1m (см. рис. 4). Наблюдаемый уширенный секстет можно представить суперпозицией двух секстетов с величинами IS, QS и  $H_{\text{эфф}}$ , характерными для ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в структуре относительно хорошо окристаллизованного ( $H_{\text{эфф}} \sim 300$  кЭ) и низкоупорядоченного ( $H_{\text{эфф}}$  менее 200 кЭ) гётита [16]. В табл. 1 приведены средневзвешенные параметры данных секстетов. Большая ширина пиков секстетов ( $\Gamma \sim 1.4$  мм/с) отражает широкий разброс размеров частичек гётита и величин  $H_{\text{эфф}}$ . Магнитное упорядочение не достигается в частицах гётита с размером меньше критического, составляющего для гётита около 15 нм при 300 К, вследствие чего Мёссбауэровский секстет выражается в суперпарамагнитный дублет. Видимо к этой разновидности оксигидроксида железа относятся наблюдаемые в спектрах дублет  $\text{Fe}^{3+}$  (рис. 5). Он хорошо воспроизводится суперпозицией двух дублетов с близкими значениями  $IS = 0.35\text{--}0.39$  мм/с, но различными величинами  $QS \sim 0.5\text{--}0.6, 1.0\text{--}1.1$  мм/с от ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , расположенных, соответственно, в объеме и на поверхности частиц. Возможно также, что дублет с большей величиной QS относится к другим ультрадисперсным разновидностям оксигидроксида железа – гидрогётиту, акаганеиту, лепидокрокиту, ферригидриту [16]. Аналогичные спектральные компоненты оксигидроксида железа зарегистрированы в спектрах полной пробы SE-1 и её магнитной части SE-1m. Наряду с сильно уширенными секстетами варьирующих по размерам плохо окристаллизованных кристаллитов гётита выделяется секстет с узкими пиками ( $\Gamma = 0.24\text{--}0.27$  мм/с) и  $H_{\text{эфф}} \approx 300$  кЭ, сформированный хорошо окристаллизованным гётитом. В целом на оксигидроксида железа приходится 46 % площади спектрального контура полной пробы, 35 % в спектре магнитной части и 56 % в спектре немагнитной части вещества метеорита. По большей части (80-90 %) оксигидроксида железа должны быть рентгеноаморфными.

Мёссбауэровский парциальный спектр магнетита  $(\text{Fe}^{3+})_{\text{A}}[\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}]_{\text{B}}\text{O}_4$  хорошо проявлен в спектрах магнитной фракции метеорита; его следы имеются также в спектре полной пробы (см. рис. 4). Спектр представляет собой пару секстетов от ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдрических А-позициях ( $H_{\text{эфф}} = 491$  мм/с) и от обменных пар ионов  $\text{Fe}^{2+}\text{--}\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{Fe}^{2.5+}$ ,  $H_{\text{эфф}} = 444$  мм/с) в октаэдрических В-позициях решетки минерала. Отношения парциальных площадей секстетов магнетита (см. табл. 1) указывают на неидеальный состав минерала. Нарушение идеального распределения интенсивностей секстетов магнетита может быть связано с изоморфизмом  $\text{M}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  ( $\text{M}^{2+} = \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+} \dots$ ). С уче-



том большого количества в составе метеорита оксигидроксидов железа, можно предположить, что магнетит окислен ( $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ). В этом случае соотношения площадей секстетов соответствуют структурной формуле  $(\text{Fe}^{3+})_A[\text{Fe}^{3+}_{1.4}\text{Fe}^{2+}_{0.4}\square_{0.2}]_B\text{O}_4$ , где  $\square$  – вакансии Fe, а данный оксид железа  $\text{Fe}_{2.8}\text{O}_4$  является переходной магнетит-маггемитовой фазой:  $(\text{Fe}^{3+})[\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}]\text{O}_4 - (\text{Fe}^{3+})[\text{Fe}^{3+}_{1.67}\square_{0.33}]\text{O}_4$ .

Парамагнитные дублеты  $\text{Fe}^{2+}$  в спектрах имеют примерно равные значения изомерного сдвига (1.14 мм/с), различаясь величиной квадрупольного расщепления (см. рис. 4, табл. 1). Дублет с большей величиной  $QS = 2.95$  мм/с, очевидно, относится к железистому форстериту, а дублет с меньшей величиной  $QS \approx 2.0\text{--}2.2$  мм/с – к ортопироксену [2, 13]. При фитинге Мёссбауэровских спектров в диапазоне скоростей  $\pm 11$  мм/с выявляется небольшая анизотропия компонент обоих дублетов, связанная с неполным наложением сигналов от ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в двух структурных октаэдрических позициях M1 и M2 оливина и ортопироксена. Позиции M1 катионов имеют меньшую степень искажения октаэдрической координации и большие значения величин QS на ядрах железа. В структуре оливина позиции M1, M2 различаются мало, примерно равностаселены ионами  $\text{Fe}^{2+}$  с близкими значениями IS, QS. В ортопироксене структурные позиции M1 и M2 существенно различаются координацией катиона и мёссбауэровскими параметрами  $\text{Fe}^{2+}$ . В бронзитовой разновидности ортопироксена ионы  $\text{Fe}^{2+}$  преимущественно заселяет позиция M2 с  $QS \sim 2.0$  мм/с [9, 13].

Дублетная часть спектра SE-1nm, записанная с двое большим разрешением в диапазоне скоростей  $-4 - +4$  мм/с показана на рис. 5. Для определения отдельных вкладов позиций M1, M2 использована модель пары симметричных дублетов. Для мало различающихся октаэдрических позиций  $\text{Fe}^{2+}(\text{M1})$  и  $\text{Fe}^{2+}(\text{M2})$  в структуре оливина принята равная ширина пиков их дублетов в мёссбауэровском спектре. Полученные параметры дублетов спектра представлены в табл. 2. В структуре оливина имеется небольшой перевес в заселенности ионами  $\text{Fe}^{2+}$  позиций M1, в структуре ортопироксена преимущественно заселены позиции M2. Аналогичное распределение железа в данных минералах отмечается и при изучении других метеоритов [11, 13].

### Обсуждение результатов

Мёссбауэровские данные табл. 1 дают представление о распределении железа по выявленным в метеорите минеральным фазам. Исходя из относительных площадей под Мёссбауэровскими спектральными

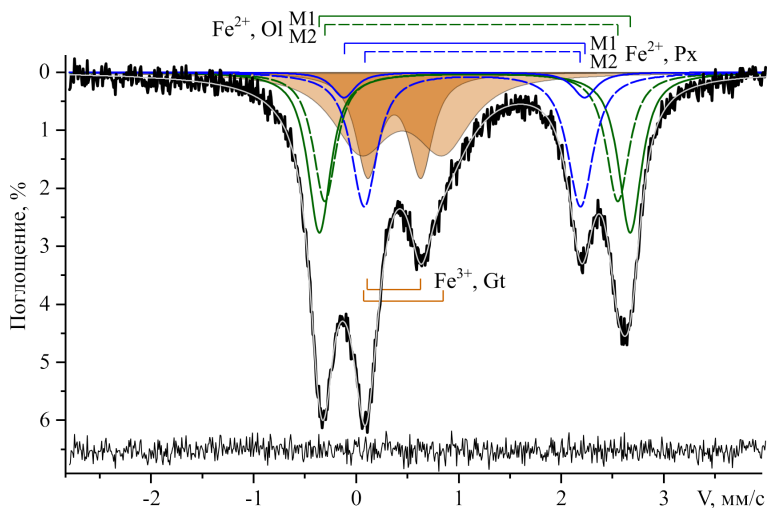


Рис. 5. Дублетная часть Мёссбауэровского спектр пробы SE-1nm вещества метеорита и результаты её декомпозиции. Фоновый сигнал скететов оксидгидроксида железа удален. Gt – суперпарамагнитные дублеты  $\text{Fe}^{3+}$  оксидгидроксида; Ol, Px – дублеты  $\text{Fe}^{2+}$  оливина и пироксена.

ми компонентами (см. табл. 1) с учетом различных значений факторов Дебая-Валлера для ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  [16] получаем следующее распределение железа (ат. %) между минеральными фазами: оксидгидроксида (43), магнетит (2), камасит (11), троилит (6), силикаты (37). Количество несвязанного и сульфидного железа ниже силикатного  $\text{Fe}^{2+}$  и по этому признаку метеорит относится к обыкновенным L или LL-хондритам. Изученный метеорит был подвержен интенсивным гипергенным преобразованиям металлической фазы с образованием оксидгидроксида железа. Выносу железа был подвержен также троилит. Обнаруженный в небольших количествах магнетит, который обычно относят к вторичным минералам, образуется при окислении камасита и сульфидов железа [5]. Скелетные кристаллы магнетита формируются также из оливина в ходе атмосферного нагрева метеоритов. Не исключено, что частично оксидгидроксида железа являются привнесенными. Тем не менее, в исходном состоянии метеорит имел значительно большее содержание металлической и сульфидной фаз железа.

По значениям фаялитового (Fa) и ферросилитового (Fs) миналов оливина и пироксена, полученных методами рентгеновской дифракции и ИКС, метеорит занимает промежуточное положение между

**Параметры Мёссбауэровских дублетов  
парамагнитной части спектра обр. SE-1nm**

Дублет	*IS, мм/с	*QS, мм/с	*Г, мм/с	*А, %	Структурная позиция
D1 Fe <sup>2+</sup>	1.157 <sub>2</sub>	3.030 <sub>4</sub>	0.27	20.4 <sub>3</sub>	Оливин Fe <sup>2+</sup> (M1)
D1' Fe <sup>2+</sup>	1.124 <sub>2</sub>	2.857 <sub>5</sub>	0.27	16.5 <sub>3</sub>	Fe <sup>2+</sup> (M2)
D2 Fe <sup>2+</sup>	1.05 <sub>1</sub>	2.35 <sub>3</sub>	0.27	3.2 <sub>4</sub>	Ортопироксен Fe <sup>2+</sup> (M1)
D2' Fe <sup>2+</sup>	1.134 <sub>4</sub>	2.11 <sub>3</sub>	0.30	19.1 <sub>6</sub>	Fe <sup>2+</sup> (M2)
D Fe <sup>3+</sup>	0.45 <sub>1</sub>	0.80 <sub>2</sub>	0.66 <sub>3</sub>	22.5 <sub>6</sub>	Суперпарамагнитные оксигидроксиды Fe <sup>3+</sup>
D' Fe <sup>3+</sup>	0.372 <sub>4</sub>	0.52 <sub>1</sub>	0.28 <sub>1</sub>	13.3 <sub>4</sub>	

\* – расшифровку смотри в табл. 1.

Н и L петрологическими типами хондритов по [13]. Согласно данным Мёссбауэровской спектроскопии (см. табл. 1, 2), частное распределение силикатного железа в оливине и пироксене ( $Fe_{ol}^{2+} : Fe_{px}^{2+}$ ), находится в диапазоне от 0.60 : 0.40 до 0.63 : 0.37 и соответствует Н-хондритам [11].

Распределение Fe<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> по структурным позициям M1, M2 в оливине и пироксене связано с температурой равновесия катионного распределения и, соответственно, термической историей метеорита. Использование значений Fa или Fs и Мёссбауэровских данных о распределении Fe<sup>2+</sup> в оливине и пироксене в позиции M1, M2, позволяет рассчитать коэффициент распределения Fe<sup>2+</sup>– Mg и определения температуры равновесия катионного распределения [13]. Считая фактор Дебая-Валлера для позиций M1, M2 равным, значения площадей соответствующих дублетов в табл. 2 дают отношение M1:M2 = 1.24±0.03 для оливина и M1:M2 = 0.17±0.02 для пироксена. Для полученных рентгенодифракционных значений фаялитового (Fa<sub>21-23</sub>) и ферросилитового (Fs<sub>18-20</sub>) миналов, температуры равновесия катионного распределения составляют 910±110 °С по оливину и 880±60 °С по пироксену и соответствуют высокой степени теплового метаморфизма петрологического типа 4.

### Заключение

В сильно выветрелой находке 2017 г. метеорита пустыни Атакама методом Мёссбауэровской спектроскопии установлено, что количество реликтов несвязанного и сульфидного железа существенно ниже сили-

катного  $\text{Fe}^{2+}$ , что характерно для обыкновенных L или LL-хондритов. Небольшая часть железа относится к магнетиту (2 ат. %) сформированному при падении метеорита за счёт окисления камасита и сульфидного железа. Наличие 40 ат. % железа в оксигидроксидных фазах, дефицитный по железу троилит свидетельствуют о первично высокой доле несвязанного и сульфидного железа, характерной для H-хондритов.

На принадлежность изученного метеорита к H-группе обыкновенных хондритов указывает также распределение железа между оливином и пироксеном, а его распределение по M1 и M2 октаэдрическим позициям в кристаллической решетке данных минералах позволяет предполагать, что метеорит испытал высокую степень (тип 4) теплового метаморфизма. Таким образом, по данным Мёссбауэровской спектроскопии изученный метеорит наиболее близок к обыкновенному хондриту петрологического типа H4.

*Исследования выполнены на оборудовании ЦКП «Геонаука» (ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН) в рамках НИР ГР № АААА-А17-117121270036-7. Авторы благодарны Н. Ю. Никуловой (ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН) за предоставленный для изучения материал и данные его химического анализа.*

### Литература

1. Галимов Э. М., Колотов В. П., Назаров М. А., Костицын Ю. А., Кубракова И. В., Кононкова Н. Н., Рощина И. А., Алексеев В. А., Кашкаров Л. Л., Бадюков Д. Д., Севастьянов В. С. Результаты вещественного анализа метеорита Челябинск // Геохимия. 2013. № 7. С. 580-598.
2. Лютеев В. П., Потапов С. С., Исаенко С. И., Лысюк А. Ю., Симакова Ю. С., Самотолкова М. Ф. Минеральное вещество метеорита Челябинск: ИК-поглощение, комбинационное рассеяние и мёссбауэровская спектроскопия  $^{57}\text{Fe}$  // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, 2013. № 7. С. 2-9.
3. Лютеев В. П., Потапов С. С., Лысюк А. Ю., Симакова Ю. С. Метеорит Челябинск: спектроскопические методы исследования // Минералогия техногенеза-2013. Миасс: ИМин УрО РАН, 2013. С. 77-90.
4. Никулова Н. Ю., Лютеев В. П., Астахова И. С., Игнатьев Г. В., Куликова К. В., Лысюк А. Ю., Макеев Б. А., Сандула А. Н., Симакова Ю. С., Филиппов В. Н., Шуйский А. С. Минералого-петрографическая и геохимическая характеристика метеорита SE (пустыня Атакама, Чили) // Вестник геонаук. 2020. № 4. С. 9-12. DOI: 10.19110/geov.2020.4.2
5. Печерский Д. М., Марков Г. П., Цельмович В. А., Шаронова З. В. Внеземные магнитные минералы // Физика Земли. 2012. № 7-8. С. 103-120.
6. Bowey J. E., Morlok A., Kohler M., Grady M. 2–16  $\mu\text{m}$  spectroscopy of micron-sized enstatite ( $\text{Mg, Fe}$ ) $_2\text{Si}_2\text{O}_6$  silicates from primitive chondritic meteorites // Monthly Notices of the Royal Astronomical Society. 2007. V. 376(3). P. 1367-1374.

7. Duke D. A., Stephens J. D. Infrared investigation of the olivine group minerals // Amer. Miner. 1964. V. 49. P. 1388-1406.
8. Fisher G. W., Medaris L. G. Cell dimensions and X-ray determinative curve for synthetic Mg-Fe olivines // Amer. Miner. 1969. V. 54. P. 741-753.
9. Klima R. L., Pieters C. M., Dyar M. D. Spectroscopy of synthetic Mg-Fe pyroxenes I: Spin-allowed and spin-forbidden crystal field bands in the visible and near-infrared // Meteoritics and Planetary Science. 2007. V. 42. № 2. P. 235-253.
10. Loursnathan S. J., Smith M. A. Cell dimensions of olivine // Mineral. Mag. 1968. V. 36. P. 1113-1134.
11. Maksimova A. A., Oshtrakh M. I., Petrova E. V., Grokhovsky V. I., Semionkin V. A. Comparison of iron-bearing minerals in ordinary chondrites from H, L and LL groups using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2017. V. 172. P. 65-76. DOI: 10.1016/j.saa.2016.04.032
12. Maksimova A. A., Oshtrakh M. I., Petrova E. V., Grokhovsky V. I., Semionkin V. A. The <sup>57</sup>Fe hyperfine interactions in the iron bearing phases in different fragments of Chelyabinsk LL5 meteorite: a comparative study using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution // Hyperfine Interaction. 2015. V. 230. P. 79-87.
13. Oshtrakh M. I., Petrova E. V., Grokhovsky V. I., Semionkin V. A. A study of ordinary chondrites by Mössbauer spectroscopy with high-velocity resolution // Meteoritics & Planetary Science. 2008. V. 43. № 5. P. 941-958. DOI: 10.1007/978-3-540-78697-9\_129
14. Roges G. B., Huggins R. E. Cation Determinative Curves for Mg-Fe-Mn Olivines from Vibrational Spectra // Amer. Miner. 1972. V. 57. P. 967-985.
15. Turnock A. C., Lindsley D. H., Grover J. E. Synthesis and Unit Cell Parameters of Ca-Mg-Fe Pyroxenes // Amer. Miner. 1973. V. 58. P. 50-59.
16. Vandenberghe R. E., De Grave E. Application of Mössbauer Spectroscopy in Earth Sciences // Mössbauer Spectroscopy. Tutorial Book (Ed. by Yutaka Yoshida and Guido Langouche). Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013. P. 91-186. DOI: 10.1007/978-3-642-32220-4\_3.

М. С. Колкова

**МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА  
ТИТАНОМАГНЕТИТОВЫХ РУД МЕДВЕДЁВСКОГО  
МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

M. S. Kolkova

**MINERAL-TECHNOLOGICAL EVALUATION OF  
TITANOMAGNETITE ORE OF MEDVEDEVSKY DEPOSIT**

Titanomagnetite ores are promising raw materials for the production of titanium and iron products. The article proposes to trace the behavior of minerals in a magnetic field and during oxidative firing.

Расширение минерально-сырьевой базы черной металлургии играет важную роль в развитии промышленного потенциала России и формировании ее экономических показателей. Комплексные железо-титановые руды являются перспективным сырьем для получения железного и ильменитового концентратов. На данный момент добыча титаномagnetитовых руд ведется только на одном низкотитанистом Гусевогорском месторождении ( $\text{TiO}_2$  менее 3 %) с получением железного концентрата [6, 8].

Проблема вовлечения в освоение титаномagnetитовых и ильменит-титаномagnetитовых руд с содержанием  $\text{TiO}_2$  более 3 %, составляющих 25.3 % запасов РФ, связана с отсутствием возможности получения кондиционного железного концентрата, удовлетворяющего требованиям доменного производства [2]. В связи с этим, необходимы более прогрессивные решения в области обогащения руд с позиции их минералогических особенностей, влияющих на поведение минералов и микроагрегатов в разделительных процессах. Поэтому изучение железо-титановых руд Медведёвского месторождения, характеризующихся гетерогенностью морфоструктурного состава и осложненных постмагматическими процессами, с точки зрения прогнозной оценки их переработки является весьма актуальным.

Вкрапленные титаномagnetитовые руды месторождения представляют собой среднезернистые меланократовые габбро-нориты, пре-

терпевшие постмагматические изменения: амфиболизацию, сосюритизацию, участками альбитизацию, хлоритизацию и мартитизацию [7].

Для изучаемых руд доминирующими являются рудно-силикатные и силикатно-рудные ассоциации, обладающие первичными – сидеронитовым и (или) интерстиционным строением и вторичными структурами – растворения и замещения. Рудные микроагрегаты характеризуются структурами распада твердых растворов (магнетит-ильменит, гематит-ильменит) и замещения (развитие процесса мартитизации). Продукты окислительного распада твердого раствора ряда ильменит-магнетит отличаются морфологией и размерами выделений ильменита, а также его пространственным расположением в минерале-хозяине – магнетите. Различают паркетную, тонкорешетчатую структуры и структуру сегрегационного обособления, отражающие разные этапы эволюционного развития титаномагнетита [6].

Руды являются комплексными, содержание главных рудообразующих элементов – железа, ванадия и титана составляет 23.67 %, 0.26 % и 8.64 % соответственно. Железо связано в основном с железосодержащими силикатами – сине-зелёной роговой обманкой и хлоритом. Меньшее количество идет на образование рудных минералов, таких как магнетит, ильменит и гематит. Титан почти полностью связан с ильменитом, и только небольшое количество содержится в магнетите и роговой обманке.

Минеральный состав изучаемых руд представлен нерудными минералами, в основном (%), амфиболом (60), хлоритом (6), плагиоклазом (5), кварцем (2), эпидотом (6), и рудными (22) – ильменитом, магнетитом, гематитом, пиритом и гидроксидами железа. Следует отметить, что магнетит и ильменит большей частью встречаются в виде микроагрегата – титаномагнетита.

Ильменит преимущественно встречается как продукт распада твердого раствора ряда ильменит-магнетит, свободный ильменит имеет подчиненное значение. К основным его морфологическим разновидностям относятся: свободные аллотриоморфные зерна, иногда в сростаниях с титаномагнетитом; продукты распада твердого раствора ряда ильменит-магнетит; идиоморфные и аллотриоморфные выделения, образовавшиеся в результате замещения матрицы магнетита более поздними фемическими минералами.

Для ильменита паркетной структуры характерно самое низкое содержание  $TiO_2$  – 47.68-50.14 % при FeO и  $Fe_2O_3$ , равных 45.10-47.47 % и 1.47-3.85 % соответственно. С увеличением степени перекристаллизации количество  $TiO_2$  увеличивается до 48.96-50.07 % для микроагрегатов тонкорешетчатой структуры и 51.02-52.50 % для ильменита сегрегаци-

онного обособления, а содержание FeO – 42.05-43.78 % и 43.44-45.91 % соответственно. Примесные компоненты при этом составляют: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 5.24-5.68 % и 0.2-2.97 %; MnO – 0.45-1.24 % и 0.70-1.14 % соответственно для микроагрегатов тонкорешетчатой структуры и сегрегационного обособления.

Титаномагнетит обычно образует ксеноморфные зерна, подчиняясь контурам силикатных минералов. Микроагрегаты титаномагнетита характеризуются структурной и фазовой неоднородностью, обусловленной наличием продуктов распада твердого раствора ряда ильменит-магнетит и осложненной процессами мартитизации и замещением вторичными силикатами. В результате собирательной перекристаллизации структуры распада твердого раствора происходит не только укрупнение ильменита, но и очищение магнетитовой матрицы титаномагнетита от элементов-примесей, что четко прослеживается в изменении его элементного состава. Минеральные агрегаты титаномагнетита подвержены гипергенным процессам мартитизации, в рудах фиксируются разные стадии мартитизации от начальной до конечной, при этом ильменит не изменяется.

Для титаномагнетита паркетной структуры характерно самое низкое содержание Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 64.63-66.89 % при TiO<sub>2</sub> и V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, равных 0.77-1.93 % и 0.89-1.09 %, соответственно. С увеличением степени перекристаллизации количество Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> увеличивается до 65.89-67.68 % для микроагрегатов тонкорешетчатой структуры и 66.43-67.31 % для магнетита сегрегационного обособления. Примесные компоненты при этом составляют TiO<sub>2</sub> – 0.43-1.05 % и 0.53-0.88 %; V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0.72-1.22 % и 0.83-1.11 % соответственно для микроагрегатов тонкорешетчатой структуры и сегрегационного обособления.

Подготовка руды к обогащению начинается с процессов рудоподготовки, где при дроблении руды образуются сrostки с разным соотношением и размером рудных и нерудных минералов, что определяется их морфологическими особенностями и контрастностью физических свойств. Установлено, что оптимальным классом крупности является -0.125+0.071 мм, обусловленным наилучшим разделением рудных и нерудных минералов с учетом последующей более глубокой переработки.

В основе выбора методов обогащения вкрапленной титаномагнетитовой руды лежат технологические свойства минералов, а именно их контрастность. Резкие различия в значениях удельной магнитной восприимчивости рудных минералов по сравнению с основной массой нерудных, предопределили ведущий метод обогащения – магнитную сепарацию.



Исследования с учетом кристаллохимических и морфоструктурных особенностей ильменита и магнетита показали, что при низких значениях напряженности магнитного поля ( $H = 10$  мТл) будут выделяться микроагрегаты титаномагнетита паркетной структуры с относительно низкой и средней интенсивностью мартитизации (рис. 1). При повышении значения напряженности магнитного поля в продуктах сепарации заметно увеличивается содержание титаномагнетита тонкорешетчатого строения и структуры собирательной перекристаллизации, и относительная интенсивность его мартитизации [3].

Ильменитовый продукт получают при  $H = 140$  мТл. С понижением класса крупности в ильменитовом продукте фиксируются мартитизированные микроагрегаты титаномагнетита (рис. 2), что обусловлено неоднородностью их строения – наличием продуктов распада твердых растворов ряда ильменит-магнетит и степенью замещения магнетита гематитом.

Особенности состава и строения рудных минералов и микроагрегатов позволили селективно в процессе магнитной сепарации получить ильменитовый и титаномагнетитовый продукты. Содержание  $TiO_2$

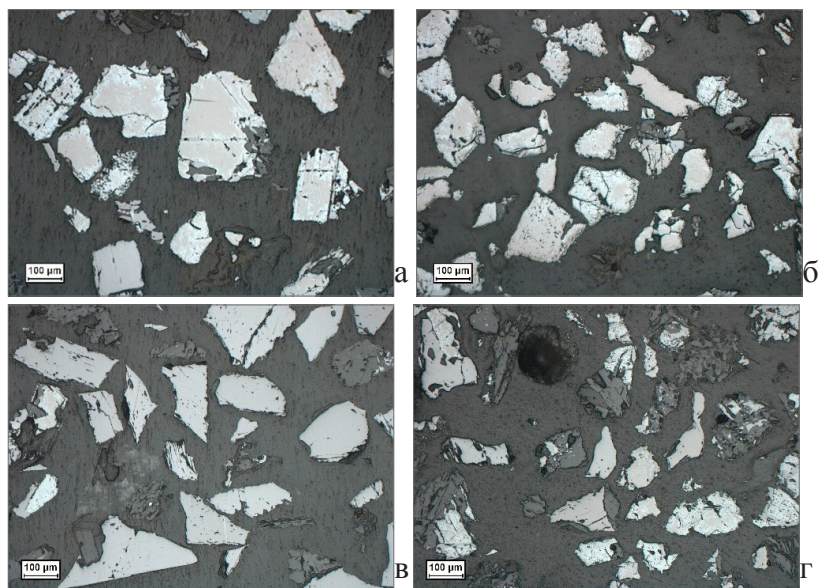


Рис. 1. Гетерогенность строения микроагрегатов титаномагнетита при  $H = 10$  мТл (а, б);  $H = 140$  мТл (в, г) класса крупности  $-0.25+0.125$  мм. Отраженный свет, николи параллельны.

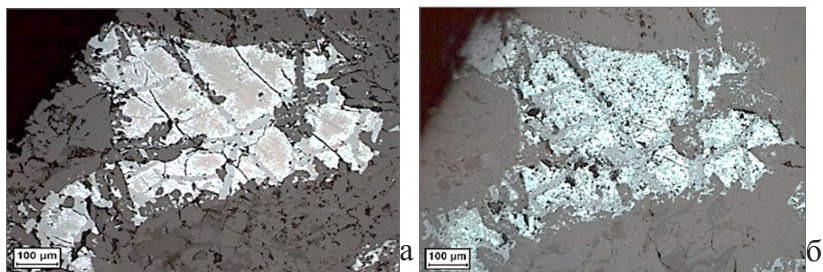


Рис. 2. Титаномагнетитовый агрегат до (а) и после (б) эксперимента. Отраженный свет, николи параллельны.

в титаномагнетитах превышает допустимые значения кондиционного продукта. Учитывая, что магнетит подвержен процессам мартитизации, т.е. природный процесс окисления инициирован природой, то целесообразно продолжить процесс окисления в технологических условиях для возможной гомогенизации рудных агрегатов титаномагнетита.

При окислительном обжиге (24, 48 и 72 ч. При  $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) протекают процессы гетерогенного окисления минералов, сопровождающиеся их твердофазным превращением с перераспределением химических элементов между отдельными минеральными фазами и образованием более устойчивых соединений – гематита, псевдобрукита и рутила.

В результате твердофазных реакций мартитизированный титаномагнетит (с ламелями ильменита) полностью претерпел изменения с формированием микроагрегатов псевдобрукит-гематитового состава [1]. Ильменит, как самостоятельная фаза, преобразован в сложные мелкозернистые агрегаты рутил-псевдобрукитового состава с увеличением площади выделения, что предопределило гетерогенность его строения и состава, связанную с нуклеацией рутила.

Следует отметить, что вновь сформированные минералы, большей частью, являются твёрдыми растворами. Гематит, как продукт преобразования мартитизированного магнетита содержит до 3.00 % диоксида титана. Рутил образует ограниченные твердые растворы с псевдобрукитом, что наблюдается в продуктах термической обработки руды (точка эвтектики смещена в сторону псевдобрукита). Псевдобрукит присутствует как крайний член или как фаза промежуточного состава продуктов распада твердых растворов ряда псевдобрукит-рутил и псевдобрукит-гематит.

Установлено, что с уменьшением крупности материала интенсивность процесса твердофазного превращения увеличивается, поэтому оп-

тимальными классами являются – 0.25+0.125 мм и -0.125+0.071 мм. Необходимым временным интервалом обжига является 72 часа, в течение которых происходит практически полное твердофазное превращение первичных минералов в более устойчивые фазы, являющиеся большей частью твердыми растворами ряда псевдобрукит-гематит и рутил-псевдобрукит. Полученные результаты позволяют прогнозировать повышенные раскрытия микроагрегатов в технологических процессах.

### Литература

1. *Бережной А. С.* Многокомпонентные системы окислов. Киев: Наукова Думка, 1970. 544 с.
2. *Газалеева Г. И., Мушкетов А. А., Сопина Н. А.* Проблемы снижения содержания титана в обогатительных и металлургических переделах при переработке титаномагнетитов // Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР: труды науч.-практ. конф. с междунар. участием и элементами школы для молодых ученых (2-4 окт. 2013 г.). Екатеринбург, 2013. С. 375-380.
3. *Горбатова Е. А., Пирогов Б. И., Колкова М. С., Колесатова О. С.* Определение возможности разделения титаномагнетита и ильменита при селективной сепарации титаномагнетитовых руд // Известия Уральского государственного горного университета. 2020. Вып. 1 (57). С. 140-149.
4. *Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов»:* [http://vims-geo.ru/documents/402/Gosdoklad\\_2018.pdf](http://vims-geo.ru/documents/402/Gosdoklad_2018.pdf).
5. *Ляпунов Л., Макушев С.* Обоганительные перспективы ЕВРАЗ КГОКа // Глобус. 2019. № 4 (58). С. 139-145.
6. *Мальшев И. И., Пантелеев П. Т.* Титаномагнетитовые месторождения Урала. М.: Изд-во АН СССР, 1934. 120 с.
7. *Попов В. А.* Практическая генетическая минералогия. Екатеринбург: УрО РАН, 2011. 167 с.
8. *Холоднов В. В., Бочарникова Т. Д., Шагалов Е. С.* Состав, возраст и генезис магнетит-ильменитовых руд среднерифейского стратифицированного Медведёвского массива (Кусинско-Копанский комплекс Южного Урала) // Литосфера. 2012. № 5. С. 145-165.

А. В. Светлов, Е. А. Красавцева, А. А. Горячев

**ПОДХОДЫ К ПЕРЕРАБОТКЕ ОТХОДОВ  
ГОРНОПРОМЫШЛЕННОГО СЕКТОРА  
МУРМАНСКОЙ ОБЛАСТИ**

A. V. Svetlov, E. A. Krasavtseva, A. A. Goryachev

**APPROACHES TO WASTE PROCESSING  
OF THE MURMANSK REGION MINING SECTOR**

On the example of technogenic objects of Kola MMC JSC (Kola MMC), the possibilities of using this raw material for the wastewater treatment and for non-ferrous metals recovery are considered. The paper considers flotation tails, as well as a fine suspension and sediments from primary ponds-settlers of mine waters from the Severny mine. According to the results of x-ray analysis, it was found that the sediments contain ore material suitable for use in existing technological schemes of enrichment. Over 12 days of granular sediments leaching, 18% nickel and 19.5% copper were recovered in the solution. Suspensions of settling ponds were also evaluated as a material for creating a sorbent. Within 7 days of supplying a model solution, 76% nickel and 89% copper were sorbed on granules. For the processing of copper-nickel tails, a method for their preliminary sulfuric acid granulation followed by heap leaching was considered. The use of a 0.5 % solution of sulfuric acid with the addition of 2 g/l  $\text{NaNO}_2$  as an oxidizing agent made it possible to recover 37.2 % nickel and 6.2 % copper in 10 days of leaching.

Проблема накопленных отходов от горнопромышленного сектора остро стоит во всем мире. Российская Федерация является крупнейшей страной в мире по площади территории, вместе с тем объемы накопленных горнопромышленных отходов у нас также значительны. Отведение площадей под складирование и хранение отходов, безусловно, оказывает негативное воздействие на окружающую среду, как с позиции изменения структуры ландшафта, так и гидрологических характеристик рельефа, вместе с тем создается длительная постоянная нагрузка на водный и воздушный бассейны, происходит загрязнение почв прилегающих территорий. Актуальность переработки техногенных объектов, которыми можно

считать практически все горнопромышленные отходы, поддерживается постоянным снижением качества действительной рудной базы.

Российская Федерация располагает территориями, на которых свыше 300 тыс. га земель занято техногенными отходами, в отвалах и хвостохранилищах накоплено порядка 100 млрд. т отходов [1, 2]. На территории Мурманской области функционирует ряд крупных горнопромышленных предприятий: АО «Кольская ГМК» (ПАО «ГМК «Норильский никель»), КФ АО «Апатит» (ПАО «ФосАгро»), АО «Ковдорский ГОК» (АО «МХК «ЕвроХим») и другие. В регионе ежегодно складывается более 200 млн. т горнопромышленных отходов (ГПО) – забалансовых руд, породных отвалов, хвостов обогащения и шлаков, общий объем которых к настоящему времени достиг около 8 млрд. т. Поддержание отвалов вскрышных пород и шлаков, хвосто- и шламоохранилищ требует значительных капитальных и материальных затрат, на длительное время выводятся из хозяйственного оборота значительные площади земель [4, 6].

На примере техногенных объектов АО «Кольская ГМК» (КГМК) (г. Заполярный, Мурманская область), рассмотрены возможности использования данного сырья в качестве геохимического барьера (или его составляющей) с целью очистки сточных вод, а также для доизвлечения цветных металлов. В работе рассмотрены хвосты флотации, а также мелкодисперсные взвеси и донные отложения из первичных прудков-отстойников рудничных вод рудника «Северный». Стоит отметить, что предприятие рассматривает имеющиеся у них донные отложения как некондиционный источник ценных металлов.

Ранее в работах [3, 9] были показаны перспективные направления работы с хвостами обогащения руд КГМК. Продемонстрирована возможность флотационного извлечения цветных металлов из отвальных хвостов обогащения медно-никелевых руд текущего производства. Изучено атмосферное выщелачивание полученного флотационного концентрата. Также проведена работа по кучному выщелачиванию предварительно агломерированного материала хвостов обогащения. Исследован подход к использованию материала для формирования геохимического барьера. С одной стороны барьер из предварительно подготовленных хвостов обогащения может служить сорбентом для очистки сточных вод предприятия, загрязненных цветными металлами, а с другой – служить перспективным к переработке и доизвлечению цветных металлов объектом, по достижению емкости сорбента.

В 2016 г. при реконструкции прудков-отстойников КГМК были отобраны пробы донных отложений, образованные осевшими взвесями. В данной работе рассмотрены перспективные возможности ис-

пользования этих донных отложений в качестве техногенного сырья для извлечения меди и никеля. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что объект содержит рудный материал, пригодный для использования в существующих технологических схемах обогащения. Типичными минералами являются: кальцит  $\text{CaCO}_3$ , кварц  $\text{SiO}_2$ , хлорит  $(\text{Mn,Al})_6(\text{OH})_8(\text{Si,Al})_2$ , энстатит  $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ , антигорит  $(\text{Mg,Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , тальк  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , форстерит  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , монтмориллонит  $(\text{Na,Ca})_{0.3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , пентландит  $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$  и пирротин  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ . Среднее содержание в отобранных образцах составило 0.36 % никеля и 0.16 % меди. Подобные содержания характерны для объектов, перерабатываемых методом кучного выщелачивания [10-13].

В качестве технологии переработки донных отложений рассмотрен метод кучного выщелачивания с предварительной их грануляцией. Грануляцию вели при соотношении Т:Ж = 2.5:1 с применением 30 %-го раствора серной кислоты. Полученные гранулы диаметром 3-4 мм были размещены в виде штабеля в стеклянном перколяторе. Выщелачивание штабеля вели 12 суток, первые 6 – дистиллированной водой, далее – 2 %-ым раствором серной кислоты. За указанный период в раствор извлечено 18 % никеля и 19.5 % меди. Эти значения значительно выше по сравнению с выщелачиванием хвостов обогащения. За аналогичный период работы с гранулированными хвостами в раствор извлечено только 8 % никеля и 4 % меди [3].

Кроме того, осевшие взвеси прудков-отстойников также были оценены как материал для создания сорбента. Аналогично подходу для кучного выщелачивания материал предварительно гранулировали. Далее полученные гранулы обжигали в муфельной печи при температуре 700 °С, в течение двух часов. Изучение сорбционных свойств обожжённых гранул проводили, подавая на штабель в стеклянном перколяторе модельный раствор, приготовленный из сульфатов меди и никеля. Раствор содержал 1 г/л иона  $\text{Cu}^{2+}$  и 1 г/л иона  $\text{Ni}^{2+}$ . В течение 7 дней барьер показывал стабильный результат – 76 % никеля и 89 % меди сорбировалось на гранулах.

Накопленный опыт по использованию кучного выщелачивания обосновывает необходимость дальнейших поисков оптимальных режимов подготовки гранул хвостов обогащения для интенсификации перехода металлов в раствор с одной стороны, а с другой – необходим поиск решений для оптимизации схем технологического процесса кучного выщелачивания [3, 6, 9]. Естественным препятствием являются сложные климатические условия, как в Мурманской области, так и на всей территории Российской Арктики, затрудняющие круглогодичную

эксплуатацию штабеля и сбора растворов. Целесообразно рассмотреть возможность предварительной подготовки сырья (грануляции) до периода отрицательных температур, с использованием естественного замораживания как альтернативного механизма химического воздействия на материал для интенсификации последующего выщелачивания в летний период. Известно, что процессы химического выветривания с участием атмосферного кислорода могут ускоряться в присутствии катализаторов, роль которых в сульфидных отвалах наряду с ионами трехвалентного железа играют кислородные соединения азота, поступающие из атмосферы в виде кислотных выпадений. Кинетически наиболее реакционноспособной формой среди соединений азота является азотистая кислота. Это связано с тем, что высокая химическая активность данного соединения выражается в его способности выступать как в роли окислителя, так и восстановителя в зависимости от состава среды [5, 7, 8].

Проведено исследование, в котором грануляция хвостов обогащения КГМК выполнялась по следующим условиям: Т:Ж=5:1, связующее – 30 %-ый раствор  $H_2SO_4$ , хвосты неизмельченные. Содержание металлов в исходных хвостах: Ni = 0.22 %, Cu = 0.086 %. Полученные гранулы орошались 0.5 %-ым раствором серной кислоты, содержащим окислитель, в одном случае – трехвалентное железо (2 г/л), в другом – нитрит натрия (2 г/л). Всего было сформировано 4 группы образцов (по две на каждый окислитель). Две группы гранул (разные окислители) были заморожены, и хранились при температуре -15 °С, в течение шести месяцев, две группы хранились при температуре 19 °С тот же отрезок времени.

Выщелачивание вели на протяжении 10 суток дистиллированной водой. Использование  $NaNO_2$  и последующее хранение гранул в условиях отрицательных температур позволило добиться максимального извлечения металлов в раствор. К концу эксперимента в данной серии опытов в раствор перешло 37.2 % никеля и 6.2 % меди. Содержание никеля в пробах росло в первые двое суток с последующим снижением до конца эксперимента. Максимальное содержание никеля в растворе составило 1264.5 мг/л, а меди – 30.8 мг/л.

*Работа выполнена в рамках темы НИР № 0226-2019-0001 и частично поддержана из средств гранта РФФИ № 18-05-60142 Арктика.*

## Литература

1. Аксенов Е. М., Садыков Р. К., Алискеров В. А., Киперман Ю. А., Комаров М. А. Техногенные месторождения – проблемы и перспективы вовлечения в хозяйственный оборот // Разведка и охрана недр. 2010. № 2. С. 17-20.

2. Быховский Л. З., Спорыхина Л. В. Техногенные отходы как резерв пополнения минерально-сырьевой базы: состояние и проблемы освоения // Минеральные ресурсы России, 2011. № 4. С.15-20.

3. Денисова Ю. Л., Светлов А. В. Хвосты обогащения медно-никелевых руд АО «Кольская ГМК» и возможные пути использования // Научное издание. Труды Кольского научного центра. Химия и материаловедение (выпуск 2). III Всероссийская научная конференция с международным участием, посвященная 60-летию ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН, «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов», DOI: 10.25702/KSC.2307-5252, УДК 54, ISSN 2307-5252, 1/2018(9) Ч. 2. С. 821-824.

4. Доклад о состоянии и об охране окружающей среды Мурманской области в 2018 г. [Электронный ресурс] / Министерство природных ресурсов и экологии Мурманской области, 2019. Режим доступа: <https://gov-murmman.ru/region/environmentstate/>

5. Маркович Т. И., Разворотнева Л. И. Окислительное выщелачивание сульфидной удоканской руды с участием кислородных соединений азота в криогенных условиях // Вестник ОНЗ РАН. 2011. № 3. NZ6071.

6. Маслобоев В. А., Селезнев С. Г., Макаров Д. В., Светлов А. В. Оценка экологической опасности хранения отходов добычи и переработки медно-никелевых руд // ФТПРПИ. 2014. № 3. С. 138-153.

7. Птицын А. Б. Геохимические основы геотехнологии в условиях мерзлоты. Новосибирск: Наука, 1992. 120 с.

8. Птицын А. Б., Сысоева Е. И. Криогенный механизм образования зоны окисления Удокана // Геология и геофизика, 1995. № 3. С. 90-97.

9. Светлов А. В. Техногенные отходы горно-металлургического комплекса как сырье для очистки собственных сточных вод и доизвлечения цветных металлов // XX научный семинар «Минералогия техногенеза–2019». Миасс: ИМин УрО РАН, 2019. С. 116-120.

10. Masloboev V. A., Seleznev S. G., Svetlov A. V., Makarov D. V. Hydrometallurgical Processing of Low-Grade Sulfide Ore and Mine Waste in the Arctic Regions: Perspectives and Challenges // Minerals. 2018. 8(10). P. 436.

11. Riekkola-Vanhanen M., Palmu L. Talvivaara Nickel Mine – from a project to a mine and beyond // Proceedings of symposium Ni-Co 2013. Springer International Publishers, Switzerland. 2016. P. 269-278.

12. Watling H. R., Elliot A. D., Maley M., W. van Bronswijk, Hunter C. Leaching of a low-grade, copper-nickel sulfide ore. 1. Key parameters impacting on Cu recovery during column bioleaching // Hydrometallurgy. 2009. V. 97. № 3-4. P. 204-212.

13. Watling H. R., Collinson D. M., Watling R. J., Shiers D. W. Simulated heap leaching and recovery of multiple elements from a mineralised black shale // Hydrometallurgy. 2017. № 167. P. 48-57.



А. А. Горячев, Д. В. Макаров, А. Т. Беляевский

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ОБЖИГ  
МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУД С СУЛЬФАТОМ АММОНИЯ  
КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ  
ТАКОГО СЫРЬЯ**

A. A. Goryachev, D. V. Makarov, A. T. Belyaevsky

**LOW-TEMPERATURE ROASTING  
OF COPPER-NICKEL ORES WITH AMMONIUM SULPHATE  
AS A PERSPECTIVE METHOD FOR PROCESSING  
SUCH RAW MATERIALS**

The possibility of using ammonium sulfate for the recovery of non-ferrous metals from the Allarechensk technogenic deposit ore was shown. A mixture of ore and ammonium sulfate was roasted in a muffle furnace to investigate the effect of the mass ratio of the components and grinding degree on the recovery of copper and nickel by subsequent water leaching. The use of ammonium sulfate made it possible to recover over 80 % of copper and nickel. The ratio of 1:7 and grinding of the ore to a fraction <0.04 mm were selected as optimal for roasting.

**Введение**

Для Российской Федерации медно-никелевые руды играют огромную стратегическую роль. В месторождениях, принадлежащих нашей стране, сконцентрировано 35.8 % общемировых запасов никеля и 14.5 % запасов меди. В настоящее время объем добычи никельсодержащих руд в России составляет 25 % от общемирового [2]. Более того, ожидается постепенный рост потребления никеля вследствие развития цифровых технологий и аэрокосмической отрасли.

Несмотря на значительные запасы меди и никеля, качество сырья, поступающего на обогащение, постепенно снижается и предприятия вынуждены вовлекать в переработку более труднообогатимое сырье. В свою очередь, физические методы обогащения – флотация, гравитационная и магнитная сепарация, являющиеся самыми экономичными,

малоэффективны для переработки руд смешанного состава вследствие низкой селективности. Кроме того, в состав сульфидных руд входят такие упорные минералы как пирит и халькопирит, весьма стабильные в кислых и щелочных растворах.

Относительная простота и дешевизна физических методов обогащения до настоящего времени позволяла рентабельно работать многим ведущим предприятиям горно-обогатительной и металлургической отраслей промышленности. Однако в настоящее время получаемые концентраты характеризуются низким качеством, в связи с чем, поиск оптимальной технологической схемы, позволяющей максимально эффективно перерабатывать исходное сырье – главная проблема для горно-обогатительной отрасли.

Одним из путей, перспективных с эколого-экономической точки зрения, является низкотемпературный обжиг медно-никелевого сырья с сульфатом аммония с образованием преимущественно водорастворимых соединений. Сульфат аммония является эффективным с технологической точки зрения аммонийным соединением вследствие своей высокой растворимости [1, 4]. Проведенные исследования по обжигу медно-никелевого сырья с сульфатом аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  позволили установить, что оксиды металлов способны реагировать с образованием водорастворимых сульфатов [5].

### **Объекты и методы исследования**

В лабораторном масштабе проведены исследования, направленные на переработку медно-никелевой руды Аллареченского техногенного месторождения. Все типы руд данного объекта характеризуются приблизительно одинаковым составом рудных минералов и отличаются лишь их количественным соотношением. Основными рудообразующими минералами являются: пирротин, пентландит, халькопирит и магнетит. Содержание металлов в исходном образце составило, %: Ni – 5.9, Cu – 2.5.

Образцы измельченной руды смешивались с сульфатом аммония (аммоний серноокислый 98 %, х.ч., ГОСТ 3760-78) в соотношении 1:2 и 1:7 по массе. Полученную смесь помещали в алундовый тигель и обжигали в муфельной печи СНОЛ 3/11 в течение четырех часов при температуре 400 °С. После обжига клинкер охлаждали на открытом воздухе в течение одного часа.

Затем полученный из печи клинкер выщелачивали в дистиллированной воде при соотношении Т:Ж 1:4. Выщелачивание вели при

температуре 80 °С в течение 40 минут при постоянном перемешивании с интенсивностью 230 об/мин с использованием верхнеприводной мешалки МВ-6. Было исследовано влияние на извлечение металлов таких параметров как степень измельчения шихты (крупность, мм: <0.1; <0.071, <0.064, <0.05, <0.04) и соотношение руды и сульфата аммония при спекании.

Определение содержания меди и никеля в растворах осуществлялось по стандарту ПНД Ф 14.1:2:4.140-98, методом атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией. На базе ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН проведено измерение величины удельной поверхности и сделаны микроснимки образцов руды до и после обжига.

Проведено исследование окислительного обжига методом ДТА. При этом образцы подвергали непрерывному нагреву в корундовых тиглях в печи дериватографа от комнатной температуры до 1000 °С, со скоростью 10 °С/мин. В качестве эталона использовали оксид алюминия, прокаленный при 1200 °С.

### Результаты и обсуждения

Применение метода растровой электронной микроскопии позволило визуально оценить размер, форму и строение частиц измельченной руды. Раскрытие сульфидных зерен – основной критерий, определяющий дальнейшее их взаимодействие с реагентом, максимально полное растрескивание сульфидов при измельчении способствует наилучшему их контакту с сульфатом аммония в процессе последующего обжига. Установлено, что для частиц руды после измельчения характерна, главным образом, осколочная форма (рис. 1). Особое значение имеет вскрытие зерен халькопирита, являющегося основным концентратом меди в руде рассматриваемого месторождения, вследствие его упорности при взаимодействии с реагентами.

Необходимо учитывать, что характер распределения руды рассматриваемого месторождения по классам крупности непостоянен. Основная доля рудного материала сконцентрирована во фракции -150 +10 мм. Кроме того, начиная с классов крупностью менее 40 мм, содержание никеля в них значительно снижается: от 0.53 % в классе -40 + 25мм до 0.16-0.18 % в классах менее 0.10 мм. Содержание меди в зависимости от класса крупности практически не изменяется и колеблется в пределах 0.28-0.65 %. Выход фракции <0.1 мм составляет 3.72%. Эти данные необходимо принимать во внимание при оценке экономического эффекта, достигаемого за счет имеющихся тонкодисперсных частиц, не требующих измельчения.

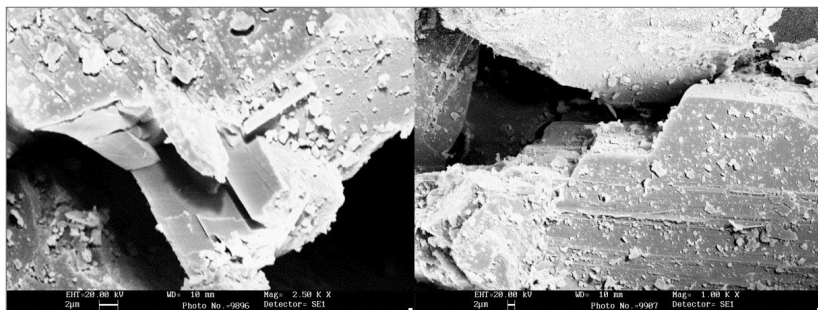


Рис. 1. Поверхность частиц руды после измельчения, фракция <math><0.04\text{ мм}</math>.

Следует отметить, что содержания меди во фракциях менее 10 мм превышают содержания никеля. Это объясняется тем, что в мелких фракциях зерна рудных минералов максимально раскрыты, вследствие чего они более подвержены процессам гипергенного разрушения. В первую очередь разрушаются пирротин и пентландит, как наименее устойчивые минералы, при этом происходит выщелачивание никеля, который, переходя в растворы, мигрирует за пределы отвалов [3].

Проведено измерение удельной поверхности частиц измельченной руды. Её величина для частиц руды различной фракции изменяется в диапазоне от 1.47 до 2.95 г/м<sup>2</sup> (рис. 2). Частицы размером <math><0.05\text{ мм}</math> характеризуются существенно большей величиной удельной поверхности, что способствует интенсивному протеканию реакции спекания с сульфатом аммония в процессе последующего обжига. Это указывает на целесообразность дополнительного измельчения сырья перед приготовлением шихты.

Характерно, что с увеличением степени измельчения исходного сырья, уровень извлечения металлов в раствор при выщелачивании возрастает. Так, наименее интенсивно металлы извлекались из сырья крупностью <math><0.1\text{ мм}</math>, в раствор извлечено 45.4 % никеля и 41.3 % меди. При измельчении сырья до фракции <math><0.05\text{ мм}</math> отмечено резкое повышение извлечения никеля в раствор. Максимальное извлечение металлов достигнуто при измельчении сырья до фракции <math><0.04\text{ мм}</math> – 74.8 % никеля и 67.7 % меди (рис. 3). Повышение расхода сульфата аммония до 1:7 способствовало еще большей интенсификации извлечения металлов при выщелачивании, в раствор извлечено 85.4 % никеля и 81.1 % меди.

На микроснимках поверхности частиц крупностью менее 0.04 мм после спекания наблюдается наличие характерных волокон

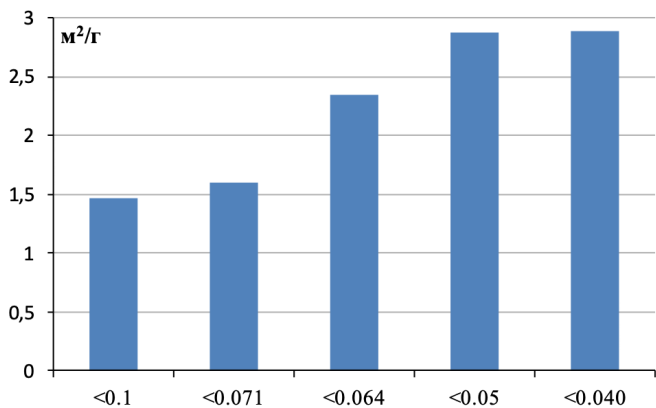


Рис. 2. Величина удельной поверхности частиц руды после измельчения.

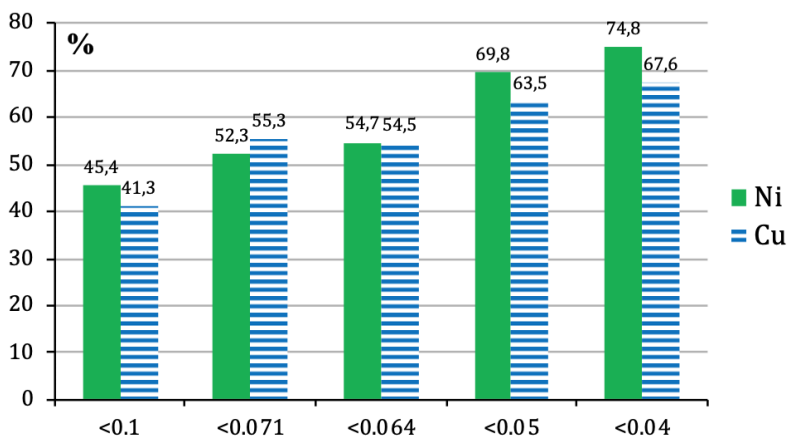


Рис. 3. Извлечение металлов в раствор при выщелачивании после спекания при соотношении 1:2.

(рис. 4). Это свидетельствует о том, что частицы руды в достаточной степени прореагировали с сульфатом аммония в процессе спекания и произошла реакция, приводящая к образованию сульфатов. Так, взаимодействие пентландита и халькопирита с сульфатом аммония можно выразить следующим образом:

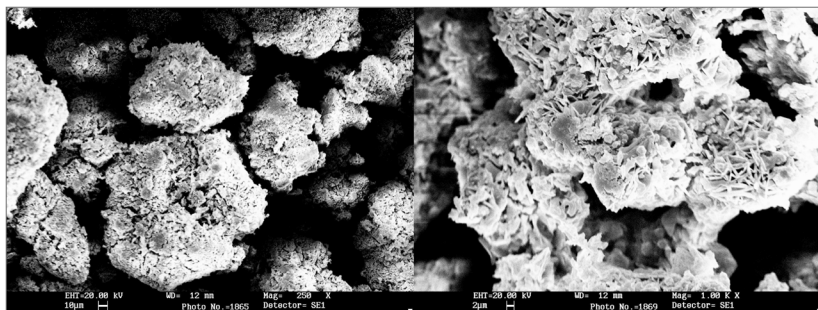
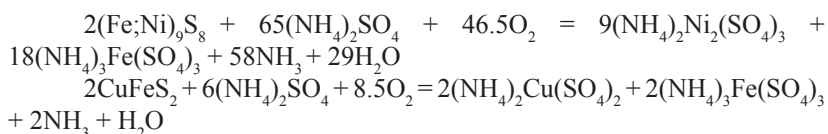


Рис. 4. Поверхность частиц после спекания с сульфатом аммония при 400 °С в течение 4 часов при соотношении 1:7.



Кривая ДТА руды фракции <0.04 мм в смеси с сульфатом аммония имеет два ярко выраженных термических эффекта. Первый – эндотермический эффект, соответствует удалению влаги в интервале от 20 °С до 180 °С, что приводит к потере массы образцом. Второй пик – экзотермический, отражает окисления сульфидной минеральной части руды рассматриваемого месторождения. Первый обжиговый этап характеризуется полным превращением сульфидов в соответствующие сульфаты в интервале температур от 300 °С до 700 °С (рис. 5). Это особенно относится к халькопириту, наличие которого в концентратах сужает их температурный интервал сульфатизации, сдвигая завершающую точку процесса к более низким температурам. То есть, чем больше доля халькопирита, тем ниже завершающая температура сульфатизации.

При более высоких температурах происходит диссоциация на соответствующие оксиды, которые далее в результате твердофазной диффузии образуют трудно растворимые продукты, вызывая чрезмерное спекание образца. Это указывает на отсутствие необходимости повышать температуру обжига в рассматриваемой технологии выше 700 °С.

## Выводы

Опытным путем на примере руды отвала Аллареченского месторождения показана перспективность технологии обжига тонкодисперсных фракций сульфидных руд с сульфатом аммония. Обжиг при 400 °С

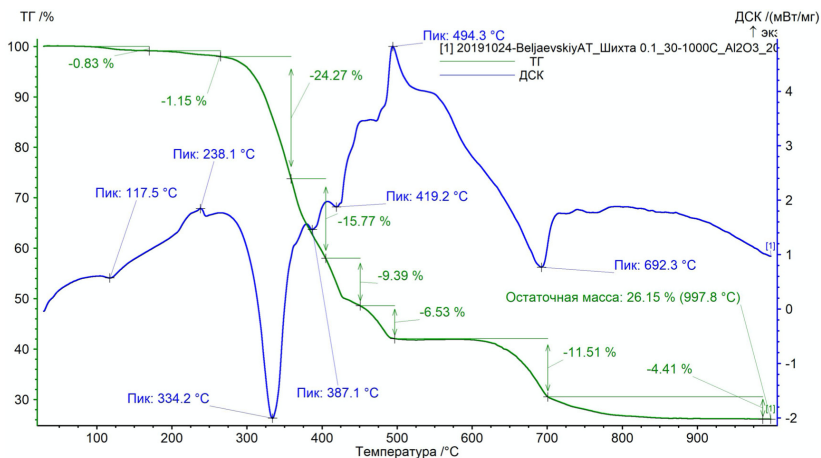


Рис. 5. Кривая ДТА руды Аллареченского ТМ в смеси с сульфатом аммония 1:2.

при соотношении руды и сульфата аммония = 1:7 позволяет извлечь в раствор свыше 80 % целевых металлов. Измерение удельной поверхности частиц руды показало, что целесообразно измельчать сырьё до фракции <0.05 мм, что подтверждено кинетикой извлечения металлов в процессе выщелачивания. Микроснимки поверхности частиц после спекания показали необходимость увеличения расхода реагента. Результаты ДТА позволяют заключить, что повышение температуры в рассматриваемой технологии нецелесообразно вследствие чрезмерного спекания материала, что приводит к ухудшению его растворения в процессе водного выщелачивания.

Необходимо принимать во внимание, что температура 400 °С ниже температуры традиционных пирометаллургических процессов. Кроме того, существует возможность регенерации реагента посредством улавливания отходящих газов –  $\text{SO}_3$  и  $\text{NH}_3$ . Низкотемпературный обжиг сульфидного сырья с сульфатом аммония при условии оптимизации процесса можно считать перспективным также для переработки низкосортных руд вследствие высокой селективности, сравнительно низкого энергопотребления и низкой стоимости.

*Авторы благодарны Н. С. Цветову за проведение дифференциально-термического анализа.*

*Работа выполнена в рамках темы НИР №0226-2019-0011 и частично поддержана грантом РФФИ № 18-05-60142 Арктика.*

## Литература

1. Горячев А. А., Красавцева Е. А., Макаров Д. В. Соединения аммония в технологиях комплексной переработки некондиционного медно-никелевого сырья // Минералогия техногенеза–2019. №. 20. Миасс: ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН. С. 121-129.
2. Манцевич М. И., Малинский Р. А., Херсонский М. И., Лапина Г. А. Поиск путей повышения качества концентратов при обогащении медно-никелевых руд // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2008. №. 7. С. 359-363.
3. Селезнев С. Г. Отвалы Аллареченского месторождения сульфидных медно-никелевых руд – специфика и проблемы освоения. Дисс. ... канд. геол.-минер. наук. Екатеринбург, 2013. С. 58-61.
4. Li J., Li D., Xu Z., Liao C., Liu Y., Zhong B. Selective leaching of valuable metals from laterite nickel ore with ammonium chloride-hydrochloric acid solution // J. Clean. Prod. 2018. 179. P. 24-30.
5. Mu W., Cui F., Huang Z., Zhai Y., Xu Q., Luo S. Synchronous extraction of nickel and copper from a mixed oxide-sulfide nickel ore in a low-temperature roasting system // J. Clean. Prod. 2018. 177. P. 371-377.



Л. А. Пасечник, В. М. Скачков, С. А. Бибанаева,  
И. С. Медянкина, В. Т. Суриков, С. П. Яценко

**ОТХОДЫ ГЛИНОЗЁМНОГО ПРОИЗВОДСТВА –  
КОМПЛЕКСНОЕ ТЕХНОГЕННОЕ СЫРЬЁ**

L. A. Pasechnik, V. M. Skachkov, S. A. Bibanaeva,  
I. S. Medyankina, V. T. Surikov, S. P. Yatsenko

**WASTE ALUMINA PRODUCTION –  
A MULTIDIMENSIONAL RAW MATERIAL**

The manufacture of aluminium is one of the bases of economic, technical and technological development of a modern society. Tendencies of development of science and engineering shows that the XXI century will require new construction materials and aluminum-based alloys doped by rare scattered elements such as scandium, zirconium, will be in great demand and will take one of leading places because of its unique. The article offers approaches to processing one of the largest-scale wastes in non-ferrous metallurgy - red mud of alumina production, for which none of the developed solutions has yet been implemented in the practically important amount. The huge red mud disposal area continues to grow, poisoning the environment. An overview of the results of experimental studies and pilot tests of independent steps for the extraction of some rare scattered elements and aluminum with the return of alkalis to the main production cycle and the production of a magnetite-containing product is presented. Due to a high content of iron in bauxites and especially in RM, conversion of hematite into magnetite in Bayer liquor plays a key role in the exploration of a cleaner technology of alumina production. Thus, RM and raw bauxite were used for hydrothermal digestion in an original one-stage method of magnetite production during co-recovery of alumina. The yield of alumina reaches 80 % from RM and more from bauxites during digestion with addition of lime and reducing agent. The magnetite containing a residue has a high crystallinity, which contributes to better deposition and magnetic separation in the development of an overall flow sheet for RM utilization. The introduction of technologies will provide to vary the volume of output or product range depending on market demands. The offered decision of the block processing of red mud can help to decrease

damage for the Earth, while the recycling of carbonic dioxide and other dangerous gases, provided during the extraction of scandium will greatly reduce the poisoning of the atmosphere. It is shown that only the integrated use of this technogenic mineral raw material will be effective economically and environmentally.

## Введение

Отходы и их утилизация считаются одной из важнейших проблем, стоящих перед человечеством. Накопление значительных масс твердых отходов во многих отраслях промышленности обусловлено низким уровнем технологии переработки соответствующего сырья и недостаточностью его комплексного использования. Переработка отходов, а также их хранение являются дорогими мероприятиями. В настоящее время решение проблем техногенных образований в России, в большей степени связанных с все возрастающей нагрузкой на экосистемы в конкретных регионах их расположения, предлагается в рамках реализации национального проекта «Экология» [1]. Однако система мероприятий проекта в первую очередь направлена на ликвидацию накопленного экологического ущерба, т.е. на борьбу с последствиями в сфере системы обращения с твёрдыми коммунальными отходами, а не на предотвращение возникновения экологических проблем, в том числе и более масштабным их источником – промышленными предприятиями, производящими огромное количество выбросов (твердых, жидких и газообразных), эквивалентное или даже превышающее объем потребляемой человечеством полезной продукции. По оценкам экономистов ущерб от загрязнения окружающей среды составляет 4-6 % внутреннего валового продукта, при этом учет последствий для здоровья человека увеличивает это значение до 15 % [2].

В металлургии считается, что производство алюминия наносит гораздо меньший вред экологии, чем производство других металлов. Благодаря своим конструкционным и эксплуатационным качествам потребление и производство алюминия в мире достигло почти 70 млн. т в год [3]. В том числе, увеличивается и оборот алюминиевого лома, что экономит не только природные ресурсы, но и до 95 % энергии, необходимой для производства первичного алюминия. Образующийся при производстве глинозёма основной отход – красный шлам (КШ) в виде пульпы перекачивается в шламохранилища для долговременного хранения. Варварская технология переработки бокситов предусматривает извлечение только алюминия, оставляя в местах размещения предприятий практически в полтора раза большее количество отходов, чем

количество произведенного глинозема. В мире накопилось огромное количество этих техногенных отходов, представляющих угрозу для окружающей среды, и ежегодно их количество только увеличивается. Загрязненные территории – от выработки бокситов до складирования отходов – значительно превосходят площади самих добывающих и перерабатывающих предприятий. Реализуемые владельцами заводов природоохранные мероприятия сводятся к сокращению энергоемких производств, образующих газообразные отходы, к увеличению площадей и платежей за размещение и содержание шламоотвалов. Принимаемые меры по усовершенствованию методик хранения только частично решают экологические проблемы, связанные с утечкой высоко щелочных подшламовых вод в подземные, разливом шламовой пульпы вследствие разрушения ограждающих дамб, пылеуносом с поверхности на значительные территории тонкодисперсных частиц. При этом отнесение шламов к вторичным продуктам позволяет кардинально вывести их из категории отходов и обозначить их как вторичный продукт производства, ожидающий эффективной технологии использования без значительного инвестирования капитала и трудозатрат

Несмотря на продолжающиеся более сотни лет попытки найти применение красным шламам, более тысячи выданных патентов и сотни успешных испытаний, не более чем 10 % из ежегодно образующихся 150 млн. т КШ непосредственно потребляется в производстве другого вида продукции, в частности, для получения цементов, строительных смесей и отсыпке дорог. Между тем, КШ могут быть привлечены в массовую переработку для производства чугуна и стали с сопутствующим получением шлака, также пригодного для цементной промышленности [4, 5]. Однако прежде чем подвергать КШ пирометаллургической переработке из него можно и нужно извлечь ценные компоненты. Благодаря огромным масштабам эти шламы являются перспективным техногенным сырьём, содержащим большое число ценных компонентов, в том числе редких металлов, и могут быть взяты в переработку прямо с линии подачи пульпы на шламовое поле. В ИХТТ УрО РАН разработано несколько последовательных схем переработки КШ с извлечением щелочей и получением целевых продуктов, причем качество обесщелоченного сырья для черной металлургии, при этом, только улучшается.

### **Красные шламы Уральских заводов**

Суммарно на двух алюминиевых заводах Урала – Богословском и Уральском – ежегодно образуется более 3 млн. т КШ, содержащих,

мас. %: 41-45  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 12-17  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 9-12  $\text{CaO}$ , 8-10  $\text{SiO}_2$ , 4-6  $\text{TiO}_2$ , 3-5  $\text{Na}_2\text{O}$ , а также редкие и рассеянные элементы, г/т: до 1200  $\text{Ln}$ , 650  $\text{Zr}$ , 350  $\text{Y}$ , 150  $\text{Sc}$  и др. Каждое из предприятий имеет по 3 отвала, их которых самые первые рекультивированы путём покрытия слоем плодородной земли и травопосевом, и считаются «безопасными» для экосистем. Шламохранилище № 1 Уральского алюминиевого завода сегодня располагается практически внутри жилого квартала г. Каменск-Уральский Свердловской области. И хотя вывод шлама на эту территорию на долгосрочное хранение был прекращен более 50 лет назад, последствия заражения почвы, воды и воздуха легко просматриваются на фотографиях со шлам-отвала и в настоящее время (рис. 1). Достаточно большая часть поверхности в середине хранилища представляет собой огромное грязевое озеро с красно-коричневой кромкой и белым налётом, лишённое жизни, благодаря высокой щёлочности. А поверхность земли на километры вокруг приобрела красно-коричневый оттенок. Подобная хозяйственная деятельность в Уральском регионе уже привела к существенному локальному ухудшению экологической обстановки, что обуславливает высокий уровень заболеваемости среди населения.



Рис. 1. Шламохранилище № 1 г. Каменск-Уральский: (а) карта района города (сервис Google Планета Земля [6]), (б)-(в) фото с поверхности, (г) фото окрестности.

## Блочные технологии переработки красного шлама

Решение обозначенных проблем заключается в создании безотходной технологии комплексного использования КШ, позволяющей извлечь ценные компоненты при минимальных затратах. В первую очередь, потери оксида алюминия и каустической щелочи наталкивают на необходимость их возврата в основное глиноземное производство, как для повышения комплексности переработки бокситов, так и для получения обесщелоченного обогащенного железом сырья для пирометаллургии или магнетитового, уже совершенно не красного, шлама. В результате повторной гидротермальной обработки в присутствии небольшой добавки извести или соединения кальция (при недостаточном количестве с взятым шламом) удастся извлечь не менее 80 % щелочей, а в присутствии соединений Fe(II) проведен синтез магнетита на основе гематита из КШ. Для образцов шламов после выщелачивания выполнена сухая магнитная сепарация под воздействием поля постоянного магнитного поля. Доля магнитной фракции магнетизированного шлама пропорционально повышается с увеличением добавки Fe(II), переводя всю массу продукта в магнитную часть при введении для автоклавной обработки соли Fe(II) в количестве 25 мас. % от КШ. Это связано, по-видимому, не только с практически полной конверсией гематита в магнетит, но и с высокой дисперсностью образовавшегося шлама.

Изучение морфологических характеристик образцов проводили методом сканирующей электронной микроскопией с использованием JEOL JSM-6390LA в сочетании с энергодисперсионным рентгеновским анализатором (ЭДС), размер частиц определяли методом лазерной дифракции света на универсальном анализаторе распределения частиц Nipha LA-950. Для исходного КШ и магнетизированного путем обработки КШ средний диаметр частиц составляет 460-480 нм, а диаметр 90 % частиц не превышает 1 мкм (рис. 2а). При этом выщелачивание боксита в присутствии восстановителей способствовало образованию кубических и призматических микрочастиц магнетита (рис. 2б). Кроме того, наблюдается высокая агломерирующая способность тонкодисперсных железосодержащих частиц и частиц немагнитных фаз силикатов и алюминатов кальция, что характерно и для исходного КШ [7]. Присутствующие в КШ флоккулы могут быть разрушены кавитационной или механохимической обработке, что будет способствовать повышению выхода железосодержащего концентрата при магнитной сепарации.

Сопоставление компонентного состава КШ и исходных бокситов, в частности по содержанию железа, что видно из анализа ЭДС-карт

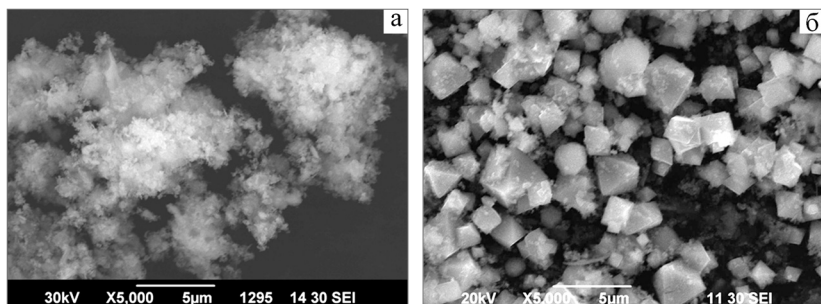
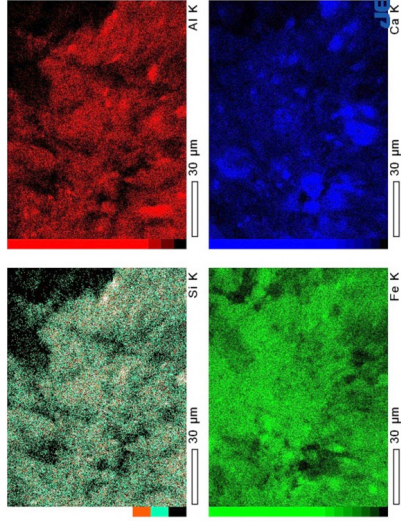
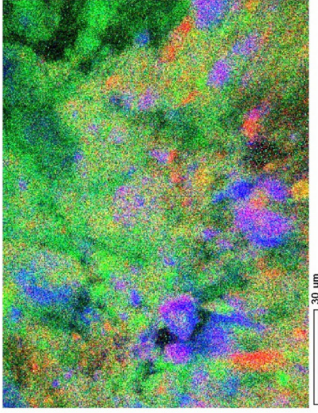


Рис. 2. СЭМ-изображения исходного КШ (а) и после магнетирующего выщелачивания (б).

распределения элементов (рис. 3), свидетельствует о целесообразности переработки исходного глиноземного сырья в присутствии магнетирующих добавок. Ранее было замечено, что после размола бокситов по существующей технологии магнетит и «намолотое» железо проходят по технологической «цепочке» и выводятся с КШ. Таким образом, до обработки боксита методом Байера магнетит может быть предварительно извлечен мокрой магнитной сепарацией (ММС). Ранее нами на различных установках проведена ММС байеровского КШ. В условиях слабоинтенсивной ММС ( $H$  32-48 кА/м) выход железного концентрата составлял ~3 %, а при высокой интенсивности поля ( $H$  800 кА/м) выход концентрата возрастал до 10-15 %. Конечный продукт – черно-коричневого цвета, хорошо отстаивается и может быть отделен декантацией. Однако потенциальных потребителей такого концентрата не устраивает низкое содержание железа (не более 60-63%), а технологов – низкое извлечение, сложность предварительного обезвоживания тонкодисперсного шлама (<40 мкм) и необходимость сушки для предотвращения смерзаемости при перевозках.

Для магнетирующего выщелачивания был использован боксит Северо-Уральского месторождения, содержащий, мас. %: 29-30  $Fe_2O_3$ , 61-63, 5-6  $SiO_2$ , 4-5  $CaO$  и др. микропримесей. В автоклав загрузили пульпу измельченного боксита с высоко щелочным раствором в присутствии соединений  $Fe(II)$ , а также металлических порошков/стружки металлов  $Mg$ ,  $Fe$ ,  $Al$  или их смесь и проводили обработку при температуре 220-250 °С в течение 1 часа. Затем выщелоченную автоклавную пульпу разбавляли и разделяли алюминатный раствор и выщелоченный остаток. Результаты энерго-дисперсионного химического микроанализа (ЭДС) магнетируемого КШ при выщелачивании в присутствии

б



а

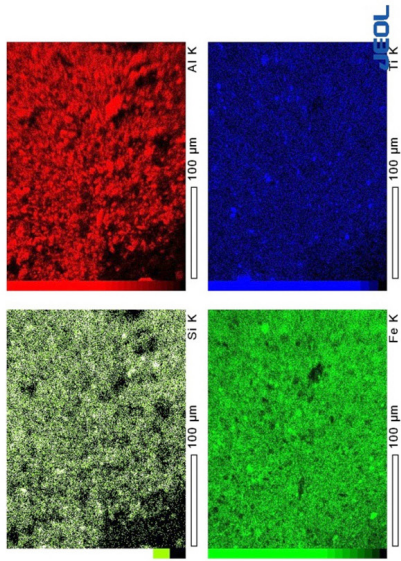
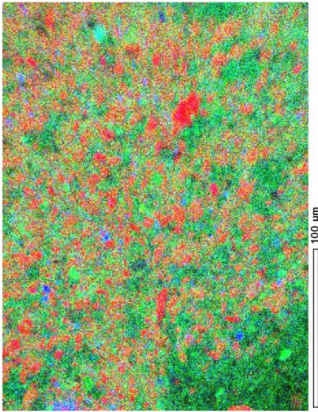


Рис. 3. Карты распределения элементов по поверхности порошков боксита (а) и красного шлама (б).

10 мас. % смеси металлов (0.5 Fe-0.25 Al-0.25 Mg) в качестве восстановителя показали снижение содержания глинозема в остатке до 4.8 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и натрия – до 0.45 %  $\text{Na}_2\text{O}$  на фоне фазы магнетита в количестве более 70 %  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . В то время как в тестовом выщелачивании в отсутствии восстановителей фаза  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  не идентифицируется, а при введении монодобавки, стружки Mg, содержание магнетита не превысило 5 %  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Количество железного порошка, рассчитанное от массы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в высокожелезистом боксите, может составлять 8.75 % по данным [8]. Предыдущие работы [9] также показали, что важными факторами, влияющими на конверсию минералов железа в процессе выщелачивания боксита методом Байера, являются температура, продолжительность, концентрация щелочи и дозировка восстановителя. В наших работах мы использовали стружку отходов сплава Al-Mg и тонкодисперсный порошок карбонильного железа, который также может быть получен из отсева железной окалины, а также соединения Fe(II), присутствующее в травильных серноокислых растворах. Кроме того, мы показали возможность существенного снижения температуры автоклавного выщелачивания бокситов до 220 °С с сохранением высокого извлечения глинозема.

Магнетитовый концентрат отличается интенсивной черной окраской и содержанием >90 %  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и <5 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , сумма остальных примесных оксидов – не более 5 %. Выявленное преобладание кристаллических частиц магнетита в магнетитовом шламе над тонкодисперсными частицами немагнитных фаз и гематита будет существенно способствовать их лучшему осаждению и отделению после разбавления автоклавной пульпы. А также такой высококристаллический продукт будет более эффективно выделяться при магнитной сепарации. Выделение соединений железа непосредственно из боксита позволит снизить расход реактивов и повысить извлечение глинозема.

В ИХТТ разработан и отработан в масштабах опытного участка блок карбонизационной обработки КШ газовыми выбросами глиноземного производства с получением редкометальной продукции, в частности концентратов титана и циркония или соединений скандия и циркония, пригодных для получения лигатур на основе алюминия [10]. В результате постадийного гидролиза карбонатного раствора получают отдельно титан-циркониевый и скандий-циркониевый концентраты, переработка которых направлена на получение комплексных солей скандия  $\text{NH}_4\text{Sc}(\text{SO}_4)_2$  или  $(\text{NH}_4)_3\text{Sc}(\text{SO}_4)_3$  и циркония  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  или  $\text{Na}_2\text{ZrF}_6$  [11]. Такие соли достаточно легко подвергаются последующей очистке перекристаллизацией и прокалкой до чистых оксидов и фторидов. Доста-



точно высокое содержание  $TiO_2$  ~20–40 % в осадке первого гидролиза в виде легко вскрываемых гидратированных форм ( $TiO_2 \cdot nH_2O$ ) определяет высокую перспективу переработки такого концентрат по сернокислотному методу на диоксид титана [12].

Обработка шламовой пульпы топочными газами печей спекания боксита с содой (кальцинации глинозема или извести) приводит к снижению ее щелочности с рН 11-12 до 8-9, что способствует снижению затрат на нейтрализацию КШ и приводит к получению высоко маржинальной продукции. Полученный карбонизированный КШ будет оказывать меньшее воздействие на окружающую среду за счёт снижения содержания  $Na_2O$  с >4 % в исходном до менее 1.5 % в карбонизированном, что позволяет использовать его в черной металлургии. Карбонизированный красный шлам, содержащий ~3 %  $CO_2$ , является хорошим коллектором цветных и тяжелых металлов при их концентрировании и может быть использован для очистки производственных сточных вод и рудничных вод медных месторождений Урала [13]. Извлечение меди карбонизированным шламом выше, чем отвальным КШ в 1.5-2 раза. Улавливание топочных газов, содержащих 10-19 %  $CO_2$ , оксиды серы (до 0.1 %), азота (до 0.01 %) и щёлочь (NaOH до 0.05 %), в свою очередь также является важным фактором для улучшения экологии, способствуя секвестрации антропогенного  $CO_2$ . Всего лишь один завод для кальцинации 1 млн. т глинозема и прокаливания необходимого количества извести производит выбросов в атмосферу углекислого газа более 600 тыс. т. При использовании низкокачественных бокситов выбросы газов из печей спекания составляют более 5 млн. т/год с содержанием не менее 17 %  $CO_2$ . Это добавляет в выбросы еще не менее 700 тыс. т углекислого газа.

Высокое содержание простых и сложных алюмосиликатов, гидрогранатов и даже кварца делает Байеровский, и тем более спекательный шламы, а также немагнитные фракции сырьем для получения аморфного кремнезема – «белой сажи» при воздействии фтораммонийных солей [14]. В лабораторной установке проводили спекание смеси шлама и гидрофторида аммония ( $NH_4HF_2$ ) с возгонкой образующегося гексафторосиликата аммония ( $(NH_4)_2SiF_6$ ) и его поглощением аммиачным водным раствором, из которого в последующем осаждали аморфный  $SiO_2$ . Из раствора фторида аммония после отделения осадка диоксида кремния упариванием кристаллизовали фторид аммония, который возвращается на фторирование новой порции исходного сырья. Оксиды железа из КШ превращаются в растворимый гексафтороферрат аммония  $(NH_4)_3FeF_6$ , а в нелетучем нерастворимом остатке остаются фториды

кальция, щелочных и РЗМ [15]. Фторидный остаток может быть использован как добавка в электролизе при первичном получении алюминия и высокотемпературном синтезе в солевом расплаве алюминиевых лигатур РЗМ. Получаемый кремнезем также может быть использован для выделения кремния электролизом в солевых расплавах.

### Заключение

Выполняемые в ИХТГ исследования по разработке способов комплексного использования исходного минерального сырья – бокситов и отходов глиноземного производства – красных шламов позволяют рекомендовать для опытно-заводской проверки блочные технологии переработки боксита и шлама с глубоким (>90 %) извлечением глинозема, трансформацией гематита, получения магнетитового концентрата (>65 % Fe) и аморфного кремнезема («белой сажи»), а также высоко рентабельной редкоземельной продукции – соединений скандия, циркония, концентрата диоксида титана (~40 %). При блочном внедрении гидрохимических процессов высокощелочной отвальной шламы будут выведены в шламоотвалы в виде менее токсичного карбонизированного шлама, который позволит сократить эмиссию CO<sub>2</sub> глиноземного производства в атмосферу. Разрабатываемые процессы в большей части предусматривают использование существующей аппаратуры глиноземного завода.

### Литература

1. Указ Президента РФ от 7 мая 2018 г. № 204 «О национальных целях и стратегических задачах развития Российской Федерации на период до 2024 года».
2. Доклад о человеческом развитии в Российской Федерации за 2017 год. / под ред. С.Н. Бобылева и Л.М. Григорьева. М. : Аналитический центр при Правительстве Российской Федерации, 2017. 292 с.
3. *International Aluminium Institute (IAI)*. <http://www.world-aluminium.org/statistics/>
4. Зиновеев Д. В., Грудинский П. И., Дюбанов В. Г., Коваленко Л. В., Леонтьев Л. И. Обзор мировой практики переработки красных шламов Ч. 1. Пирометаллургические способы // Известия ВУЗов. Черная металлургия. 2018. Т. 61. № 11. С.843-858.
5. Тужилин А. С., Лайнер Ю. А., Теплов О. А., Ветчинкина Т. Н., Рожков Д. Ю. Различные направления комплексной переработки красных шламов // Труды Конгресса с международным участием и Конференции молодых ученых «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований», V Форума «Уральский рынок

лома, промышленных и коммунальных отходов». Екатеринбург: УрО РАН, 2017. С. 234-237.

6. *Сетевой ресурс*. <http://www.google.com/earth/index.html>

7. Яценко С. П., Сабирзянов Н. А., Пасечник Л. А., Скачков В. М., Пягай И. Н. Гидрохимическая переработка шламов глиноземного производства // Экология и промышленность России. 2012. № 11. С.10-13.

8. Li X.-B., Liu N., Qi T.-G., Wang Y.-L., Zhou Q.-Sh., Peng Z.-H., Liu G.-H. Conversion of ferric oxide to magnetite by hydrothermal reduction in Bayer digestion process // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2015. V. 25. Is. 10. P. 3467-3474.

9. Li X.-B., Wang Y.-L., Zhou Q.-Sh., Qi T.-G., Liu G.-H. Peng Z.-H., Wang H.-Y. Reaction behaviors of iron and hematite in sodium aluminate solution at elevated temperature // Hydrometallurgy. 2018. V. 175. P. 257-265.

10. Яценко С. П., Скачков В. М., Пасечник Л. А., Овсянников Б. В. Цикл производства алюмоскандиевой лигатуры и сплавов // Цветные металлы. 2020. № 3. С. 68-73.

11. Пасечник Л. А., Широкова А. Г., Медянкина И. С., Яценко С. П. Концентрирование и очистка редких металлов при переработке техногенных отходов // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. 2015 (31). № 5. С. 186-189.

12. Лебедев В. А., Рогожников Д. А. Металлургия титана: учебное пособие. Екатеринбург : Издательство УМЦ УПИ, 2015. 194 с.

13. Пасечник Л. А., Пягай И. Н., Медянкина И. С., Скачков В. М., Яценко С. П., Сабирзянов Н. А. Влияние способа обработки красных шламов на сорбцию ионов меди (II) // Экология и промышленность России. 2016. Т. 20. № 5. С. 27-33.

14. Римкевич В. С., Пушкин А. А., Гиренко И. В. Фторидный метод получения наночастиц аморфного кремнезема из кремнеземсодержащего сырья // Фундаментальные исследования. 2015. № 2. С. 6055-6060.

15. Медянкина И. С., Пасечник Л. А., Сабирзянов Н. А., Скачков В. М., Яценко С. П. Особенности фторирования гематита в составе красного шлама // Перспективные материалы. 2016. № 4. С.67-72.

Е. А. Красавцева

**ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ХРАНИЛИЩА  
ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ ЛОПАРИТОВЫХ РУД  
НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ**

Е. А. Krasavtseva

**ASSESSMENT OF THE INFLUENCE  
OF THE LOPARITE ORE CONCENTRATION WASTE STORAGE  
ON THE ENVIRONMENT**

The paper assesses the impact of the tailings of Lovozersky GOK LLC on the environment based on the results of analytical studies of samples of tailings for the enrichment of loparite ores, soil, water and bottom sediments of lakes taken at the enterprise and in its immediate vicinity. The total index of soil pollution by heavy metals has been preliminary calculated.

**Введение**

Мурманская область относится к одному из самых активных горнодобывающих и перерабатывающих регионов страны. Здесь сосредоточены несколько крупных предприятий по добыче и обогащению сульфидных медно-никелевых (АО «Кольская ГМК»), магнетит-апатит-бадделеитовых (АО «Ковдорский ГОК»), тантал-ниобиевых и редкоземельных руд (ООО «Ловозерский ГОК»). Значение производимых продуктов нельзя недооценивать – концентраты цветных металлов, удобрения, концентраты РЗМ востребованы как на российском рынке, так и зарубежом. К сожалению, как и любые другие промышленные предприятия, они являются мощными источниками негативного воздействия на окружающую среду. Вскрышные породы и хвостохранилища занимают большие площади, незакреплённые хвосты вследствие ветрового переноса пылят, недоочищенные стоки загрязняют природные поверхностные и подземные воды.

В данной работе рассмотрено влияние, оказываемое ООО «Ловозерский ГОК» на окружающую среду. Предприятие расположено в центре Кольского полуострова и является градообразующим предприятием

для поселка Ревда. Первое поле хвостохранилища функционировало с 1951 г. в течение 34 лет. За годы деятельности предприятия на нём накопилось около 6.7 млн. т хвостов обогащения лопаритовых руд [7]. Общая площадь, занимаемая обоими полями, составляет порядка 106 га. Ежегодное приращение хвостов составляет свыше 400 тыс. т. Объёмы сточных вод, выпускаемых в реку Сергевань достигают 7.68 млн. м<sup>3</sup> в год [5]. В 2020 г. выпуск № 1, который в настоящее время служит для отведения хозяйственно-бытовых сточных вод промплощадки «Карнасурт», прошедших очистку на биологических очистных сооружениях, будет ликвидирован, а воды с очистных сооружений будут поступать в замкнутую систему водоснабжения обогатительной фабрики. Однако останется ещё несколько действующих выпусков. Основными загрязняющими компонентами шахтных вод при разработке рудника являются: нефтепродукты, взвешенные вещества, фтор, фосфаты, железо, марганец, медь.

### **Объекты и методы исследования**

Летом 2019 г. были отобраны пробы хвостов обогащения лопаритовых руд – текущие и лежалые с обоих полей хвостохранилища, почв, воды и донных отложений озёр, расположенных вблизи предприятия (рис. 1, 2). Методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС, средство измерения - ELAN 9000 (PerkinElmer, США)) определены концентрации загрязняющих веществ в хвостах, почвах и донных отложениях. Образцы почвы отобраны на разном удалении от второго – действующего – поля хвостохранилища. Пробы воды из озёр анализировали различными методами: потенциметрическим (фториды), ионообменной хроматографии (сульфаты и хлориды), атомно-абсорбционной спектрометрии (катионы), колориметрическим (фосфаты). Образцы донных отложений отобраны из озёра Ильма. Наиболее показательные результаты анализа проб грунта и техногенных объектов представлены в таблицах 1-3. При оценке экологического состояния объектов экосистемы по результатам исследования почв и донных отложений очень важно иметь достоверные значения фоновых концентраций элементов и соединений них. Значения фоновых концентраций некоторых элементов в почвах приведены в монографии [8], в донных отложениях малых озёр Кольского полуострова – в работах [4, 6]. Также полученные результаты сравнивались с ПДК в почвах и ПДК водных объектов рыбохозяйственного значения (ПДК<sub>р<sub>ох</sub></sub>) (для проб воды из озёр) [1, 9].

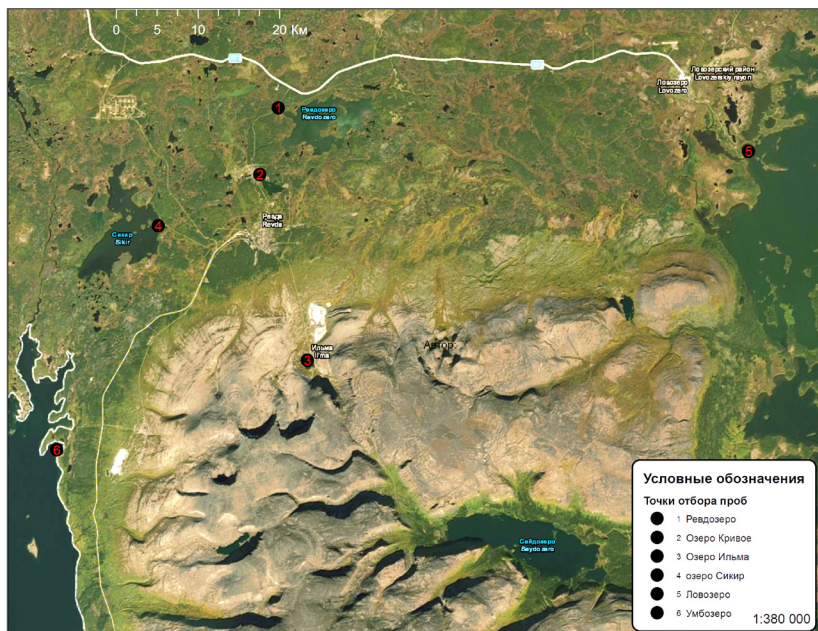


Рис. 1. Карта-схема отбора проб воды и донных отложений озёр.

## Результаты и их обсуждение

В отобранных образцах почв валовое содержание марганца превышает ПДК в несколько раз. Определение содержания подвижных форм никеля, меди и цинка для последующего сравнения с ПДК будет проведено в ближайшее время. К сожалению, набор элементов, для которых определены предельно допустимые концентрации, очень ограничен. Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических элементов в почвах и грунтах в нормативном документе приведены лишь для семи веществ, а из интересующих нас – всего для трёх: никеля, меди и цинка и составляют 20, 33 и 55 мг/кг и превышают ОДК в 1.5, 1.2 и 4.7 раза (для максимальных значений) соответственно [2].

В монографии [8] приведены данные не для всех рассматриваемых элементов, поэтому на данном этапе, в условиях ограниченного набора данных, расчёт суммарного показателя загрязнения ( $Z_c$ ) можно считать лишь предварительным. Расчет  $Z_c$  производится по формуле Саета [10]:

$$Z_c = \sum K_{ci} - (n-1),$$

где  $n$  – число загрязняющих веществ;  $K_c$  – коэффициент концентрации химического вещества равен отношению реального содержания вредного вещества  $C_i$  к фоновому  $C_f$  :  $K_c = C_i / C_f$ .

Для различных категорий загрязнения почв суммарный показатель имеет следующие значения:

- допустимая при  $Z_c$  менее 16;
- умеренно опасная – при 16... 32;
- опасная – при 32...128;
- чрезвычайно опасная при значении  $Z_c$  более 128.

В предварительных расчётах суммарного показателя загрязнения почв, на данном этапе, использовали данные о содержании меди, стронция, цинка и железа в пробах, отобранных на удалении 900 м от хво-

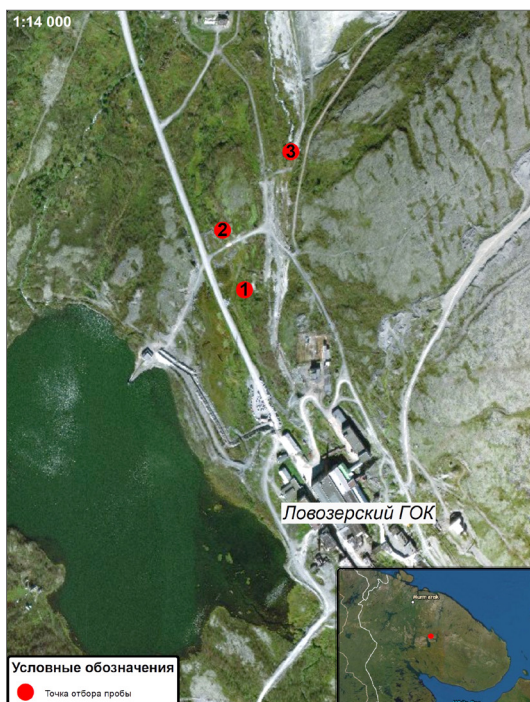


Рис. 2. Карта-схема отбора проб почв.

*Таблица 1*  
**Результаты анализа проб грунта и хвостов обогащения лопаритовых руд (валовое содержание)**

Тип пробы	Содержание элемента, мг/кг (* - г/кг)												
	Ni	Cu	Sr	Zn	Mn	La	Ce	Pr	Nd	Ba	V		
Хвосты I поле	4.5	10.3	2907.0	287.0	2027.0	1648.0	3101.0	307.0	856.0	328.0	37.0		
Хвосты II поле	6.0	19.5	2380.0	197.0	1775.0	911.0	1751.0	230.0	576.0	242.0	28.1		
Текущие хвосты	1.8	9.3	3538.0	263.0	2001.0	1873.0	3438.0	333.0	999.0	380.0	37.0		
Почва (300м от х-ща)	7.6	13.4	2543.4	263.1	1678.2	1321.7	2581.4	238.2	794.2	246.5	37.3		
Почва (600м от х-ща)	5.0	10.3	1990.0	160.4	1216.6	572.0	1105.2	156.1	468.7	265.7	39.3		
Почва (900м от х-ща)	29.2	40.9	1984.8	172.5	1262.8	524.1	1042.9	134.8	449.7	215.2	55.9		
ПДК в почвах (валовое)	-	-	-	-	1000	-	-	-	-	-	100.0		
Фон [8]	47.0	15.0	310.0	25.0	-	2.6	7.0	-	-	415.0	27.0		
Тип пробы	Содержание элемента, мг/кг (* - г/кг)												
	Ti	Rb	Th	U	Ta	Nb	Zr	Al*	Mg*	Ca*	Fe*		
Хвосты I поле	8257	171	154	15.6	143	1687	2688.0	-	-	-	-		
Хвосты II поле	4622	339.0	71.40	9.01	70	714	2054	121	1.6	8.1	33.5		
Текущие хвосты	8580	181.0	159.00	16.3	151	1748	2572	-	-	-	-		



Почва (300м от х-ща)	6648.79	205.16	116.80	12.83	135.43	1309.93	2288.09	112.60	2.00	9.00	39.90
Почва (600м от х-ща)	4917.36	202.07	325.80	10.23	59.11	644.28	1778.02	113.00	2.30	8.50	40.00
Почва (900м от х-ща)	6678.39	172.34	51.19	10.85	88.47	878.96	1622.33	99.00	2.70	9.70	49.90
ПДК в почвах (валовое)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Фон [8]	-	45.00	0.66	0.48	0.42	-	260.00	-	-	-	13.00

Примечание. «-» – нет данных.

Результаты анализа проб воды из озёр

Объект	Содержание элемента										
	F <sub>2</sub> , мг/л	Ca, мг/л	Mg, мг/л	Na, мг/л	K, мг/л	SO <sub>4</sub> , мг/л	Cl <sub>2</sub> , мг/л	Cu, мг/л	Ni, мг/л	Fe, мг/л	PO <sub>4</sub> , мгР/л
Ревдозеро	0.064	3.54	1.37	8.58	2.096	4.50	4.04	0.001	0.001	0.1	0.03
Кривое	0.065	5.54	1.92	10.46	2.46	6.92	4.19	0.001	0.001	0.1	0.03
Ильма	1.30	0.46	0.08	8.58	0.68	2.67	1.08	0.001	0.001	0.01	0.07
Сикир	0.814	2.22	0.96	5.31	1.14	3.33	2.23	0.003	0.005	0.1	0.01
Ловозеро	0.075	3.01	1.48	3.82	0.54	2.63	2.54	0.001	0.001	0.7	0.01
Умбозеро	0.064	2.30	0.44	8.37	2.00	5.96	1.46	0.001	0.001	0.01	0.01
ПДК р.х.	0.75	180	40	120	50	100	300	0.001	0.001	0.1	0.05

## Результаты анализа донных отложений озера Ильма

Объект	Содержание элемента, мг/кг					
	Ni	Cu	Sr	Zn	Mn	V
Донные отложения оз. Ильма	18.60	17.20	702.00	253.00	728.00	48.20
Фон [4, 6]	29.30	44.20	40.20	101.90	723.00	150.00

стохранилища. Полученное значение – 16.86 – позволяет сделать вывод об отнесении почвы к категории умеренно-опасных.

Анализ проб воды, отобранных из озёр вокруг предприятия, выявил превышение по фтору и фосфатам в озере Ильма, расположенном ближе остальных. Незначительное превышение ПДК<sub>рбх</sub> ионов никеля, меди и фтора отмечено в пробах из озера Сикир.

Содержания некоторых тяжёлых металлов в отобранных пробах донных отложений озера Ильма превышают фоновые значения: для марганца выявлено незначительное превышение, для цинка – в 2.5 раза и в 17 раз – для стронция. Цинк относится к первому классу опасности (высокоопасные), марганец и стронций – к третьему (малоопасные) [3].

### Заключение

На основе анализа полученных результатов, можно сделать вывод о негативном влиянии ООО «Ловозерский ГОК» на окружающую среду: почвы вокруг действующего хвостохранилища, по предварительной оценке, относятся к умеренно опасным; в пробах вод и донных отложений близлежащих озёр выявлены превышения предельно-допустимых концентраций по ряду элементов.

Возможность полноценного анализа экосистем в настоящее время ограничена малым набором элементов и веществ, содержание в почвах и грунтах которых не нормируется. Данных о фоновых значениях также недостаточно. Целью дальнейших исследований будет определение фоновой территории для «Ловозерского ГОКа» и анализ на содержание тяжёлых металлов и радионуклидов в отобранных пробах почв, а также отбор проб почв по всему периметру хвостохранилища на разном удалении от последнего.

## Литература

1. ГН 2.1.7.2041-06 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве.
2. ГН 2.1.7.2511-09 Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве.
3. ГОСТ 17.4.1.02-83. Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения.
4. Даувальтер В. А., Кацулин Н. А., Сандимиров С. С. Тенденции изменений химического состава донных отложений пресноводных субарктических и арктических водоемов под влиянием природных и антропогенных факторов // Труды Кольского научного центра РАН «Прикладная экология Севера». Выпуск № 2 (9). Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2012. С.54-87.
5. Доклад о состоянии и об охране окружающей среды Мурманской области в 2018 году.
6. Кацулин Н. А. Некоторые аспекты современного состояния пресноводных ресурсов Мурманской области // Вестник Мурманского государственного технического университета. Т. 16. № 1. Мурманск: МГТУ, 2013. С.98-107.
7. Месяц С. П., Остапенко С. П. Методический подход к оценке интенсивности химического выветривания минерального сырья техногенных месторождений // Вестник Мурманского государственного технического университета. Т. 16. № 3. Мурманск: МГТУ, 2013. С.566-572.
8. Никонов В. В., Лукина Н. В., Безель В. С. и др. Рассеянные элементы в бореальных лесах. М.: Наука, 2004. 616 с.
9. Приказ Минсельхоза России от 13.12.2016 N 552 «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения». (Зарегистрировано в Минюсте России 13.01.2017 N 45203).
10. Сает Ю. Е., Ревич Б. А., Янин Е. П. и др. Геохимия окружающей среды. М.: Недра, 1990. 335 с.

С. С. Потапов, Н. В. Паршина, Д. В. Макаров

**МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ОТЛОЖЕНИЙ В СИСТЕМЕ  
ОТОПЛЕНИЯ И ГОРЯЧЕГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ  
ГОРОДОВ АПАТИТЫ И КИРОВСК  
(МУРМАНСКАЯ ОБЛАСТЬ)**

S. S. Potapov, N. V. Parshina, D. V. Makarov

**MINERAL COMPOSITION OF SEDIMENTS IN THE HEATING  
AND HOT WATER SUPPLY SYSTEM  
OF APATITY AND KIROVSK TOWN  
(MURMANSK REGION)**

Due to the deterioration of water quality, the mineral composition of sediments in the heating and hot water supply systems of the cities of Apatity and Kirovsk in the Murmansk region was studied. The purpose of the work was to analyze the state of the water-chemical regime of heating networks in the cities of Kirovsk and Apatity, identify the main causes of deterioration in the quality of network water (color, odor), possible sources of network water pollution with organic substances, hydrogen sulfide and sulfides, bacterial pollution, and the effect of corrective treatment. It was established that precipitation in the heating system mainly consists of iron oxides and hydroxy hydroxides: magnetite (cubic crystallographic syngony), goethite (rhombohedral syngony) and lepidocrocite (rhombohedral syngony). The most common association is the paragenesis of magnetite and goethite – of the 9 samples studied, such paragenesis occurs 5 times. Less commonly (2 times) triple paragenesis occurs: magnetite, goethite, lepidocrocite. And in one case, a double paragenesis has been established: magnetite and lepidocrocite. All these mineral phases are products of active oxidation (corrosion) of steel pipes and heating system equipment. If in magnetite, the most common and main mineral phase of precipitation, iron is in the valency of  $Fe^{2+}$  and  $Fe^{3+}$ , then in oxy-hydroxides iron is in the highest degree of valency of  $Fe^{3+}$ . No mineral phases of ferrous forms of iron (wustite or ioctite) were found in the sediment composition, which indicates a sharply oxidizing environment in the heating system. In one sample from the house pipe of the heat supply district of the microdistrict of the 25th kilometer of the Kirovsk town, the zinc oxide phase, zincite, was

established. It is possible that the house wiring of the heating system is made of galvanized pipes, the corrosion product of which is zinc oxide. It is this sample that is especially specific in mineral composition; in addition to the magnetic fraction, it is also non-magnetic with hardness salts, in particular, anhydrous calcium sulfate as anhydrite. In addition to corrosion products, quartz (sand) was established in one sample as a mechanical impurity, and a small in volume (no more than  $\frac{1}{4}$  volume of the total sample) non-magnetic fraction represented by hardness salts was isolated from one sample. Thus, despite the technology of water softening, conditions for the formation of salt deposits are created in individual nodes of the heating system. Particularly alarming is the presence of sulfur-containing mineral phases in the heating system of the Apatitskaya electric power station, namely, anhydrous calcium sulfate – anhydrite and elemental sulfur in a heated towel rail. Indirectly, the presence of such sulfur-containing phases may indicate the possible presence of microflora (bacteria) in the heat carrier in the metabolic processes of which sulfur and sulfur-containing compounds are involved. It is this factor that can cause the deterioration of the organoleptic properties of water, the appearance of an unpleasant odor and a yellowish (or yellowish-greenish) color.

## Введение

В связи с ухудшением качества воды (по параметрам цветности и запаха) в системе горячего водоснабжения и отопления городов Апатиты и Кировск, обеспечиваемых Апатитской теплоэлектроцентралью – АТЭЦ (разновидностью тепловой электростанции, вырабатывающей не только электроэнергию, но и тепловую энергию в виде пара и воды, идущих на ГВС и отопление жилых и промышленных объектов), начаты работы по установлению причин этого. В том числе, (помимо гидрохимических исследований, микробиологического анализа воды и др.) в различных доступных местах системы ГВС и отопления были отобраны отложения для изучения их минерального состава.

Цель всего комплекса работ заключалась в анализе состояния водно-химического режима тепловых сетей городов Кировск и Апатиты, выявлении основных причин ухудшения качества сетевой воды (цветность, запах), возможных источников загрязнения сетевой воды органическими веществами, сероводородом и сульфидами, бактериального загрязнения, влияния коррекционной обработки.

В нашу компетенцию входило изучение минерального состава отложений в теплоэнергетическом оборудовании и на этой основе попытаться понять, какие процессы приводят к ухудшению качества теплоносителя.

## Методы исследований отложений

Для диагностики минерального состава проб отложений в системе отопления использован метод порошковой рентгеновской дифракции (рентгенографии) на приборе ДРОН-2.0 (дифрактометр рентгеновский общего назначения),  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение с длиной волны 0.154184 Å в лаборатории физических методов анализа минерального вещества Института минералогии УрО РАН (ИМин УрО РАН), г. Миасс, оператор Е. Д. Зенович. Расшифровка (дешифрирование) рентгенограмм (дифрактограмм) выполнена инженером лаборатории минералогии техногенеза и геоэкологии ИМин УрО РАН Н. В. Паршиной с использованием эталонов сравнения картотеки рентгеновских данных JCPDS или ASTM. Рентгенофазовый анализ даёт возможность диагностики фаз (минералов, минеральных видов) полиминеральных образцов и проб при условии наличия в пробе не менее 5 мас. % определяемого минерала.

В основу метода рентгенографии положено явление рентгеновского излучения, открытого в 1895 г. немецким физиком В. Рентгеном при проведении опытов с газоразрядной трубкой. Он обнаружил, что под действием исходящего из трубки излучения флуоресцируют кристаллы платиноцианистого бария, засвечивается фотопластинка и происходит разряд заряженных объектов. Учёный назвал этот вид излучения X-лучами. Необычным свойством X-лучей оказалась способность проходить сквозь некоторые вещества, непрозрачные для видимого света, и поглощаться в них. Чем больше был порядковый номер элемента, входящего в состав препятствия на пути лучей, тем сильнее они в нем поглощались.

## Результаты исследований

В таблице дано общее описание проб минеральных отложений в системе горячего водоснабжения и отопления и приведён их минеральный состав. Помимо проб из г. Апатиты и г. Кировск, для сравнения была отобрана и проанализирована проба продуктов коррозии трубы стояка системы отопления жилой квартиры в г. Миасс.

Далее приведем более подробную информацию по изученным пробам.

*АТЭЦ-1.* Чёрные зёрна с бурым и желтоватым налетом. При растирании пробы в яшмовой ступке с целью подготовки на рентгенофазовый анализ порошок пробы становится буро-шоколадного цвета. Проба сильно магнитна, всё вещество пробы притягивается к магнитной кера-

мике (рис. 1). Минеральный состав пробы: магнетит, лепидокрокит и кварц как незначительная механическая примесь (песок).

*АТЭЦ-2.* Тёмно-бурые комочки и тонкая пылеватая фракция. Проба сильно магнитна (рис. 2). При растирании более мягкая, чем предыдущая, «пушистая», цвет порошка буро-болотный с примесью желтоватого. В составе пробы установлены магнетит, гётит, лепидокрокит.

*АТЭЦ-3.* Небольшое количество вещества коричневого цвета из некрупных кусков и пылеватой фракции. Проба сильно магнитна (рис. 3). При растирании в ступке частицы пробы твердые, но хрупкие. Цвет тёмно-бурый (шоколадный). Состав осадка аналогичен предыдущей пробе. Он состоит из минеральных фаз: магнетита, гётита, лепидокрокита.

*АТЭЦ-4.* Некрупные куски и пылеватая фракция бежево-светлорыжевого цвета с более светлыми серыми до белого включениями. Часть пробы сильномагнитна. Часть – не магнитна (рис. 4). Из неё выделены две фракции:



Рис. 1. Проба АТЭЦ-1: исходная (а), магнитная фракция (б).



Рис. 2. Проба АТЭЦ-2: исходная (а), магнитная фракция (б).

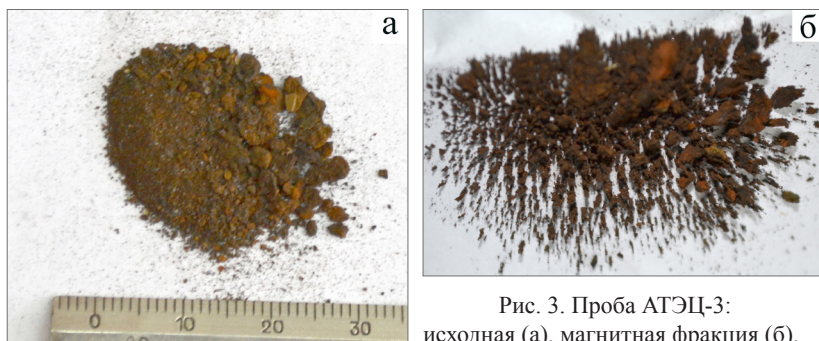


Рис. 3. Проба АТЭЦ-3:  
исходная (а), магнитная фракция (б).

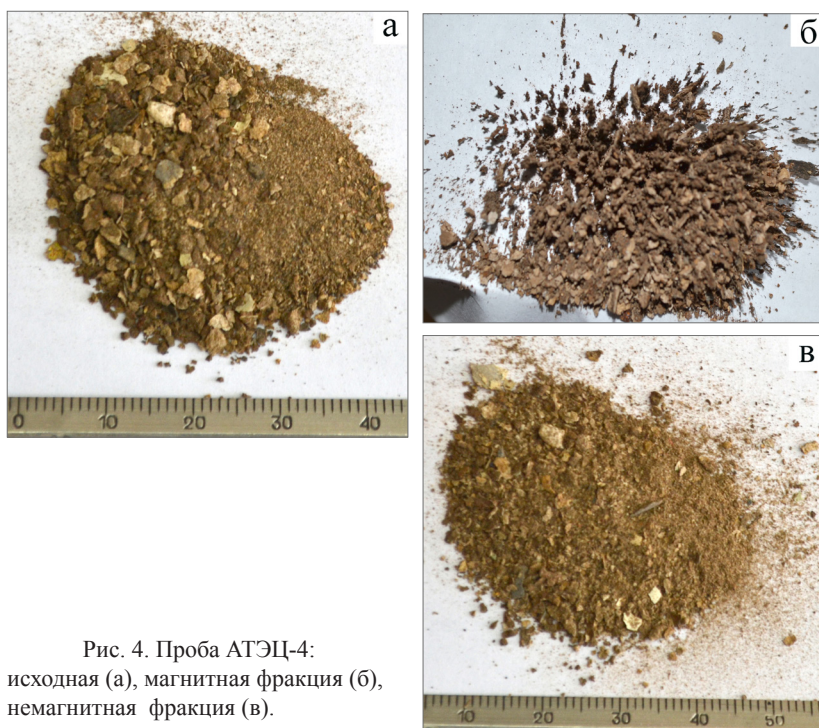


Рис. 4. Проба АТЭЦ-4:  
исходная (а), магнитная фракция (б),  
немагнитная фракция (в).

*АТЭЦ-4-1.* Магнитная фракция. В порошке имеет табачный цвет. Магнетит, цинкит.

*АТЭЦ-4-2.* Немагнитная фракция, состоящая из светло-коричневых, табачных и белых частичек накипи. Ангидрит, цинкит, томсонит (?).



*АТЭЦ-6.* Черно-коричневые магнитные корки. При растирании в порошок проба приобретает тёмно-коричневый цвет. В составе осадка присутствуют магнетит, гётит.

*АТЭЦ-7.* Порошок тёмно-коричневого до черного цвета магнитный. Магнетит, гётит.

*АТЭЦ-8.* Магнитный порошок темно-коричневого, почти черного цвета. В пробе попадают очень твердые (не растираются в яшмовой ступке) гомогенные зерна (шарики) размером 2-3 мм, видимо, металла (стали). Магнетит, гётит.

*АТЭЦ-10.* Магнитный порошок от тёмно-коричневого до черного цвета. Магнетит, гётит.

*АТЭЦ-11.* Фрагменты корки тёмно-коричневого до чёрного цвета с рыжим налетом. Проба магнита. В пробе попадают частички металла. После растирания вещества пробы в ступке, ступка покрывается чёрным налетом, не отмываемым даже спиртом. В составе осадка выделены три минеральные фазы: магнетит, гётит, сера.

*ОТ-1.* Для сравнения отобрана проба продуктов коррозии трубы стояка системы отопления жилой квартиры в г. Миасс. Соскоб рыжих продуктов коррозии со свища трубы. Проба не магнитна. Состоит из арозита –  $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$  и брушита –  $CaHPO_4 \times 2H_2O$ .

### **Заключение по результатам минералогических исследований**

Как видно из результатов минералогического анализа осадков в системе отопления, они преимущественно состоят из оксидов и окси-гидроксидов железа: магнетита (кубическая кристаллографическая сингония), гётита (ромбическая сингония) и лепидокрокита (ромбическая сингония). Наиболее часто встречающейся ассоциацией является парагенезис магнетита и гётита, – из 9 исследованных проб подобный парагенезис встречается 5 раз. Реже (2 раза) встречается тройной парагенезис: магнетит, гётит, лепидокрокит. И один раз установлен двойной парагенезис: магнетит и лепидокрокит. Все эти минеральные фазы представляют собой продукты активного окисления (коррозии) стальных труб и оборудования системы отопления. Если в магнетите, самой распространенной и главной минеральной фазе осадков, железо находится в валентности  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , то в окси-гидроксидах железо находится в высшей степени валентности  $Fe^{3+}$ . Минеральных фаз закисных форм железа (вюстита или иоцита) в составе осадков не обнаружено, что свидетельствует о резко окислительной среде в системе отопления.

В одной пробе (АТЭЦ-4) из внутридомовой трубы участка теплоснабжения микрорайона 25-й километр г. Кировск установлена оксидная фаза

цинка – цинкит. Возможно, внутримодовая разводка теплосети изготовлена из оцинкованных труб, продуктом коррозии которых и является оксид цинка. Именно эта проба особенно специфична по минеральному составу, помимо магнитной фракции в ней есть и немагнитная с солями жесткости, в частности, безводного сульфата кальция – ангидрита.

Помимо продуктов коррозии в одной пробе установлен кварц (песок) как механическая примесь и из одной пробы (АТЭЦ-4) выделена небольшая по объему (не более  $\frac{1}{4}$  объема общей пробы) немагнитная фракция, представленная солями жесткости. Таким образом, несмотря на технологии умягчения воды, в отдельных узлах системы отопления создаются условия для образования солевых отложений.

Особо настораживает наличие в системе отопления Апатитской электроцентрали серосодержащих минеральных фаз, а именно, безводного сульфата кальция – ангидрита (в немагнитной фракции пробы АТЭЦ-4) и элементарной серы в полотенцесушителе (проба АТЭЦ-11). Косвенно наличие подобных серосодержащих фаз может свидетельствовать о возможном присутствии в теплоносителе микрофлоры (бактерий) в метаболических процессах которых участвует сера и серосодержащие соединения. Именно этим фактором может быть обусловлено ухудшение органолептических свойств воды, появления неприятного запаха и желтоватого (или желтовато-зеленоватого) цвета.

Наши косвенные выводы, предполагающие наличие бактерий в отопительной системе, подтверждаются микробиологическими исследованиями кольских коллег [1]. При исследовании микробиоты отложений внутри магистрального, сетевого и внутримодового трубопроводов и батарей отопления выявлены специфические группы бактерий. На плотных элективных средах для серо- и железобактерий выявлен обильный рост бактерий (рис. 5, 6).

В отложениях, собранных в батареях дома г. Апатиты, выявлены железо- (см. рис. 5) серо- (см. рис. 6) и сульфатредуцирующие бактерии, способные вызывать процессы биокоррозии материала и обусловить неприятные запахи в воде. О присутствии железо- и серобактерий можно судить по результатам их физиологической деятельности – помутнению среды и отложению на стенках пробирки окисных соединений.

Возвращаясь к минеральной компоненте отложений в системе отопления, отметим, что в резко восстановительных условиях конечным продуктом метаболизма и трансформации минеральных серосодержащих фаз могли бы образоваться сульфиды железа. Но поскольку мы фиксировали, что в системе отопления среда окислительная, то такого процесса не происходит. Изученного количества проб минеральных от-

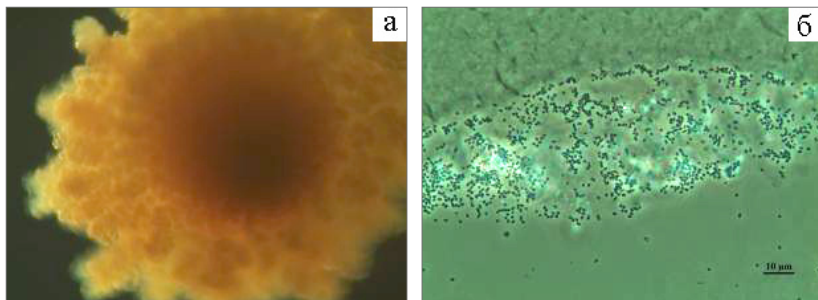


Рис. 5. Железобактерии на образцах из внутридомового трубопровода г. Кировск, среда для железобактерий: колония на питательной среде в чашке Петри (а); бактерии, выделенные из этой колонии (б).

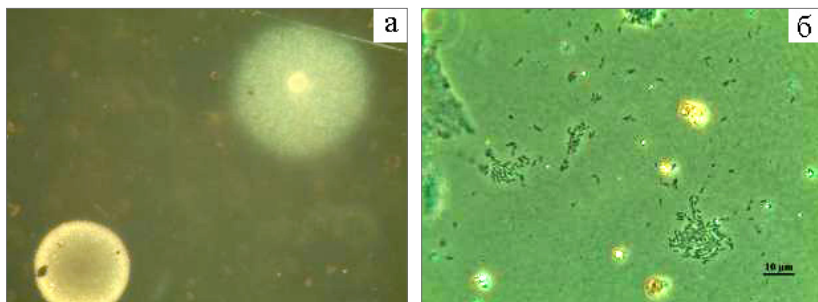


Рис. 6. Серобактерии на отложениях из батарей отопления г. Апатиты: колония на питательной среде в чашке Петри (а); бактерии, выделенные из левой нижней колонии (б).

ложений явно не достаточно, чтобы делать однозначный вывод о невозможности протекания подобного процесса образования сульфидов. В застойных условиях, в концевых агрегатах, в отсутствии динамического режима и циркуляции воды образование сульфидов вполне возможно. Образование их будет способствовать еще более интенсивной коррозии трубопроводов и оборудования за счет создания электропары: сталь – сульфид железа.

Для сравнения нами приведены данные по изучению минерального состава продуктов коррозии из свища стояка системы отопления жилой квартиры в г. Миасс, минералогия которых абсолютно контрастна по сравнению с таковой в г. Апатиты и г. Кировск и представлена

сульфатом калия и железа ярозитом –  $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$  и фосфатом кальция брушитом –  $\text{CaHPO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ . Оксидных и оксигидроксидных фаз железа здесь не обнаружено.

### Литература

1. Евдокимова Г. А. Мозгова Н. П., Мязин В. А., Редькина В. В., Фокина Н. В. Микробиологические исследования системы теплоснабжения Хибинской тепловой компании // Водочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2015. № 6 (90). С. 40-49.

## НОВЫЕ ДАННЫЕ О ТЕХНОГЕННОМ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИИ НА ЧИТИНСКОЙ ТЭЦ-1

Р. А. Филенко<sup>1,2</sup>, Г. А. Юргенсон<sup>1,2</sup>, Н. П. Сигачев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН,  
г. Чита.*

<sup>2</sup>*Забайкальский государственный университет, г. Чита*

### Введение

Читинская ТЭЦ-1 (до 1982 г. Читинская ГРЭС) в г. Чита находится на берегу озера Кенон, служащего для неё водоёмом-охладителем. Входит в ТГК-14, являясь самой её большой и крупнейшей в Забайкалье электростанцией. ТЭЦ обеспечивает электроснабжение г. Чита и выдачу электроэнергии в общую сеть по линиям 220/110 кВ, централизованным теплоснабжением на 80 % потребности краевого центра и пос. Энергетиков и КСК. На Читинской ТЭЦ-1 установлено 12 котельных агрегатов БКЗ-220-100Ф и 1 реконструированный котельный агрегат БКЗ-240-100Ф, 2 турбины ПТ-60-90, одна турбина Т-80-90 (бывшая К-100-90), две турбины Т-87-90 и одна турбина Т-97-90 (бывшие К-100-90), 3 электрические машины ТВФ-100-2, 2 электрические машины ТВФ-60-2 и одна электрическая машина ТВФ-120-2. Основным топливным источником, под который проектировалась Читинская ГРЭС, было Харанорское месторождение бурых углей, пригодное для обработки открытым способом. В состав поставщиков на Читинскую ТЭЦ-1 входят также Татауровский и Ургуйский угольные разрезы.

В 2018 г. руководство ТЭЦ-1 обратилось в ИПРЭК СО РАН с целью изучения проблемы новообразованных минеральных кор на футерованной поверхности скрубберов и в золошлакопроводах. Ранее [4] нами рассматривалось минералообразование на золошлакоотвалах ТЭЦ-1 и ТЭЦ-2 города Чита, но, как правило, находки минеральных новообразований имели случайный характер. Целенаправленных исследований всей цепочки техногенного минералообразования до этого не проводилось. Необходимость изучения вещества минеральных кор (наростов) заключается в том, что познав состав продуктов техногенного минералообразования, можно выработать рекомендации по мерам снижения или ликвидации этого негативного явления, сказывающегося

на безаварийности и эффективности работы станции в целом и его отдельных участков в частности.

### Материалы и методы

Для изучения нам был предоставлен свежий образец так называемой зольной коры, отбитый со стенки скруббера. На вид зольная кора представляет собой нарост, состоящий из множества чередующихся светлых и тёмных слоев цементированной золы (рис. 1). Состав цемента и был главной целью исследования. Первоначально предполагалось, что состав цемента по аналогии с карбонатными образованиями в золошлакопроводах ТЭЦ-1, изученных нами [4] в 2016 г., будет карбонатным.

Для определения минерального состава предоставленный материал был истёрт в агатовой ступке со спиртом и исследован методом порошковой дифракции на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.0, излучение –  $\text{CuK}\alpha$ , Ni – фильтр,  $V = 25$  кВ,  $I = 20$  мА, шаг сканирования –  $0.05^\circ$ . Фазовый состав проб расшифрован с помощью программы поиска фаз (Diffraclus, PDF-2, 2007 г) инженером ЦКП «Геодинамика и геохронология» ИЗК СО РАН (г. Иркутск) М. Н. Рубцовой.

При изучении порошковых препаратов техногенных образований применялся сканирующий электронный микроскоп LEO 1430VP (CarlZeiss, Германия) с энергодисперсионным спектрометром INCAEnergy 350 (Oxford InstrumentsAnalytical Ltd.) в ГИН СО РАН (г. Улан-Удэ). Условия съемки – ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зон-



Рис. 1. Образец слоистой минеральной коры из скруббера Читинской ТЭЦ-1 (обр. 30-18-01, фото Р. Филенко).

да 0.3-0.4 нА, размер зонда <0.1 мкм, время измерения 50 секунд (живое время). Ошибка анализа на сумму достигает 2-4 масс. % в зависимости от качества поверхности образца и особенностей его состава (аналитик Е. А. Хромова).

Инфракрасные спектры регистрировались в лаборатории ЗабГУ на спектрофотометре FTIR-8400S SHIMADZU, который регистрирует инфракрасные спектры пропускания исследуемых проб в диапазоне волновых чисел 4000-400 см<sup>-1</sup>, в таблетках KBr (оператор Л. М. Басова)

Синхронный термический анализ проводился на приборе STA 449 F1 Jupiter фирмы NETZSCH (Германия) в ИПРЭК СО РАН. Использовались платиновые тигли. Скорость нагрева во всех измерениях составляла 10°С/минуту. Масса исследуемых навесок – 30 мг. В печи создавалась динамичная атмосфера с использованием в качестве продувочных газов в зависимости от задач исследования атмосферного воздуха или сухого аргона с расходом 30 мл/мин. Полученные исходные файлы термограмм, записанных с плотностью 100 точек в минуту, обрабатывались с помощью программного обеспечения NETZSCH Proteus Analysis (v 5.2.1).

### Результаты и их обсуждение

Рентгенофазовый анализ показал (рис. 2а), что в пробе зольных кор из скруббера Читинской ТЭЦ-1 главной и основной фазой является полуводный сульфит кальция – ханнебахит. Основные линии на рентгенограмме соответствуют эталону из базы данных [7] (рис. 2б). Параметры элементарной ячейки ханнебахита:  $a=10.657 \pm 0,008 \text{ \AA}$ ,  $b=6.497 \pm 0,005 \text{ \AA}$ ,  $c=9.793 \pm 0,007 \text{ \AA}$ ,  $V=678,1 \text{ \AA}^3$ .

Данные электронной микроскопии порошковых препаратов показали, что в подавляющем большинстве точек анализа вещества состав отвечает ханнебахиту (рис. 3а). В двух точках выявлен сульфат бария – барит в виде единичных мелких (до 10 мкм ) зерен среди ханнебахита (рис. 3б).

Так как самым доступным и экспрессным для нас являлся синхронный термический анализ, сделана серия термограмм из разных слоёв зольной коры. При исследовании образца светлого слоя коры наряду с ханнебахитом на термограмме чётко проявилась ступень дегидратации гипса (рис. 4) на начальном этапе нагревания вещества. В среднем потеря массы составляет около 1 %, что в пересчете дает 5 % гипса в пробе.

На дифрактограмме этой же зоны коры также видны чёткие пики гипса, наряду с кварцем и преобладающим ханнебахитом (рис. 5).

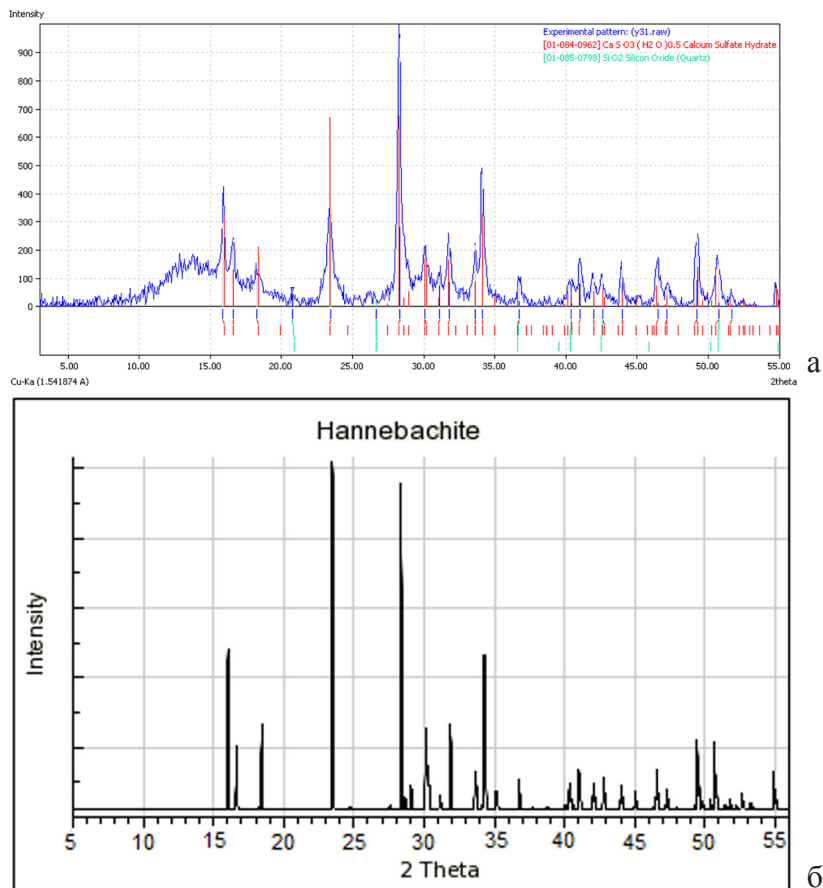


Рис. 2. Дифрактограмма ханнебахита из золыной коры Читинской ТЭЦ-1 (а) и эталонного образца из базы данных [7] (б).

При изучении термического поведения образца золыной коры при нагревании в атмосфере аргона на начальном этапе нагревания наблюдается схожий с пробой, исследованной на воздухе, ход кривых. После ступени дегидратации в интервале 350-450 °С кривые уже существенно различаются, при этом на ТГ-кривой пробы, снятой на воздухе, наблюдается увеличение массы, сопровождающееся широким двойным экзопиком при 548 и 652 °С соответственно (рис. 6). В целом, степень дегидратации исследуемого ханнебахита сопоставима по температур-



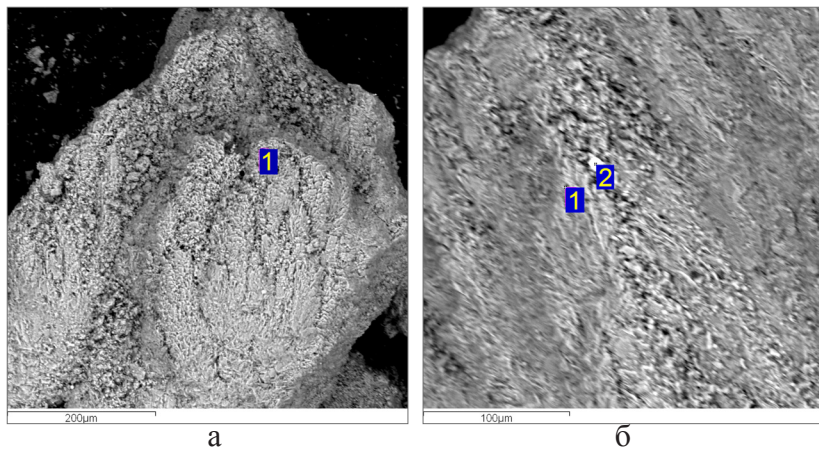


Рис. 3. Электронные микрофотографии ханнебахитовой коры: 1 – ханнебахит, 2 – барит.

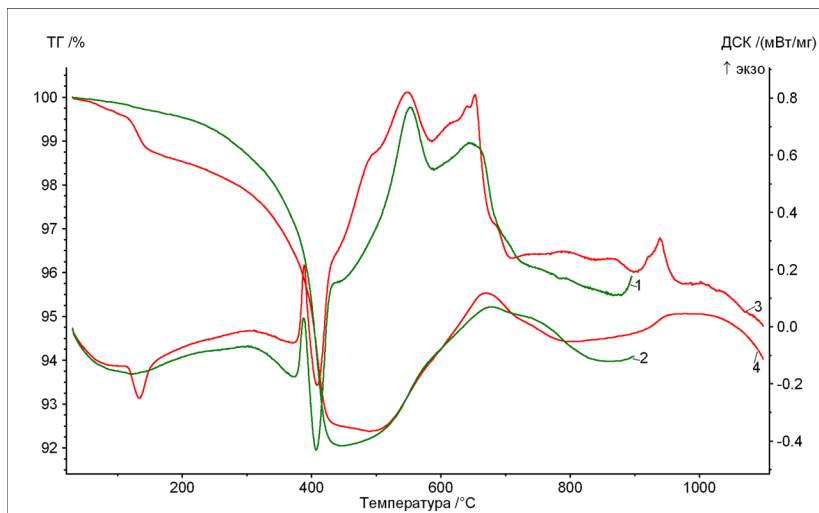


Рис. 4. Термограммы зон зольной коры, сцементированной ханнебахитом (1, 2) и ханнебахитом с примесью гипса (3, 4). ТГ-кривые – 2, 4; ДСК-кривые – 1, 3.

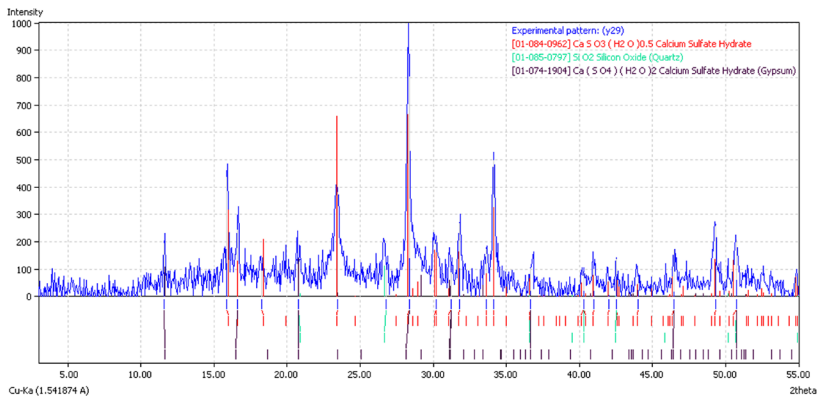


Рис. 5. Дифрактограмма образца золыной коры из Читинской ТЭС-1 состоящей из ханнебахита с примесью гипса.

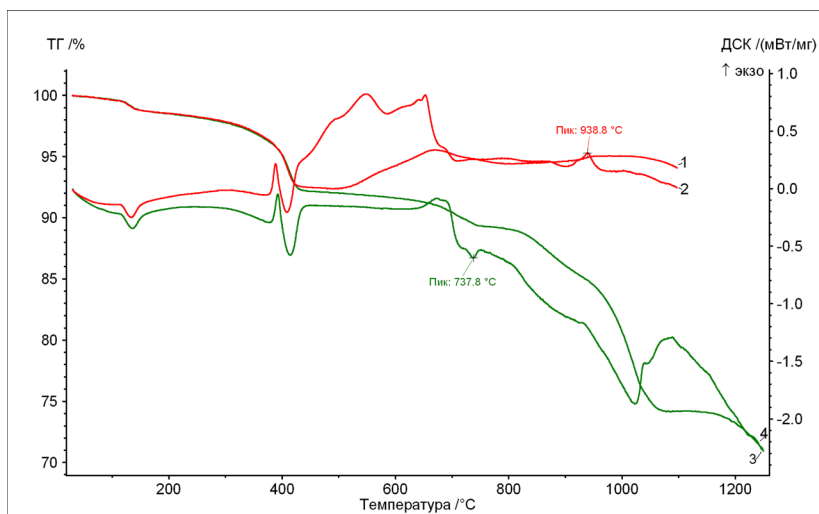


Рис. 6. Термограммы образцов золыной коры, сцементированной ханнебахитом с примесью гипса, снятых на воздухе (1, 2) и в атмосфере аргона (3, 4). ТГ-кривые – 1, 3; ДСК-кривые – 2, 4.

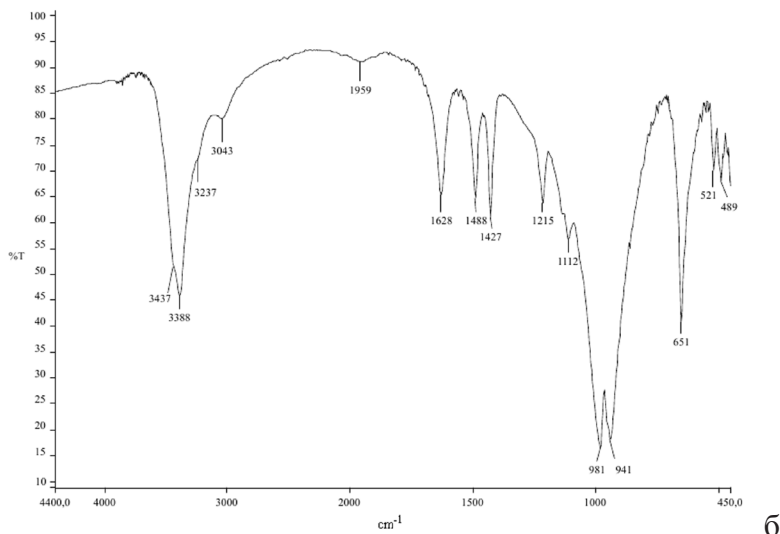
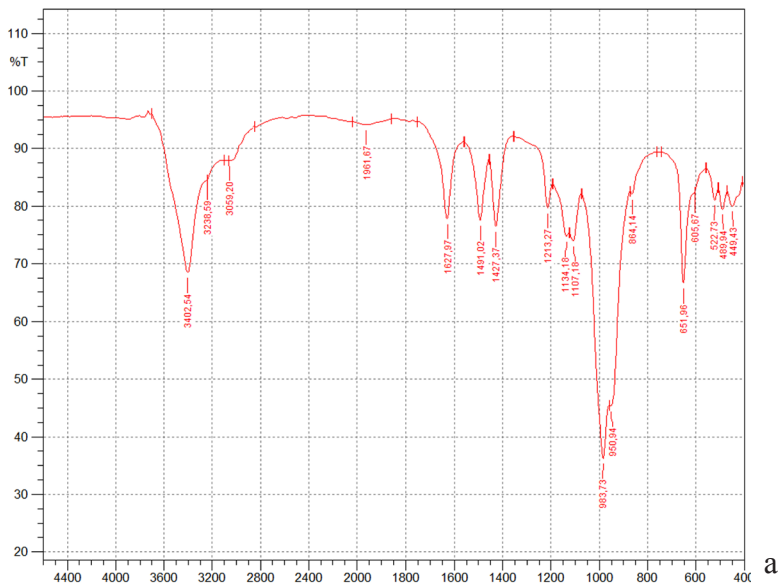


Рис. 7. ИК-спектр образца ханнебахитовой коры (а) и ханнебахита из публикации [6] (б).

ному интервалу и количеству воды с эталонным образцом [8] и опубликованными данными [5], независимо от режима продувки печи. На ТГ-кривой, снятой в атмосфере аргона до 1250 °С, наблюдается ступенчатое уменьшение массы, связанное с десульфатизацией как гипса, так и безводного сульфита кальция. Природа экзопика при 939 °С на ДСК-кривой (см. рис. 6), снятой на воздухе пока не выяснена.

ИК-спектроскопия (рис. 7) также подтвердила ханнебахитовый состав пробы: широкая полоса поглощения 3403 см<sup>-1</sup>, а также 1628 см<sup>-1</sup> отвечает валентным колебаниям воды; полосы поглощения 984, 951 и 652 см<sup>-1</sup> характерны для валентных колебаний SO<sup>3-</sup>. Кроме того, есть две сильные полосы в 1497 и 1427 см<sup>-1</sup>, которые отмечены, как характерные для синтетического эталонного «ханнебахита» [6]. В дальнейшем планируется провести ИК-спектроскопию на всех этапах нагревания образцов с ханнебахитом, чтобы понять химизм протекающих при этом процессов преобразования веществ, фиксирующихся на термограммах.

## Выводы

Таким образом, результаты исследований показали, что минеральные корообразные новообразования из скруббера Читинской ТЭЦ-1 состоят из полуводного сульфита кальция – ханнебахита. Это первая находка его в таких условиях образования. Ранее ханнебахит в условиях техногенеза фиксировался исследователями в скважинах нефтяных месторождений [1-3]. Помимо ханнебахита в состав зольных кор входит гипс (до 5 %) и незначительная примесь барита. Дальнейшие исследования условий образования ханнебахита и других минеральных новообразований в технических системах ТЭЦ требуют применения методов физико-химического моделирования.

*Авторы выражают благодарность к.г.-м.н. С. С. Потапову за консультации по теме исследования и помощь в поиске литературы, а также к.г.-м.н. О. К. Смирновой за помощь в проведении микрзондовых исследований.*

## Литература

1. Еришов В. В., Чесноков Б. В. Ханнебахит CaSO<sub>3</sub>·1/2H<sub>2</sub>O – первая находка в СССР // Минералы месторождений и зон техногенеза рудных районов Урала. Свердловск: УрО АН СССР, 1990. С. 117-122.

2. Еришов В. В., Чесноков Б. В. Ханнебахит из нефтяных скважин Прикамья – вторая находка в мире // Тез. докл. школы-семинара молодых

геологов «Геология, минералогия и полезные ископаемые Южного Урала». Миасс, 1987. С. 41-43.

3. *Потапов С. С.* Изучение минералообразования при добыче нефти и газа // Минералогия техногенеза–2000. Миасс: ИМин УрО РАН, 2000. С. 86-105.

4. *Филенко Р. А.* Техногенное минералообразование на золошлакоотвалах Читинской ТЭЦ-1 и ТЭЦ-2 // Минералогия техногенеза–2016. Миасс: ИМин УрО РАН, 2016. С. 137-148.

5. *Jambor J. L., Bladh K. W., Ercit T. S., Grice J. D., Grew E. S.* New mineral names // American Mineralogist. 1988. V. 73. P. 927-935 (928).

6. *Postl W., Bernhard F. & Bojar H.-P.* Hannebachit aus dem Steinbruch am Stradner Kogel bei Wilhelmsdorf, Steiermark – erster Nachweis eines Sulfits in Österreich // Joannea – Mineralogie. 2008. V. 4. P. 115-125. ([http://www.zobodat.at/pdf/JoanneaMineralogie\\_4\\_0115-0125.pdf](http://www.zobodat.at/pdf/JoanneaMineralogie_4_0115-0125.pdf)).

7. <https://rruff.info/hannebachite/names/asc/>

8. <https://rruff.info/doclib/hom/hannebachite.pdf> (Anthony J. W, Bideaux R. A, Bladh K. W, and Nichols M. C. Handbook of Mineralogy, Mineral Data Publishing, Tucson Arizona, USA, by permission of the Mineralogical Society of America, 1990).

**МИНЕРАЛЬНЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ ГИПСОВЫХ ПЕЩЕР  
В ФОНДАХ МУЗЕЯ КАРСТА И СПЕЛЕОЛОГИИ  
ГОРНОГО ИНСТИТУТА УрО РАН**

Д. В. Наумкин

*Горный институт ПФИЦ УрО РАН, г. Пермь*

Сульфатный карст распространен на земном шаре гораздо уже, чем карбонатный. Его подземные проявления – пещеры – встречаются также реже и не достигают размеров, характерных для карбонатных пещер [4]. На территории Европы можно выделить три региона, в которых наблюдается максимальное развитие карстовых процессов в гипсах и их существенное влияние на все остальные компоненты природной среды – ландшафты, микроклимат, гидрологию, биоту. Это Западная Украина (Подолія и Буковина), где в миоценовых гипсах заложены самые протяженные гипсовые пещеры планеты [1; 5], Архангельская область России (Пинего-Кулойское плато) с самыми длинными гипсовыми пещерами страны [9], и Предуралье в границах Пермского края, где расположена наиболее известная пещера подобного генезиса – Кунгурская ледяная, степень изученности которой не имеет аналогов в стране [10].

Вторичные минеральные образования пещер всегда привлекали внимание исследователей. Они нередко представлены в фондах геологических музеев, но, вместе с тем, значительные по объему коллекции в музеях редки. В музее карста и спелеологии Горного института УрО РАН, в виду его специфики, сформировались представительные сборы каменного материала из карбонатных и сульфатных, а также соляных пещер и шахт. Характеристика коллекции вторичных минеральных образований карбонатных пещер, выполненных кальцитом и арагонитом, была представлена нами ранее [13]. На тот момент она насчитывала 150 единиц хранения (далее – ед. хр.). В настоящее время объем коллекции существенно возрос, поскольку зав. лабораторией О. И. Кадебская передала в музей натуральный материал, использованный ей для подготовки докторской диссертации [6]. Настоящее сообщение посвящено коллекции образцов из гипсовых пещер, представленных как образцами вмещающих пород, так и вторичными агрегатами, выполненными микро- и макрокристаллами

гипса. От общего объема гипса в собрании музея карста и спелеологии – 405 ед. хр., поставленных на музейный учет в составе 68 коллекций (18 % всего каменного материала), – больше половины (220 ед. хр., 54.5 %) приходится на пещерные образцы из гипсовых пещер. Образцы прочих пещерных сульфатов – тенардита, целестина – в музее единичны, и в настоящей статье не рассматриваются.

Кунгурский стационар Горного института существует уже более 70 лет [12]. За это время его сотрудники работали в различных регионах бывшего СССР, и даже выезжали за рубеж – в пещеры Венгрии и Чехословакии. Е. П. Дорофеев компоновал личную коллекцию минералогических образцов, поскольку в планах развития стационара всегда фигурировала организация ведомственного музея [11]. Некоторые из них он позднее подарил Кунгурскому краеведческому музею [3], большая часть была утрачена уже после его смерти. В настоящее время в мемориальной коллекции Е. П. Дорофеева имеются 4 образца пещерного гипса из пещер Подолии, в т.ч. 2 – из пещеры Кривченская Кристалльная. Но большая часть образцов из этого региона поступила в наш музей от Л. И. Крапивина, бывшего сотрудника Кунгурской пещеры. Сегодня в фондах музея хранится в общей сложности 19 образцов пещерного гипса гигантских гипсовых пещер Украины, семь из которых, в т.ч. очень крупные и аттрактивные, происходят из длиннейшей гипсовой пещеры на планете – Оптимистической (216 км). Пещера Кривченская Кристалльная представлена 8 обр., Млынки – 2, Озерная и Золушка (Попелюшка) – по 1 образцу. Характерной особенностью пещер является наличие в них агрегатов прозрачного, желтого, медового и коричневого пластинчатого гипса размерами до 1.5 м [1, 5], что делает их желанным экспонатом в собрании любого геологического музея. Л. И. Крапивин посещал регион в 1968 г., возможно, вместе с Е. П. Дорофеевым (подробности поездки неизвестны). Кроме образцов, он передал несколько фотографий, сделанных в Кривченской пещере (рис. 1, 2), где его сопровождали спелеологи г. Тернополя. Фото интересны с исторической точки зрения; сегодня поездки сюда и сбор материала вряд ли возможны по понятным причинам.

Относительно масштабные сборы пещерных образцов гипса происходят с территории Архангельской области. В той же коллекции Е. П. Дорофеева отсюда имеются 5 образцов гипса и 1 – целестина, подаренных н.с. Пинежского заповедника Е. В. Шавриной. Здесь мы неоднократно осуществляли самостоятельные сборы [7]. Так, в 2005 г. нами были обследованы пещеры на территории и в охранной зоне Пинежского заповедника Голубинский провал (21 обр.), Певческая

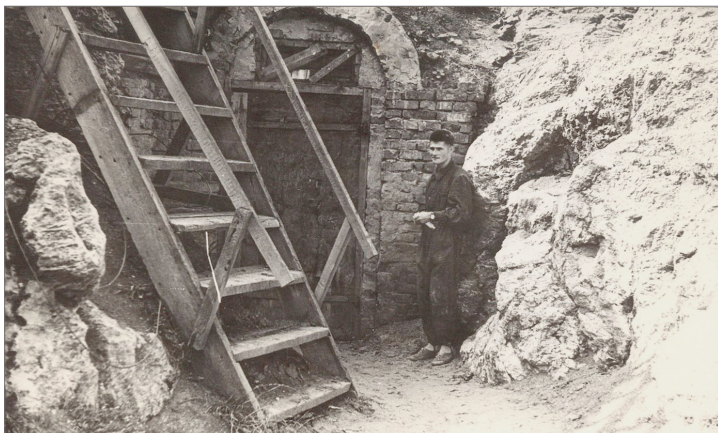


Рис. 1. Крапивин Л. И. у входа в Кривченскую Кристальную пещеру (Западная Украина). 1968 г.



Рис. 2. Крапивин Л. И. (второй слева) вместе со спелеологами г. Тернополя в Лабиринте Каменных цветов Кривченской Кристальной пещера (Западная Украина). 1968 г.



Эстрада (10 обр.), Китеж (7 обр.), Кулогорская-Троя (4 обр.). Коллекторы – О. И. Кадебская, Н. В. Лаврова, П. Н. Сивинских. Позднее, в 2011 г., во время проведения Международной конференции «Карстовые системы Севера в меняющейся среде» [8] О. И. Осетрова отобрала образцы из пещер Киселевская, Хрустальная и им. В. С. Высоцкого (по 2 обр.). Всего, таким образом, из семи пещер Пинего-Кулойского плато в музее имеется 50 образцов, включая 4 из длиннейшей гипсовой пещеры России – Кулогорской (16 км). Все пещеры заложены в гипсах соткинской свиты, имеющей нижнепермский возраст. Цветовая гамма образцов поражает – белые, серые, розовые и желтые мелкокристаллические разности, в которые вкраплены крупные кристаллы медового и светло-коричневого полупрозрачного гипса.

Гипсовые пещеры Пермского края сосредоточены в основном в окрестностях г. Кунгура, в пределах Иренского и Нижнесылвенского района гипсового и карбонатно-гипсового карста [2]. Они посещались нами неоднократно, коллекторами представленных в музее сборов являются в основном сотрудники Кунгурского стационара. Поставленные на музейный учет образцы происходят из пещер Ординской подводной (7 обр.), Малой Кунгурской (6 обр.), Яма Миллионная (6 обр.), Зуятской (4 обр.), Личердинской (2 обр.), Новой Подкаменской, Закуринской, Уинской ледяной, им. В. А. Варсанофьевой, Бабиногорской подводной и Андроновского грота – по 1 образцу.

В минеральном мире Кунгурской ледяной пещеры гипс абсолютно преобладает над всеми прочими минералами, включая другие сульфаты. Он составляет основу вмещающих пород пещеры. Вторичные агрегаты гипса формируются из микро- и макрокристаллов различных форм (игольчатых, столбчатых, пластинчатых). Интересны также образцы корродированного (гидратированного) гипса, нередко весьма аттрактивные, и представленные даже в других музеях страны [14]. Всего в настоящее время в фондах хранится 90 образцов гипса из Кунгурской пещеры. Из них 31 образец выставлен в постоянной экспозиции, в ее центральном разделе, посвященном пещере. Образцы для этого подбирались в первую очередь по эстетическим критериям и размеру. Среди них наиболее эффектны крупные кристаллы прозрачного гипса из хода Хрустальный (коллекторы – Л. И. Крапивин, О. И. Кадебская, А. В. Красиков) и ажурные агрегаты мелких кристаллов из грота Грязный (коллектор Л. И. Крапивин).

Всего, таким образом, в фондах музея представлен 121 образец пещерного гипса из пещер Пермского края, включая Кунгурскую ледяную пещеру.

Остальные гипсовые пещеры России и мира представлены в фондах музея немногочисленными или единичными образцами. Из регионов России это Самарская обл. (Сокские штольни, пещера Серноводская – 7 обр.), Оренбургская обл. (пещеры Кызыладырского карстового плато Подарок и Конфетка – 7 обр.), Краснодарский край, пещера Попова-2 – 1 обр., пещеры Западного Казахстана Александровская и Ледяной Папоротник – 4 обр., Ново-Афонская пещера (Абхазия) – 3 обр., пещера Спипола (Италия) – 3 обр., пещера Найка (Мексика) – 2 обр., пещеры Польши (2 обр.) и Индии (1 обр.). Коллекторами в большинстве случаев являются сотрудники Кунгурского стационара Н. В. Лаврова, М. С. Пятунин, А. В. Красиков и О. И. Кадебская. Образцы пластинчатого прозрачного гипса из знаменитой пещеры Найка (Мексика) в 2012 г. подарил музею проф. Миланского университета (Италия) Дж. Бадино. Высокоэстетичные агрегаты столбчатых кристаллов из пещер Польши и игольчатых – из Индии, приобретенные О. И. Кадебской и Д. В. Наумкиным, к сожалению, не атрибутированы, их происхождение неизвестно, ясно только, что подобные образования могли сформироваться лишь в пещерных условиях.

### Литература

1. *Андрейчук В. Н.* Пещера Золушка. Сосновец-Симферополь. 2007. 408 с.
2. *Горбунова К. А., Андрейчук В. Н., Костарев В. П. и др.* Карст и пещеры Пермской области. Пермь: ПГУ, 1992. 200 с.
3. *Долгих Л. А.* Минералы и горные породы в собрании Кунгурского музея-заповедника. Краткий обзор коллекции // XVI Всерос. науч. чтения памяти ильменского минералога В. О. Полякова. Миасс: ИМИн УрО РАН, 2015. С. 79-84.
4. *Дублянский В. Н., Дублянская Г. Н.* Карст мира. Пермь: ПГУ, 2007. 331 с.
5. *Зимельс Ю. Л.* Пещера Озерная. Тернополь: Астон, 2009. 240 с.
6. *Кадебская О. И.* Минеральные и геохимические индикаторы природных процессов в подземных карстовых ландшафтах Урала: автореф. дис. ...д.г.н. Пермь, 2017. 37 с.
7. *Кадебская О. И., Лаврова Н. В.* Экспедиция на родину Ломоносова // Горное эхо. 2005. № 3 (21). С. 36-37.
8. *Карстовые системы Севера в меняющейся среде: Тез. докл. Межд. науч. конф., посв. 300-летию со дня рождения М.В. Ломоносова (5-11 сентября 2011 г. Голубино-Пинега, Архангельская обл., Россия). М.: ФЭД+, 2011. 120 с.*
9. *Компоненты экосистем и биоразнообразии карстовых территорий Европейского севера России (на примере заповедника Пинежский) / Отв. ред. Л. В. Пучнина. Архангельск: Солти, 2008. 352 с.*
10. *Кунгурская Ледяная пещера: опыт режимных наблюдений / Под ред. В. Н. Дублянского. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2005. 376 с.*

11. *Наумкин Д. В.* Кунгурской лаборатории стационару ГИ УрО РАН – 60 лет // Горное эхо. 2008. № 1 (31). С. 4-19.

12. *Наумкин Д. В.* Кунгурской лаборатории-стационару Горного института УрО РАН – 70 лет // XIX Всерос. науч. чтения памяти ильменского минералога В.О. Полякова. Миасс: ИМин УрО РАН, 2018. С. 85-92.

13. *Наумкин Д. В., Осетрова О. И.* Кальцитовые минеральные образования пещер в фондах музея карста и спелеологии ГИ УрО РАН (обзор коллекции) // Пещеры. Пермь: ЕНИ ПГНИУ, 2016. Вып. 39. С. 68-72.

14. *Сидоров А. А.* Геолого-минералогический музей Самарского государственного технического университета. Книга 1. Минералогическая коллекция. Самара: Агни, 2014. 256 с.

УДК 548 + 578.324 + 578.834.1

**О формах икосаэдрических вирусов.** Войтеховский Ю. Л. // Минералогия техногенеза–2020. Миасс: ИМин ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, 2020.

В статье коротко рассмотрены современные представления о строении капсидов икосаэдрических вирусов из белковых глобул. Высказано предположение о том, что оно может быть ещё разнообразнее и сложнее у наиболее крупных вирусов. А именно, вместо икосаэдра их мега-формами могут быть любые простые формы точечных групп симметрии  $Y_h$  и  $Y$ .

Илл. 2. Библиогр. 8 назв.

УДК 549.01

**Современные криогенные минеральные образования пещеры Шульган-Таш (Каповой), связанные с сезонными наледями.** Червяцова О. Я., Потапов С. С. // Минералогия техногенеза–2020. Миасс: ИМин ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, 2020.

Представлено описание сезонных наледей, образующихся в ближней части пещеры Шульган-Таш (Каповой) в зимнее время, результаты изучения гидрохимической метаморфизации карстовых вод при вымораживании, а так же результаты исследований современных криогенных минеральных образований. Установлено, что в криогенных минеральных образованиях помимо превалирующего кальцита присутствуют метастабильные фазы карбоната кальция, гипс и аморфный кремнезём.

Илл. 9. Табл. 2. Библиогр. 12 назв.

УДК 550.42 + 550.4.08

**Стабильные изотопы стронция  $\delta^{88/86}\text{Sr}$  в системе вода – порода пещеры Шульган-Таш (Капова).** Киселева Д. В., Шагалов Е. С., Червяцова О. Я., Окунева Т. Г., Солошенко Н. Г., Стрелецкая М. В. // Минералогия техногенеза–2020. Миасс: ИМин ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, 2020.

Работа посвящена исследованию взаимодействия вода - порода с использованием стабильных изотопных отношений стронция  $\delta^{88/86}\text{Sr}$  на примере карстовой пещеры Шульган-Таш (Капова), республика Башкортостан, Россия. Показана перспективность использования отношения  $\delta^{88/86}\text{Sr}$  для выявления взаимоотношений в древней гидрологической системе со сложной схемой смешения, обусловленной поступлением стронция из различных источников, а также механизмов изотопного фракционирования стронция при процессах растворения - осаждения вторичных карбонатов. Условия окружающей среды на верхнем этаже пещеры, связанные с переносом воздуха, тепла и влаги, а также их близость к поверхности (по сравнению с нижним этажом), вероятно, играют ключевую роль в процессах фракционирования стабильных изотопов стронция в инфильтрационной воде верхнего этажа.

Илл. 1. Табл. 1. Библиогр. 30 назв.

УДК 549.753.1:553.64

**Современный пример фосфатного метасоматоза в Новоафонской пещере (Республика Абхазия).** Потапов С. С., Червяцова О. Я., Паршина Н. В., Дбар Р. С. // Минералогия техногенеза–2020. Миасс: ИМин ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, 2020.

Приведён пример биогенного формирования фосфата кальция (апатита) метасоматическим путём при взаимодействии продуктов разложения гуано с поверхностью крупной глыбы известняка в зале Спелеологов Новоафонской пещеры.

Илл. 2. Библиогр. 10 назв.

УДК 549.753.1:553.64:631.833: 549.762.13

**Предварительные данные о фосфатах и сульфатах пещеры Таврида (Предгорный Крым).** Потапов С. С., Червяцова О. Я., Паршина Н. В., Садыков С. А., Штенберг М. В., Вахрушев Б. А., Амеличев Г. Н., Токарев С. В., Самохин Г. В. // Минералогия техногенеза–2020. Миасс: ИМин ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, 2020.

Представлены предварительные данные исследования фосфатов и сульфатов пещеры Таврида в Предгорном Крыму. Обсуждаются методико-аналитические особенности и возможности различных методов изучения спелеоминералов.

Илл. 4. Табл. 2. Библиогр. 12 назв.

УДК 549.5:54.055

**Минералогия монтичеллит-акерманитовых шлаков Алапаевского металлургического завода.** Ерохин Ю. В., Захаров А. В., Леонова Л. В. // Минералогия техногенеза–2020. Миасс: ИМин ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, 2020.

Впервые детально изучена минералогия монтичеллит-акерманитовых шлаков Алапаевского металлургического завода. Установлено, что они сложены преимущественно монтичеллит-акерманитовым агрегатом с незначительным содержанием стекла, мервинита, шпинели, оливина, перовскита, алабандина и металла (чугуна). Эти шлаки являются продуктами железоплавильного производства по получению низколегированного износостойкого чугуна. Температура образования данных шлаков определена по геотермометру в системе геленит-акерманит и составляет 1410-1390 °С.

Илл. 5. Табл. 6. Библиогр. 34 назв.

УДК 549.057:666.9.015.426

**Хлоралюминаты в шлаках производства ферробора из Ключевского завода.** Ерохин Ю. В., Пономарев В. С. // Минералогия техногенеза–2020. Миасс: ИМин ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, 2020.

Впервые найдена хлоралюминатная минерализация в шлаках производства ферробора из Ключевского завода ферросплавов. Установлено три фазы, различающиеся по химическому составу – хлоралюминаты кальция в пустотах шлака и хлоралюминат калия в матрице породы в виде включений в хибоните. По всей видимости, все три фазы являются потенциальными новыми минералами и их необходимо искать в природных объектах.

Илл. 4. Табл. 2. Библиогр. 14 назв.

УДК 549.641:669.1

**О находке алюминиевого аналога наталиякуликита в шлаках.** Ерохин Ю. В. // Минералогия техногенеза–2020. Миасс: ИМин ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, 2020.

В периклаз-ларнитовых шлаках Алапаевского металлургического завода нами обнаружен Al-аналог наталиякуликита. Минерал встречается в матрице ларнита, где он сростается с геленитом, вюститом и шпинелью. Химический состав минерала хорошо пересчитывается на формулу  $\text{Ca}_4\text{Ti}_2\text{Al}_2\text{O}_{11}$ , т.е. он относится к надгруппе перовскита, а именно к псевдобинарной серии перовскита и браунмиллерита. Изученные шлаки являются продуктом производства низколегированного жаропрочного хромистого чугуна.

Илл. 2. Табл. 2. Библиогр. 14 назв.

УДК 523.681.2:552.63:543.429.3(83)

**Мёссбауэровская спектроскопия  $^{57}\text{Fe}$  окисленного хондрита из пустыни Атакама (Чили).** Лютоев В. П., Потапов С. С., Лысюк А. Ю., Головатая О. С. // Минералогия техногенеза–2020. Миасс: ИМин ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, 2020.

Методом Мёссбауэровской спектроскопии  $^{57}\text{Fe}$  исследован образец сильно выветрелого окисленного метеорита, обнаруженного в 2017 г в пустыне Атакама (Чили). Вследствие гипергенных изменений, однозначная петрологическая интерпретация принадлежности метеорита к конкретному типу затруднена. Получено распределение железа между минеральными железосодержащими фазами метеорита (ат. %): оксигидроксиды (43), магнетит (2), камасит (11), тролит (6), оливин и ортопироксен (37). Оксигидроксидные фазы отнесены к продуктам окисления камасита и сульфидов железа. Магнетит отнесен к реликтам зон плавления, сформированных при падении метеорита. Распределение силикатного железа между оливином и пироксеном указывает на принадлежность метеорита к H-группе обыкновенных хондритов. Мёссбауэровское распределение железа по M1 и M2 октаэдрическим позициям в кристаллической решетке оливина и пироксена минералах позволяет предполагать, что метеорит испытал высокую степень теплового метаморфизма. По результатам Мёссбауэровских исследований окисленный метеорит отнесен к петрологическому типу H4.

Илл. 5. Табл. 2. Библиогр. 16 назв.

УДК 549.731.14+549.641.23: 621.928.8+553.494.311

**Минералого-технологическая оценка титаномагнетитовых руд Медведёвского месторождения.** Колкова М. С. // Минералогия техногенеза–2020. Миасс: ИМин ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, 2020.

Проведена минералого-технологическая оценка титаномагнетитовых руд Медведёвского месторождения. Изучено поведение рудных минеральных агрегатов во внешнем магнитном поле. Рассмотрены процессы, происходящие при окислительном обжиге. Проанализированы полученные результаты.

Илл. 2. Библиогр. 8 назв.

УДК 550.84

**Подходы к переработке отходов горнопромышленного сектора Мурманской области.** Светлов А. В., Красавцева Е. А., Горячев А. А. // Минералогия техногенеза–2020. Миасс: ИМин ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, 2020.

На примере объектов АО «Кольская ГМК», г. Заполярный, Мурманская область, исследованы вопросы возможности использования техногенных отходов (хвосты обогащения и донные отложения прудков отстойников системы очистки шахтных вод). Применение комбинированных обогатительно-гидрометаллургических технологий предоставляет повысить комплексность использования сырья и разработать технологии для обеспечения защиты окружающей среды.

Библиогр. 13 назв.

УДК 622.78

**Низкотемпературный обжиг медно-никелевых руд с сульфатом аммония как перспективный способ переработки такого сырья.** Горячев А. А., Макаров Д. В., Беляевский А. Т. // Минералогия техногенеза–2020. Миасс: ИМин ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, 2020.

Проведено лабораторное исследование низкотемпературного обжига руды Аллареченского техногенного месторождения с сульфатом аммония. Рассмотрены особенности поведения поверхности частиц руды после ее измельчения и после обжига в смеси с сульфатом аммония при 400 °С в течении четырех часов. Исследованы закономерности извлечения металлов в раствор при последующем водном выщелачивании в зависимости от степени измельчения исходной руды и соотношения руды и сульфата аммония.

Илл. 5. Библиогр. 5 назв.

УДК 669.712/546.161

**Отходы глинозёмного производства – комплексное техногенное сырьё.** Пасечник Л. А., Скачков В. М., Бибанаева С. А., Медянкина И. С., Суриков В. Т., Яценко С. П. // Минералогия техногенеза–2020. Миасс: ИМин ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, 2020.

В статье предлагаются подходы к переработке одних из самых масштабных отходов в цветной металлургии – красных шламов глинозёмного производства, для которых до сих пор не реализовано в практически значимых объемах ни одно из разработанных решений. Представлен обзор результатов экспериментальных исследований и опытно-промышленных испытаний отдельных блоков по извлечению редких металлов и алюминия с возвращением щелочей в основной производственный цикл и получением магнетит содержащего продукта, с выделением аморфного кремнезёма. Внедрение тех или иных процессов позволит в зависимости от запросов рынка варьировать объем выпуска или номенклатуру продукции. Показано, что только комплексное использование этого техногенного сырья является экономически и экологически эффективным решением при внедрении технологий в производство.

Илл. 3. Библиогр. 15 назв.

УДК 553.493.65

**Оценка влияния хранилища отходов обогащения лопаритовых руд на окружающую среду.** Красавцева Е. А. // Минералогия техногенеза–2020. Миасс: ИМин ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, 2020.

В работе дана оценка влияния хвостохранилища ООО «Ловозерский ГОК» на окружающую среду на основе представленных результатов аналитических исследований образцов хвостов обогащения лопаритовых руд, почвы, воды и донных отложений озёр, отобранных на предприятии и в непосредственной близости от него. Предварительно рассчитан суммарный показатель загрязнения почв тяжёлыми металлами.

Илл. 2. Табл. 3. Библиогр. 10 назв.

УДК 549.01

**Минеральный состав отложений в системе отопления и горячего водоснабжения городов Апатиты и Кировск (Мурманская область).** Потапов С. С., Паршина Н. В., Макаров Д. В. // Минералогия техногенеза–2020. Миасс: ИМин ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, 2020.

В связи с ухудшением качества воды, изучен минеральный состав отложений в системе отопления и горячего водоснабжения городов Апатиты и Кировск в Мурманской области. Цель работы заключалась в анализе состояния водно-химического режима тепловых сетей городов Кировск и Апатиты, выявлении основных причин ухудшения качества сетевой воды (цветность, запах), возможных источников загрязнения сетевой воды органическими веществами, сероводородом и сульфидными, бактериального загрязнения, влияния коррекционной обработки. Установлено, что осадки в системе отопления преимущественно состоят из оксидов и окси-гидроксидов железа: магнетита (кубическая кристаллографическая сингония), гётита (ромбическая сингония) и лепидокрокита (ромбическая сингония). Наиболее часто встречающейся ассоциацией является парагенезис магнетита и гётита, – из 9 исследованных проб подобный парагенезис встречается 5 раз. Реже (2 раза) встречается тройной парагенезис: магнетит, гётит, лепидокрокит. И одном случае установлен двойной парагенезис: магнетит и лепидокрокит. Все эти минеральные фазы представляют собой продукты активного окисления (коррозии) стальных труб и оборудования системы отопления. Если в магнетите, самой распространенной и главной минеральной фазе осадков, железо находится в валентности  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , то в окси-гидроксидах железо находится в высшей степени валентности  $Fe^{3+}$ . Минеральных фаз закисных форм железа (вюстита или иоцита) в составе осадков не обнаружено, что свидетельствует о резко окислительной среде в системе отопления. В одной пробе из внутридомовой трубы участка теплоснабжения микрорайона 25-й километр г. Кировск установлен оксид цинка – цинкит. Возможно, внутридомовая разводка теплосети изготовлена из оцинкованных труб, продуктом коррозии которых и является оксид цинка. Именно эта проба особенно специфична по минеральному составу, помимо магнитной фракции в ней есть и немагнитная с солями жесткости, в частности, безводного сульфата кальция – ангидрита. Помимо продуктов коррозии в одной пробе установлен кварц (песок) как механическая примесь и из одной пробы



выделена небольшая по объему (не более  $\frac{1}{4}$  объема общей пробы) немагнитная фракция, представленная солями жесткости. Таким образом, несмотря на технологии умягчения воды, в отдельных узлах системы отопления создаются условия для образования солевых отложений. Особо настораживает наличие в системе отопления Апатитской электроцентрали серосодержащих минеральных фаз, а именно, безводного сульфата кальция – ангидрита и элементарной серы в полотенцесушителе. Косвенно наличие подобных серосодержащих фаз может свидетельствовать о возможном присутствии в теплоносителе микрофлоры (бактерий) в метаболических процессах которых участвует сера и серосодержащие соединения. Микробиологические исследования отложений внутри магистрального, сетевого и внутридомового трубопроводов и батарей отопления подтверждают наши предположения, ибо удалось выявить специфические группы бактерий в выделение железо-, серо- и сульфатредуцирующих бактерии, способные вызывать процессы биокоррозии материала и обусловить неприятные запахи в воде. Именно этим фактором может быть обусловлено ухудшение органолептических свойств воды, появления неприятного запаха и желтоватого (или желтовато-зеленоватого) цвета.

Илл. 6. Табл. 1. Библиогр.1 назв.

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Российская Академия наук  
Уральское отделение  
Южно-Уральский федеральный научный центр  
минералогии и геоэкологии  
Российское минералогическое общество  
Ильменское, Уральское, Сыктывкарское,  
Санкт-Петербургское, Кольское, Читинское отделения  
Комиссия по современному минералообразованию  
Комиссия по камнесамоцветному сырью и геммологии  
Комиссия по органической минералогии  
Комиссия по технологической минералогии



**МИНЕРАЛОГИЯ ТЕХНОГЕНЕЗА–2021**

Дорогие коллеги!

*В июне 2021 г.* планируется проведение XXII научного семинара «Минералогия техногенеза–2021». На семинаре предполагается обсудить следующие проблемы:

- Разнообразие объектов минералогии техногенеза
- Техногенные минералы и техногенные месторождения
- Процессы современного техногенного минералообразования
- Криоминералогенез в техногенных массивах
- Современные технологии разработки техногенных месторождений
- Комплексное освоение вторичных техногенных минеральных ресурсов
- Производство продуктов на основе вторичных минеральных ресурсов (каменное литье, стройматериалы, химпродукты и др.)
- Патогенное биоминералообразование в человеческом организме как следствие техногенеза
- Экологические аспекты техногенеза
- Археоминералогия, геоархеология
- Минералогия и экология пещерных комплексов (спелеоминералогия и спелеоэкология)

- Современное минералообразование в необычных обстановках
- Минералогия в быту (минералообразование и осадки в системах тепло-, водоснабжения и водоотведения).

В рамках семинара пройдет **Школа по минералогии и геохимии техногенеза** для юных геологов и естествоиспытателей, студентов, аспирантов и молодых ученых.

### **Историческая справка**

Влияние вооруженной техникой человека на природу велико и многогранно, что приводит в том числе и к геологическим последствиям, названным академиком А. Е. Ферсманом техногенезом. Минералогические последствия техногенеза исследуются в рамках относительно нового научного направления – минералогии техногенеза. В 1982 г. в лаборатории минералогии Ильменского государственного заповедника (ИГЗ) образовалась группа минералогии техногенеза, возглавляемая Б. В. Чесноковым с задачей изучения минералогии горелых отвалов Челябинского угольного бассейна. Решение о создании лаборатории минералогии техногенеза (ЛМТ) было принято Ученым советом заповедника 12 февраля 1985 г. В это же время организуется исследование минералогии солевых отложений в нефтепромысловом оборудовании Предуралья и Западной Сибири, которое в дальнейшем было распространено почти на все основные нефтегазодобывающие регионы страны: Сахалин, Восточную Сибирь, Прикаспий, Северный Кавказ. С организацией в 1988 г. Института минералогии ЛМТ перешла в его состав. Проводились интенсивные исследования минерализации (глубокой коррозии) черных и цветных металлов в экстремальных условиях геологической и промышленной среды. В 1992 г. начато изучение минералообразования в соляных отвалах Верхнекамского месторождения калийных солей, а в 1996 г. – в теплоэнергетическом оборудовании. Проводились интересные работы по минерализации археологических находок. Фрагментарно изучались и другие объекты минералогии техногенеза: вторичные минералы стеновых покрытий, минеральный состав снеговой пыли, стекловатые породы из очага нефтяного пожара, отложения из сточных вод, минералы техногенных рудничных водоемов... В 1999 г. путем слияния с лабораторией геоэкологии образована лаборатория минералогии техногенеза и геоэкологии (ЛМТ и ГЭ) с задачей изучения экологических аспектов минералогии техногенеза. 12 февраля 2000 г. лаборатории исполнилось 15 лет. По этому случаю был проведен семинар «Минералогия техногенеза–2000», на котором принято решение о регулярном проведении этого мероприятия. В 2009 г. состоялась десятая юбилейная сессия нашего научного семинара, а в прошлом, 2014 г. – юбилейный пятнадцатый семинар. Семинар «Минералогия техногенеза–2015» был посвящен 30-летию Лаборатории минералогии техногенеза. Семинар 2018 г. был посвящён 90-летию со дня рождения доктора геолого-минералогических наук основателя лаборатории минералогии техногенеза Института минералогии УрО РАН, лауреата Демидовской премии Чеснокова Бориса Валентиновича. А в 2019 г. семинар проводился в Республике Абхазия на базе Института экологии АНА в г. Сухум и был посвящён укреплению дружбы абхазского и российского народов. В 2020 г. семинар прошёл в заочном режиме с изданием сборника докладов, посвящённого

35-летию Лаборатории минералогии техногенеза и 100-летию Ильменского государственного заповедника имени В. И. Ленина.

В дополнении к традиционным и обсуждаемым на семинаре проблемам объявлены новые темы: **«Минералогия и экология пещерных комплексов», «Криоминералогенез в техногенных массивах», «Комплексное освоение вторичных техногенных минеральных ресурсов», «Производство продуктов на основе вторичных минеральных ресурсов (каменное литье, стройматериалы, химпродукты и др.)», «Современное минералообразование в необычных обстановках», «Минералогия в быту (минералообразование и осадки в системах тепло-, водоснабжения и водоотведения)».**

### **Оргкомитет семинара**

**Председатель** – к. г.-м. н. С. С. Потапов, ст. научн. сотр., руководитель группы минералогии техногенеза ЛМТиГЭ ИМин ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН.

**Ученый секретарь** – Н. В. Паршина, инженер ЛМТ и ГЭ ИМин ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН.

**Бюро оргкомитета:** академик РАН, Д. В. Рундквист, научный консультант Государственного геологического музея им. В. И. Вернадского РАН; академик РАН В. А. Коротеев, Советник РАН, ИГГ УрО РАН; академик РАН А. М. Асхабов, Председатель Президиума Коми НЦ УрО РАН, директор ИГ Коми НЦ УрО РАН; чл.-корр. РАН, Президент Российского минералогического общества Ю. Б. Марин; член-корр. РАН В. Н. Анфилов; доктор геол.-минер. наук, ИМин ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, профессор В. В. Масленников, гнс ИМин ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН; доктор геол.-минер. наук, профессор В. А. Попов; доктор геол.-минер. наук ИМин ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН; профессор Ю. Л. Войтеховский, зав. кафедрой минералогии, кристаллографии и петрографии Санкт-Петербургского горного университета; доктор геол.-минер. наук, профессор Г. А. Юргенсон, руководитель комиссии по современному минералообразованию РМО, ИПРЭК СО РАН.

**Члены оргкомитета:** д. т. н. Д. В. Макаров, директор ИППЭС Кольского ФНЦ РАН; к. х. н. А. И. Низовский, внс Института катализа СО РАН; к. г.-м. н. В. П. Лютов, внс ЛРМ Ом ИГ Коми НЦ УрО РАН; к. г.-м. н. Ю. В. Ерохин, внс ЛРГИГ ИГГ УрО РАН; Р. А. Филенко мнс ИПРЭК СО РАН; Е. А. Баженов, руководитель отдела геоинформационных технологий ИМин ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН; Д. С. Потапов, ведущий геолог АО «Газпромнефть-Ноябрьскнефтегаз».

**Редакционно-издательская группа:** С. С. Потапов, Н. В. Паршина.

Оргкомитет до **30 декабря 2020 г.** принимает заявки на доклады (заявки обязательны) и до **30 апреля 2021 г. (ни в коем случае не позже!)** – тезисы докладов (информационные материалы) объемом до 3-х страниц или полнотекстовые статьи объемом до 10-ти страниц с рисунками и таблицами. Обязательно представление электронного варианта (по E-mail). **Оргкомитет оставляет за собой право выбора докладов и приглашения докладчиков на семинар.**

Планируется издание сборника материалов семинара «**Минералогия техногенеза–2021**».

### **Требования к оформлению тезисов и развернутых статей**

1. Тезисы и статьи должны быть подготовлены в текстовом редакторе Word for Windows, версии 6.0/7.0 (95) или 8 (97) с использованием шрифта Times New Roman. Размер шрифта 10 пунктов, интервал одинарный, красная строка – 1 см, выравнивание – по ширине.

2. Страница размером А4, поля везде по 20 мм. Страницы не нумеруются.

3. Таблицы набираются в книжном или альбомном формате; представляются отдельным файлом.

4. Рисунки размером не более 10 × 17 см могут быть изготовлены в любом графическом редакторе и представлены в одном из графических форматов: TIFF, JPG. **В других форматах и дос-файлах рисунки не принимаются.**

5. Рисунки не монтируются в текст, каждый записывается в отдельном файле с разрешением не менее 300 dpi. Подписи к рисункам представляются на отдельной странице в конце текста статьи (после списка литературы).

6. При наборе текста статьи следует избегать:

– использования жесткого переноса слов (не ставить знак переноса);

– более одного знака пробела подряд (при больших сдвигах пользоваться табулятором, центрированием и пр.).

Знаки препинания ставятся без пробела после предшествующего слова.

Пробел ставится после знаков препинания. **Дробные числа пишутся через точку.**

7. При наборе формул следует придерживаться следующих параметров: основной кегль – 10 пунктов, символ – 12, индексы – 8, символ как индекс – 10, индекс индекса – 7.

8. Фамилии авторов пишутся по центру строчными буквами, инициалы ставятся впереди. Список литературы – под названием «**Литература**». Выравнивание – по центру.

9. Ссылки на цитируемую литературу даются на номер в квадратных скобках (например, [1]) цитируемого источника из списка, составленного в алфавитном порядке. Можно давать ссылки на электронные адреса статьи или иного источника. Образец оформления списка литературы:

#### **Литература**

1. Сидоров В. А., Кузнецов Н. П. (фамилии авторов курсивом, между инициалами – пробел) Техногенез и геоэкология // Экологические проблемы природопользования. М.: Недра, 1998. С. 25–34.

2. Чесноков Б. В., Щербакова Е. П. Минералогия горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (опыт минералогии техногенеза). М.: Наука, 1991. 152 с.

10. К статье прилагается на отдельной странице (отдельным файлом) автореферат.

**11.** Подготовленные файлы статьи собираются в папку, названную по имени первого автора (IVANOF). Папка содержит файлы с одинаковым именем и расширениями:

- ivanof\_sta.doc – текст статьи
- ivanof\_tab.doc – таблицы
- ivanof.tiff и пр. – рисунки
- ivanof\_udk.doc – автореферат.

Тезисы (информационные материалы) можно представлять в одном файле.

**12.** Схема построения тезисов (информационных материалов):

• **НАЗВАНИЕ ДОКЛАДА** (заглавными буквами жирным шрифтом по центру)

- Пустая строка
- Авторы (И. О. Фамилия)
- Учреждение места работы, город (пишется курсивом).
- Пустая строка
- Текст тезисов
- Пустая строка
- Литература.

**13.** Схема построения статьи:

• Автор(ы) (И. О. Фамилия по центру)

• Пустая строка

• **НАЗВАНИЕ СТАТЬИ** (заглавными буквами жирным шрифтом по центру)

• Пустая строка

• И. О. Фамилия автора(ов) (на английском языке по центру)

• Пустая строка

• **НАЗВАНИЕ СТАТЬИ** (на английском языке заглавными буквами по центру)

- Пустая строка
- Краткая аннотация на английском языке с красной строки одним абзацем
- Пустая строка
- Текст статьи
- Пустая строка
- **Литература** (жирным шрифтом)

**14.** Пример оформления автореферата:

УДК 549.01

**Авторская библиография по уролитам и биоминералам.** Потапов С. С.  
// Минералогия техногенеза–2003. Миасс: ИМин УрО РАН, 2003.

Приведена авторская библиография по уролитам и биоминеральным образованиям из 25 наименований. Минералогические исследования уролитов в Челябинской области инициированы с подачи доктора А. Ю. Чиглинцева и начаты нами с конца 1998 г. С 2001 г. исследования проводятся по теме: «Минералогия, микроэлементный состав и экология уролитов (мочевых камней) жителей Челябинской области» по проекту № 01-05-96416-р2001Урал при поддержке РФФИ и областной администрации. Финансовая поддержка стимулировала раз-

витие исследований, о чем свидетельствует библиографический список: еще за незавершенную половину 2002 г. подготовлено и сдано в печать 10 работ по биоминералообразованию, тогда как на протяжении предыдущих трех лет исследований публиковалось по 5 статей и тезисов в год.

Илл. 2. Табл. 3. Библиогр. 10 назв.

**15.** Лучшими примерами оформления статей и авторефератов являются выпущенные сборники «Минералогия техногенеза». Статьи, не соответствующие формальным требованиям к оформлению, направляются авторам на доработку. **После доработки при несоответствии требованиям статьи отклоняются и к публикации не принимаются.** Все вопросы по статьям снимаются в оперативном порядке по электронной почте: s\_almazov@74.ru. **Оргкомитет оставляет за собой также право отклонить материалы, не соответствующие тематике семинара.**

**16.** При отправке статей по E-mail общий размер сообщения не должен превышать 800 Кб. При необходимости допускается архивация с помощью любого стандартного архиватора ZIP.

Для участия студентов, аспирантов и молодых ученых в **Школе по минералогии и геохимии техногенеза**, достаточно прислать в оргкомитет автореферат объемом до 1 стр. или тезисы объемом до 3 стр., оформленные как информационные материалы (см. настоящий сборник!).

Независимо от формы участия (очно или заочно) каждый автор или авторский коллектив должен быть готов в указанные в разосланном электронном сообщении сроки оплатить организационный взнос на участие и издание материалов семинара. Взнос за очное участие составляет для кандидатов наук 2000 руб., для докторов наук – 3000 руб. Допускается и заочное участие (без представления устного доклада с публикацией его в сборнике статей). Но с целью привлечения именно к очному участию, максимально полному представлению докладов на семинаре, взнос за заочное участие выше и составляет 3000 руб. **Статьи авторов, не уплативших организационный взнос, с публикации снимаются. Студенты и аспиранты очной формы обучения освобождаются от уплаты организационного взноса при условии единоавторства.** При этом они оплачивают сборник по себестоимости и, как все прочие очные участники, платят полную стоимость за участие в геологической экскурсии, о чём будет сообщено дополнительно.

Вместе с докладами (тезисами и статьями) обязательно представляется регистрационная форма докладчика.

#### **Регистрационная форма докладчика семинара «Минералогия техногенеза–2021»**

Для регистрации докладчиков семинара необходимо прислать регистрационную форму, составленную по следующему образцу:

- Фамилия, имя, отчество (полностью)
- Ученая степень и звание
- Организация
- Должность

- Город
- Страна
- Почтовый адрес
- Телефон
- Факс
- E-mail
- Название доклада
- Форма участия: очная, заочная
- Форма представления доклада: устная, стендовая

### **Контактный адрес**

456317, г. Миасс, Челябинская область,  
Институт минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН  
«МИНЕРАЛОГИЯ ТЕХНОГЕНЕЗА–2021»  
Потапову Сергею Сергеевичу  
Тел.: +7(3513)298098 доп. 310  
E-mail: s\_almazov@74.ru

Председатель оргкомитета семинара  
«Минералогия техногенеза–2021»  
кандидат геол.-минер. наук

С. С. Потапов



## СОДЕРЖАНИЕ

<i>Потапов С. С., Войтеховский Ю. Л., Юргенсон Г. А., Макаров Д. В., Лютовое В. П., Головатая О. С., Низовский А. И., Ерохин Ю. В., Филенко Р. А.</i> Приветствия к участникам XXI семинара «Минералогия техногенеза–2020» .....	6
<i>Потапов С. С.</i> Аналитический обзор семинара «Минералогия техногенеза–2019» и отзывы о семинаре «Минералогия техногенеза–2019» .....	17
<b>Статьи</b>	
<i>Войтеховский Ю. Л.</i> О формах икосаэдрических вирусов .....	37
<i>Червяцова О. Я., Потапов С. С.</i> Современные криогенные минеральные образования пещеры Шульган-Таш (Каповой), связанные с сезонными наледями .....	42
<i>Киселева Д. В., Шагалов Е. С., Червяцова О. Я., Окунева Т. Г., Солошенко Н. Г., Стрелецкая М. В.</i> Стабильные изотопы стронция $\delta^{88/86}\text{Sr}$ в системе вода – порода пещеры Шульган-Таш (Капова).....	57
<i>Потапов С. С., Червяцова О. Я., Паршина Н. В., Дбар Р. С.</i> Современный пример фосфатного метасоматоза в Новоафонской пещере (Республика Абхазия) .....	69
<i>Потапов С. С., Червяцова О. Я., Паршина Н. В., Садыков С. А., Штенберг М. В., Вахрушев Б. А., Амеличев Г. Н., Токарев С. В., Самохин Г. В.</i> Предварительные данные о фосфатах и сульфатах пещеры Таврида (Предгорный Крым).....	74
<i>Ерохин Ю. В., Захаров А. В., Леонова Л. В.</i> Минералогия монтichelлит-акерманитовых шлаков Алапаевского металлургического завода .....	84
<i>Ерохин Ю. В., Пономарев В. С.</i> Хлоралюминаты в шлаках производства ферробора из Ключевского завода.....	101
<i>Ерохин Ю. В.</i> О находке алюминиевого аналога натальякуликита в шлаках .....	110
<i>Лютовое В. П., Потапов С. С., Лысюк А. Ю., Головатая О. С.</i> Мёссбауэровская спектроскопия $^{57}\text{Fe}$ окисленного хондрита из пустыни Атакама (Чили).....	119
<i>Колкова М. С.</i> Минералого-технологическая оценка титаномагнетитовых руд Медведёвского месторождения. ....	133
<i>Светлов А. В., Красавцева Е. А., Горячев А. А.</i> Подходы к переработке отходов горнопромышленного сектора Мурманской области.....	139

<i>Горячев А. А., Макаров Д. В., Беляевский А. Т.</i> Низкотемпературный обжиг медно-никелевых руд с сульфатом аммония как перспективный способ переработки такого сырья.....	144
<i>Пасечник Л. А., Скачков В. М., Бибанаева С. А., Медянкина И. С., Суриков В. Т., Яценко С. П.</i> Отходы глиноземного производства – комплексное техногенное сырьё.....	152
<i>Красавцева Е. А.</i> Оценка влияния хранилища отходов обогащения лопаритовых руд на окружающую среду.....	163
<i>Потапов С. С., Паршина Н. В., Макаров Д. В.</i> Минеральный состав отложений в системе отопления и горячего водоснабжения городов Апатиты и Кировск (Мурманская область).....	171
 <b><i>Информационные материалы</i></b>	
<i>Филенко Р. А., Юргенсон Г. А., Сигачев Н. П.</i> Новые данные о техногенном минералообразовании на Читинской ТЭЦ-1 .....	180
<i>Наумкин Д. В.</i> Минеральные образования гипсовых пещер в фондах музея карста и спелеологии Горного института УрО РАН.....	189
 <b><i>Авторефераты статей</i></b> .....	195
 <b><i>Рекламная информация</i></b>	
Циркуляр XXII научного семинара «Минералогия техногенеза–2021» .....	201

## CONTENTS

<i>Potapov S. S., Voytekhovskiy Yu. L., Yurgenson G. A., Makarov D. V., Lyutoev V. P., Golovataya O. S., Nizovskiy A. I., Erokhin Yu. V., Filenko R. A.</i> Greetings to the participants of the Seminar XIX «Mineralogy of technogenesis–2020» .....	6
<i>Potapov S. S.</i> The state-of-the-art review of a seminar «Mineralogy of technogenesis–2019» and responses about a seminar «Mineralogy of technogenesis–2019» .....	17
<b>Articles</b>	
<i>Voytekhovskiy Yu. L.</i> On the shapes of icosahedral viruses .....	37
<i>Chervyatsova O. Ya., Potapov S. S.</i> Modern cryogenic mineral formations of the cave Shulgan-Tash (Kapova) associated with seasonal frazils .....	42
<i>Kiseleva D. V., Shagalov E. S., Chervyatsova O. Ya., Okuneva T. G., Soloshenko N. G., Streletskaya M. V.</i> $\delta^{88/86}\text{Sr}$ in water – rock system of the Shulgan-Tash (Kapova) cave.....	57
<i>Potapov S. S., Chervyatsova O. Ya., Parshina N. V., Dbar R. S.</i> A modern example of phosphate metasomatism in Novoafonskaya cave (Republic of Abkhazia) .....	69
<i>Potapov S. S., Chervyatsova O. Ya., Parshina N. V., Sadykov S. A., Shtenberg M. V., Vakhrushev B. A., Amelichev G. N., Tokarev S. V., Samokhin G. V.</i> Preliminary data on the phosphates and the sulfates of the Tavrida cave (Piedmont Crimea) .....	74
<i>Erokhin Yu. V., Zakharov A. V., Leonova L. V.</i> Mineralogy of monticellite-akermanite slags of the Alapaevsky metallurgical plant.....	84
<i>Erokhin Yu. V., Ponomarev V. S.</i> Chloraluminates in the slags of ferroboration production from the Kluchevsky plant .....	101
<i>Erokhin Yu. V.</i> About finding of the aluminum analogue of nataliakulikite in slags .....	110
<i>Lyutoev V. P., Potapov S. S., Lysiuk A. Yu., Golovataya O. S.</i> $^{57}\text{Fe}$ Mössbauer spectroscopy of the oxidized chondrite from the Atacama desert (Chile) .....	119
<i>Kolkova M. S.</i> Mineral-technological evaluation of titanomagnetite ore of Medvedevsky deposit.....	133
<i>Svetlov A. V., Krasavtseva E. A., Goryachev A. A.</i> Approaches to waste processing of the Murmansk region mining sector.....	139
<i>Goryachev A. A., Makarov D. V., Belyaevskiy A. T.</i> Low-temperature roasting of copper-nickel ores with ammonium sulphate as a perspective method for processing such raw materials .....	144

<i>Pasechnik L. A., Skachkov V. M., Bibanaeva S. A., Medyankina I. S., Surikov V. T., Yatsenko S. P.</i> Waste alumina production – a multidimensional raw material.....	152
<i>Krasaviseva E. A.</i> Assessment of the influence of the loparite ore concentration waste storage on the environment.....	163
<i>Potapov S. S., Parshina N. V., Makarov D. V.</i> Mineral composition of sediments in the heating and hot water supply system of Apatity and Kirovsk town (Murmansk region).....	171
<b><i>Information materials</i></b>	
<i>Fileiko R. A., Yurgenson G. A., Sigachev N. P.</i> New date about technogenic mineral formation on Chitinskaya CHPP-1.....	180
<i>Naumkin D. V.</i> Mineral educations of gypsum caves in the foundations of the Museum of Karst and Speleology of the Mining Institute UBr RAS.....	189
<b><i>The auto abstracts of clauses</i></b> .....	195
<b><i>The advertising information</i></b>	
The circular of XXI scientific seminar «The Mineralogy of technogenesis–2021».....	201

Научное издание

## Минералогия техногенеза–2020

*Рекомендовано к изданию решением  
Объединённого учёного совета по наукам о Земле  
и Уральским отделением РАН*

Технический редактор С. С. Потапов  
Компьютерная вёрстка Н. В. Паршина  
Корректоры С. С. Потапов, Н. В. Паршина

---

Сдано в набор 20.05.2020. Подписано к печати 10.06.2020.

Формат 60×84/16.

Усл. печ. л. 13.0. Уч.-изд. л. 13.2. Тираж 100 экз.

---



Оригинал-макет подготовлен  
в Институте минералогии  
ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН

Отпечатано в ООО "Геотур"  
г. Миасс, Челябинская область,  
ул. Ильмен-Тау, 20а