

41. Sudo T., Takahashi H. The chlorites and interstratified minerals // The electron-optical investigation of clays / Ed. J.A. Gard. L., 1971. P. 277-300.
42. Sudo T., Takahashi H., Matsui H. On X-ray properties of the fireclay from Kurata Mine, Yamagushi prefecture // J. Geol. and Geogr. 1954. Vol. 24, N 1. P. 71-85.
43. Sun Shihua, Wu Meiqing, Lin Yaigao. Tosudite-dickite clay vien bearing tomsenolite: A new type of low temperature hydrothermal altered vien // Sci. geol. sinica. 1987. N 4. P. 348-357.

УДК 552.322.2:552.578.3(447)

В.Т. Лукьянова, Ю.М. Королев, В.Т. Попов,
Е.Д. Сынгаевский, А.М. Урманова

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ВОЛОКНИСТОМ КЕРИТЕ ИЗ ПЕГМАТИТОВ ВОЛЫНИ

Волокнистое углеродистое вещество (ВУВ), найденное в камерных пегматитах Коростенского гранитного массива и диагностированное как волокнистый керит (оксикерит) [2], представляет большой интерес в связи с проблемой образования углеродистых веществ (УВ) в интрузиях и выяснения условий возникновения редких в природе волокнистых форм. Дополнительные исследования образцов этого вещества позволяют более детально охарактеризовать морфологию, состав, молекулярную структуру, термические свойства, изотопный состав углерода и обсудить условия образования с привлечением материалов по искусственному синтезу углеродистых веществ.

Изученные образцы представляют собой большие (2x5x10 и 10x10x20 см) куски легкого черного "войлока" слоистой текстуры, состоящие из пластов и линз тонковолокнистого довольно плотного и грубоволокнистого вещества более рыхлого сложения (рис. 1). Толщина тонковолокнистых слоев порядка 0,5 см, грубоволокнистых - до 2 см и более. Толщина волокон в тонковолокнистых массах 0,003-0,015 мм, в грубоволокнистых - от 0,008-0,016 до 0,05 мм.

Внутренняя структура тонко- и грубоволокнистых масс различна (рис. 2). В тонковолокнистых агрегатах волоконца короткие, изогнутые, сложно переплетены друг с другом. Самые тонкие нити часто растут поодиночке или пучками с поверхности более толстых волокон, располагаясь под прямым или острым углом к ним. На многих волокнах имеются утолщения, покрытые короткими столбиками и волосками того же вещества (см. рис. 2, в). Нити и столбики черного цвета непрозрачные, тончайшие нити - просвечивающие бурые. Столбики на концах иногда полупрозрачные буроватые. Нити и столбики главным образом круглого сечения. Среди них часто обнаруживаются тонкие лентовидные волокна светлого золотисто-бурого и красновато-бурого цвета (рис. 2, г). Они располагаются свободно среди черных нитей или находятся в срастании со столбовидными формами. Ленты узкие длинные, очень тонкие с заостренными концами. Длина их достигает 0,3-0,5 мм при максимальной ширине 0,015-0,03 мм и толщине в доли микрона. Ленты часто слегка спирально изогнуты вокруг длинной оси. В наиболее тонковолокнистых массах (с волокнами 0,005 мм и меньше) количество лентовидных форм возрастает, в сростках появляются столбики с красновато-бурыми широкими плоскими концами.



Рис. I. Волокнистое углеродистое вещество из пегматитов. Увел. 0,8

Грубоволокнистые массы состоят исключительно из черных длинных, до нескольких миллиметров, изогнутых и субпараллельно расположенных нитей разной толщины со сростками из столбчатых форм. Все они имеют круглое сечение, поверхность их гладкая или неровная продольно-ребристая. Концы столбчатых форм округленные, часто полупрозрачные, красновато-бурные. Судя по морфологии волокнистых агрегатов, образование тонковолокнистых масс с лентовидными и плоскими формами происходило на завершающем этапе формирования ВУВ.

В грубоволокнистых массах обычно встречаются мелкие (0,5-0,7 мм) обломки кристаллов полуразложившихся полевых шпатов розового и серого цвета (микроклина, плагиоклаза), осколки полупрозрачного кварца, неправильные частицы слюды, а также хорошо образованные кристаллики бесцветного прозрачного кварца размером до 0,5 мм, мусковита - 0,5-1 мм, светло-фиолетового флюорита - до 0,2 мм и сферические радиально-лучистые сростки игольчатых кристаллов цеолита (?) диаметром до 1 мм. Кристаллы флюорита бывают плотно оплетены нитями ВУВ, частицы и кристаллы слюд часто срощены с ними, а сростки-сферы цеолита свободно "висят" в волокнистом УВ. По-видимому, все кристаллы образовались практически одновременно с ВУВ.

По химическому составу ВУВ неоднородно, имеются различия между грубо- и тонковолокнистыми разновидностями. Так, по сравнению с ранее исследованным образцом [2] ВУВ другого образца отличается меньшим содержанием углерода и большим - азота, кислорода и серы (табл. I). Тонковолокнистые разновидности являются более углеродистыми, чем грубоволокнистые, отношение $C/O+N+S$ возрастает.

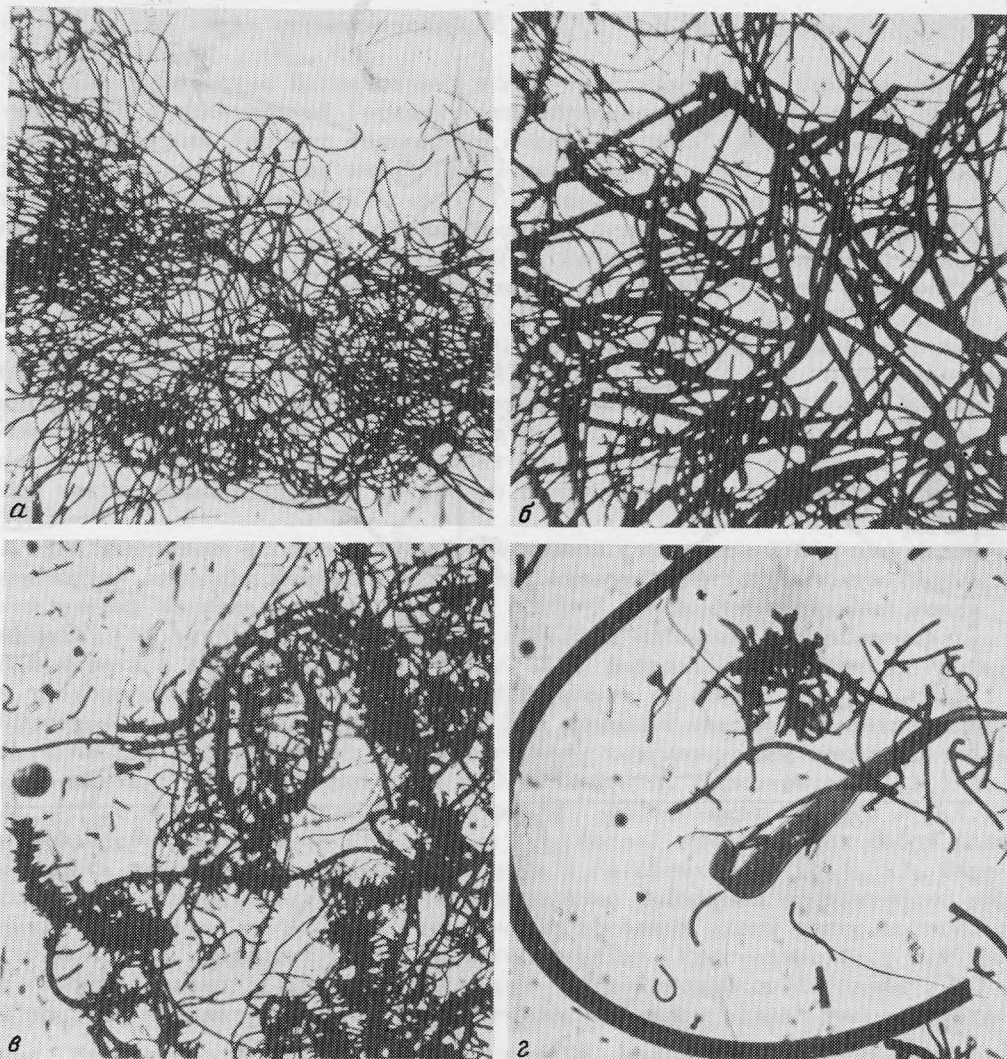


Рис. 2. Различные формы углеродистого вещества из пегматитов
 а - тонковолокнистые агрегаты, увел. 32; б - грубоволокнистые агрегаты, увел. 32; в - сrostки из столбчатых форм на волокнах круглого сечения ("гусенички"), увел. 100; г - лентовидное полупрозрачное волокно среди черных волокон круглого сечения, увел. 128. Препараты на глицерине, без анализатора

Состав элементов-примесей, установленный спектральным полуколичественным анализом в очищенном от минеральных включений грубоволокнистом УВ, следующий (в %): Si - 0,5; Al - 0,05; Na - 0,2-0,5; Ca - до 0,2; Mg - 0,01; Fe - до 0,2; Mn - 0,002; Ti - 0,005-0,2; Be - до 0,003; Mo - около 0,0001; U - около 0,03; Zr - около 0,003; Ni, Co, Cu - по 0,0002; Pb, La - по 0,003; As, Ba, Sr - по 0,01. ИК-спектр поглощения (ИК-спектрометр "Perkin Elmer") мало дифференцирован и характеризует ВУВ как сложное высокомолекулярное соединение. Интенсивное поглощение в интервале 1600-1000 см⁻¹ указывает на наличие в его структуре групп

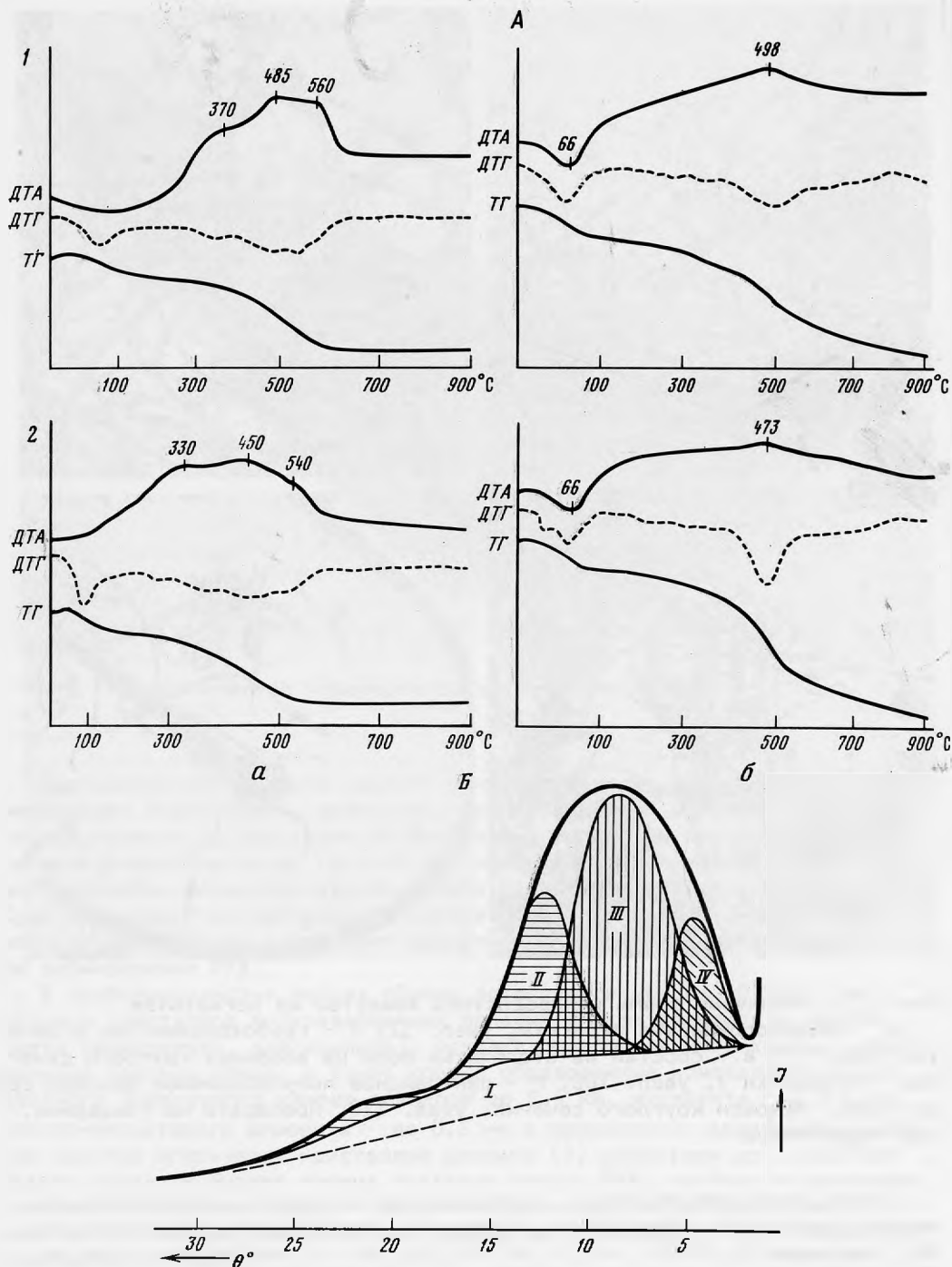


Рис. 3. Результаты физических исследований волокнистого углеродистого вещества

А - термограммы: 1 - грубоволокнистого, 2 - тонковолокнистого углеродистого вещества (а - в атмосфере воздуха, б - в инертной атмосфере); Б - рентгенодифрактограмма: I-IV - рентгенографические фазы

$\text{C} \approx \text{C}$, в том числе ароматических, $\text{C} - \text{C}$, $\text{C} - \text{N}$, а в интервале 3500-2800 cm^{-1} - групп OH , CH_2 , CH_3 .

Термографические исследования тонко- и грубоволокнистых разновидностей ВУВ в окислительной (воздух; дериватограф Q-I500 фирмы MOM, Венгрия) и инертной (аргон; термофлекс фирмы "Rigaku", Япония) атмосфере показали различия между ними. При термоокислительной деструкции тонковолокнистой разновидности (рис. 3,2) отмечается 3 экзотермических эффекта: при 330, 450 и 540 $^{\circ}\text{C}$, у грубоволокнистой они проявляются при более высоких температурах - 370, 485 и 560 $^{\circ}\text{C}$. Потеря массы происходит в четыре этапа. Наибольшая потеря наблюдается на третьем этапе, соответствующем экзотермическим максимумам 450 (2) и 485 $^{\circ}\text{C}$ (1). При деструкции в инертной атмосфере на кривой ДТА отмечается один эндотермический пик при 66 $^{\circ}\text{C}$ и один экзотермический - при 473 $^{\circ}\text{C}$ (2) и 498 $^{\circ}\text{C}$ (1), общая потеря массы составляет 43-44 абс.%. По термоаналитическим свойствам обе разновидности ВУВ соответствуют группе керитов. Тонковолокнистая разновидность менее термостойкая и обладает более однородным строением основной части макромолекул по сравнению с грубоволокнистой формой (см.рис. 3,А).

Для выяснения особенностей молекулярной структуры ВУВ и его разновидностей выполнен полуколичественный фазовый рентгенодифрактометрический анализ нескольких образцов ВУВ (ДРОН-2 с модернизированной коллимацией, CuK_{α} -излучение). Препараты готовили набивкой измельченной пробой кюветы с рабочим объемом 17x17x2 мм³. Дифракционные спектры грубо- и тонковолокнистых разновидностей ВУВ близки по форме (см. рис. 3,Б). Применяя интерпретационный метод [5], сложный максимум удастся разложить на ряд составляющих, соответствующих различным рентгенографическим компонентам: промежуточной фазе (I) с $d \approx 3,0$ Å, прографитовой (II) с $d \approx 3,6$ Å и двум углеводородным фазам - пробогхедовой (III) с $d \approx 4,7$ Å и неизвестного строения (IV) с $d \approx 9$ Å. Фаза I представляет собой совокупность разных углеводородных молекул с гетероатомами (O, N, S). Фаза II состоит из графитовых сеток, неупорядоченно смещенных относительно друг друга с размером областей когерентного рассеяния вдоль оси с порядка ≈ 20 Å, т.е. содержит шесть графитовых сеток. Расстояние С-С, как и в графите, равно 1,42 Å. Фаза III имеет "богхедоподобное" строение [3] и состоит из нафтеновых (гексаметиленовых) циклов разных типов сочетания. Расстояние С-С равно 1,50 Å. Фаза IV, очевидно, представляет собой углеводородный полимер с кислородными группами, присутствующий во многих природных УВ (бурых углях, оксикеритах и др.). Анализ дифракционных спектров ВУВ показал, что в структуре ВУВ преобладают графитоподобные и гексаметиленовые фазы (табл. 2). По совокупности и количественному соотношению рентгенографических фаз ВУВ близко органическим веществам гумусового ряда [3,4] и отличается от типичных керитов. Тонковолокнистые разновидности содержат больше компонентов II-IV фаз, меньше I и являются структурно более организованными по сравнению с грубоволокнистыми.

Изотопный состав углерода тонко- и грубоволокнистого УВ соответственно $\delta^{13}\text{C} = -40,35\%$ (2) и $-40,80\%$ (1). Такие значения нехарактерны для УВ из интрузивных пород и свидетельствуют о преобладании в его структуре метильного углерода. Сильно облегченный состав изотопов углерода, возможно, обусловлен процессами разделения изотопов при образовании углеводородов и формировании ВУВ. Различия в изотопном составе углерода двух разновидностей ВУВ (1 и 2), по-видимому, объясняются разным соотношением структурно организованных и неорганизованных фаз (углерод нафтеновых, графитовых и других групп).

Таблица 1

Химический состав (в %) разновидностей ВУВ

По данным анализа природного вещества						
Разновидность ВУВ	С	Н	N	(O+S)	H/C, атомн.	W + A
ВВ-1 грубоволокнистая	64,64	4,55	-	-		15,91
ВВ-2А грубоволокнистая	45,73	5,35	6,66	17,99	1,41	24,27
ВВ-2Б тонковолокнистая	50,17	5,35	7,15	17,45	1,28	19,88
ВВ-2В очень тонковолокнистая	51,90	5,20	7,42	18,83	1,20	16,59

Примечание. Аналитик И.Д.Обухович (ИГИРГИ).

Образование камерных пегматитов Вольни связывают с процессами преобразования гранитов остаточными газодонными растворами в стадию становления магматического очага и последующим пневмато-гидротермальным изменением пегматитовых тел в условиях снижения температуры (600 → 200 → 100°C) и давления (1100 → 200 атм) [6]. Флюиды, содержавшие углеводороды, проникали в занорыши по зонам трещиноватости и разломам, вдоль которых располагаются цепочки пегматитовых тел. В соответствии с условиями нахождения ВУВ [2] и последовательностью минералообразования в пегматитах [6] формирование ВУВ связано с накоплением и полимеризацией углеводородных газов, содержавшихся в гидротермальных раст-

Таблица 2

Соотношение (в %) рентгенографических фаз в разновидностях ВУВ

Разновидность ВУВ	Рентгенографическая фаза			
	I	II	III	IV
ВВ-2А грубоволокнистая	32	23	32	13
ВВ-2Б тонковолокнистая	24	26	34	16
ВВ-2В очень тонковолокнистая	13	28	40	19

По расчету на горючую массу								
C	H	N	(O+S)	S	H/C, мас. %	C/H, мас. %	C/O+N+S	cO
76,51	5,02	18	47	0,42	0,65	15,2	4,14	-0,11
60,38	7,06	8,79	23,75	-	0,11	8,55	1,86	-0,15
62,61	6,67	8,92	21,77	-	0,10	9,37	2,03	-0,13
62,29	6,23	8,89	22,57	-	0,12	9,99	1,95	-0,11

ворах, либо с их внезапным поступлением извне при тектонических подвижках. Полимеризация углеводородов осуществлялась в интервале температур 300–200°C при давлении 500–200 атм. Судя по морфологии УВ, полимеризация происходила из насыщенной углеводородами газообразной субстанции в условиях свободного соприкосновения растущих индивидов с газовой фазой. Волокнистые агрегаты рыхлые, волокна длинные с массой коротких заростков-столбиков, тончайших волосков и лентовидными формами. Это характерно для свободного взаимодействия новообразованных макромолекул УВ со средой. В противном случае, согласно [8], образуются свернутые структуры: глобулярные, фибриллярно-глобулярные и др. Механизм образования ВУВ в пегматитах пока неясен, однако данные по синтезу УВ из углеводородных газов позволяют высказать некоторые предположения.

Волокнистые, столбчатые формы и сростки УВ, подобные природным, получены в лабораторных условиях путем искусственного синтеза на разных подложках (алмазных, графитовых с металлическими катализаторами, металлических, кремнеуглеродных, кремнеокисных) из углеводородных газов (метана, этилена, ацетилена, бензола и др.) [7, 9–13]. "Усы" пироуглерода при температуре 1200–900°C в вакууме [9], 600–500°C и ниже при атмосферном давлении [7] образуются в течение нескольких секунд. Нити и столбики обычно полые. Полимеризация углеводородов и образование каталитического углерода происходит по карбенному механизму при участии катализаторов. Ими являются частички металлической пыли и окислов тяжелых металлов (Fe, Ni, Co). Они выполняют роль активных центров генерации свободного углерода. Углеводороды, взаимодействуя с окислами металлов, восстанавливают их с образованием карбидов и более легких углеводородов. Распад карбидов предопределяет появление свободного углерода,

который формирует углеродистые образования, способствуя росту нитей и столбиков УВ. По данным электронно-микроскопического исследования [9], "усы" пироуглерода состоят из центрального стержня, покрытого оболочками. Центральный стержень представляет собой ленту, закрученную в цилиндрическую спираль, шаг которой значительно больше толщины стержня. На поверхность стержня нарастают оболочки из дисперсных частиц углерода. Столбчатые формы образуются наслаиванием таких оболочек [9,13]. Со временем толщина внешних оболочек увеличивается, волокна и столбики утолщаются (в эксперименте в сотни раз за 30 мин). При синтезе получены также нити с локальными утолщениями, подобными природным сросткам [9].

Экспериментально установлено облегчение изотопного состава углерода продуктов синтеза УВ из метана по сравнению с исходным и обогащение пироуглерода тяжелым изотопом в процессе пиролиза ($\delta^{13}\text{C}$ от -67 до -40‰) [1]. Сходные особенности свойственны описанному природному ВУВ.

Морфология природного ВУВ, вероятные P-T условия его образования, несомненное наличие частиц катализаторов в газовых фазах и на поверхности минералов, в том числе Fe, Ni, Co, особенности молекулярной структуры, изотопный состав углерода свидетельствуют в пользу образования ВУВ из газов, подобно каталитическому углероду. Слабо закрученные в спирали лентовидные формы природных волокон и столбики в сростках можно параллелизовать с начальными формами роста пироуглерода.

Результаты проведенного исследования позволяют заключить, что волокнистое углеродистое вещество из пегматитов Вольни, отнесенное к группе керитов, представляет собой оригинальный продукт природного неорганического синтеза УВ из углеводородных газов. Тонкие особенности его морфологии могут быть ключом к пониманию механизма образования природных волокнистых форм углеродистого вещества.

Литература

1. Гаврилов Е.Я., Теснер П.А., Теплинский Г.И. и др. Изотопный состав алмаза и пироуглерода при росте из метана: (Тез. докл.)// Второе Всесоюз. Совещ. по геохимии углерода. М., 1986. С. 91-93.
2. Гинзбург А.И., Булгаков В.С., Василишин И.С. и др. Керит из пегматитов Вольни // Докл. АН СССР. 1987. Т. 292, № 1. С. 186-191.
3. Королев Ю.М. Структура олекминского богхеда: Тез. докл.// IX Всесоюз. совещ. по рентгенографии минер. сырья. Казань, 1983. С. 52-53.
4. Королев Ю.М. Новые данные о преобразовании ископаемого органического вещества и степени его катагенеза, полученные рентгенографическим методом // Органическое вещество современных и ископаемых осадков. М.: Наука, 1985. С. 168-173.
5. Королев Ю.М. Рентгенографический фазовый анализ природных органических веществ // Материалы X Всесоюз. совещ. по рентгенографии минер. сырья. Тбилиси, 1986. С. 254-255.
6. Минералогия и генезис камерных пегматитов Вольни. Львов: Вища шк., 1973. 359 с.
7. Способ получения углеродного покрытия. Ю.А.Моисеев, В.Т.Попов, В.А.Штайнерт. А.с. II75906 СССР. Оpubл. 1985, Бюл. № 32.
8. Пеньков В.Ф. О надмолекулярном структурообразовании в природных твердых битумах // Докл. АН СССР. 1984. Т. 276, № 2. С. 459-463.
9. Фиалков А.С., Сидоров И.М., Смирнов Б.М., Дюжиков Б.И. Особенности строения и роста нитевидных образований пироуглерода// Там же. 1973. Т. 211, № 1, С. 158-160.

10. Чесноков В.В., Буянов Р.А., Афанасьева А.Д. О зависимости энергии активации образований углеродистых отложений на металлическом железе от природы углеводородов // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24, № 5. С. 1251-1254.
11. Audier M., Oberlin M., Coulon M., Bonnetain L. Morphology and crystalline order in catalytic carbon // Carbon. 1981. Vol. 19. P. 217-224.
12. Beker R.T.K., Barber M.A., Harris A.C. et al. Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene // J. Catal. 1972. Vol. 26. P. 51-62.
13. Haastra H.B., Knippenberg W.F., Verspui J. Columnar growth of carbon // J. Cryst. Growth. 1972. Vol. 16, N 1. P. 71-79.

УДК 549.31

Л.А.Паутов, Д.И.Белаковский, Б.К.Баймагамбетов

СУЛЬВАНИТ: РЕВИЗИЯ ОБРАЗЦОВ ИЗ ФОНДОВ МУЗЕЕВ
И ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ, НОВАЯ НАХОДКА
В ЮГО-ВОСТОЧНОЙ КИРГИЗИИ

В 1984 г. нами в Юго-Восточной Киргизии был обнаружен относительно редкий минерал сульванит. В доступной геологической литературе имеется более двадцати указаний на нахождение этого минерала в различных районах мира. Вероятно, это далеко не все находки сульванита. По части находок данные не опубликованы, а имеются лишь образцы в минералогических музеях. С другой стороны, в силу близости ряда свойств сульванита и колусита некоторые сообщения об обнаружении сульванита не могут считаться достоверными. В связи с этим была сделана попытка критического обзора литературы по этому вопросу и просмотр образцов сульванита из фондов музеев: Ленинградского горного института, Минералогического музея им. А.Е.Ферсмана АН СССР, минералогического музея МГРИ.

Достоверные находки сульванита. Сульванит был открыт Г.Гойдером в 1900 г. в южно-австралийском руднике Эдельвейс близ Бурра-Бурра по данным полных химических анализов (табл. 1), рассчитывающихся на идеальную формулу Cu_3VS_4 [27]. Порошкограмма, сделанная нами для образца сульванита из этого месторождения (музей ЛГИ), приведена в табл. 2. Следующая достоверная находка сульванита была сделана К.Шемппом и В.Шеллером в 1931 г. на руднике Меркур, штат Юта, США [32]. Приведены полный химический анализ, порошкограмма, оптические свойства минерала. Кристаллы сульванита с гранями {100}, {110}, {111} были обнаружены в грубозернистом белом кальците, образующем жилы в темном битуминозном тонкозернистом известняке. Забегая вперед, отметим, что в 1974 г. Дж. Доланским в такой же геологической ситуации сульванит был найден еще в одной точке штата Юта - руднике Торп-Хиллс [23]. В 1938 г. в виде тонкой вкрапленности в кальцитовых жилах в доломитах в ассоциации с халькопиритом сульванит диагностирован по оптическим свойствам и химическому составу в руднике Люфюф в Катанге, Конго [28]. Н.В.Петровской в 1940 г. под названием "сульванит" описан в ассоциации с борнитом, пиритом, халькопиритом минерал из гидротермального месторождения Лебедино на Алдане [11, 16]. Химический анализ показал преобладание