



Вестник



Сентябрь 2018 г., № 9 (285)

Института геологии Коми научного центра УрО РАН
Научно-информационное издание, основанное академиком Н. П. Юшкиным в 1995 г.

Содержание

Научные статьи

- Геологическая позиция и возраст маньохеинской свиты (Rf_1 ?) на Приполярном Урале
А. М. Пыстин, Ю. И. Пыстина 3
- Редкие минералы в метавольфрамитах ильмено-вишневогорского комплекса (Южный Урал)
П. М. Вализер, А. А. Краснобаев 10
- Состояние и проблемы воспроизводства минерально-сырьевой базы углеводородов в Республике Коми
Н. Н. Тимонина, О. В. Мизова 17
- Апатит Николайшорского гранитного массива (Приполярный Урал)
Ю. В. Денисова 24
- Геохимические предпосылки выделения предфранского несогласия в девонском разрезе Тимано-Печорского осадочно-породного бассейна
Т. В. Майдль, В. А. Жемчугова, Ю. В. Наумчев 30
- Новые данные об изотопном составе углерода и кислорода раковин юрских аммонитов (Костромское Поволжье)
О. С. Ветошкина 39
- Три тезиса в продолжение дискуссии: какую систему минералогии мы строим?
Ю. Л. Войтеховский 43
- Oscillation of bonds in solid and liquid phases of substance and phase transitions
V. N. Cheredov, A. M. Askhabov 46
- Цеолитовое и глинистое сырье: экспериментальное моделирование биогосорбентов
Т. Н. Щемелинина, О. Б. Котова, Е. М. Анчугова, Д. А. Шушков, Г. В. Игнатьев 50

Хроника, события, факты

- 14-й Международный конгресс по прикладной минералогии 59

Главный редактор А. М. Асхабов, зам. главного редактора О. Б. Котова,
ответственный секретарь Т. М. Безносова, тех. редактор Г. Н. Каблис, зав. редакцией Т. А. Некучаева

Редакционный совет — 2018:

- А. И. Антошкина*, Сыктывкар, Россия
М. А. Т. М. Брокманс, Тронхейм, Норвегия
И. Н. Бурцев, Сыктывкар, Россия
Д. А. Бушнев, Сыктывкар, Россия
Ю. Л. Войтеховский, Апатиты, Россия
А. Д. Гвишиани, Москва, Россия
Н. Н. Герасимов, Сыктывкар, Россия
И. В. Козырева, Сыктывкар, Россия
М. Комак, Любляна, Словения
Р. И. Конеев, Ташкент, Узбекистан
В. А. Коротеев, Екатеринбург, Россия
С. В. Кривовичев, Санкт-Петербург, Россия
С. К. Кузнецов, Сыктывкар, Россия
М. Мартинс, Ору-Прету, Бразилия
Т. П. Майорова, Сыктывкар, Россия
Ж. К. Мелгарехо, Барселона, Испания
Ф. Мон, Пекин, Китай
П. Мянник, Таллин, Эстония
А. М. Пыстин, Сыктывкар, Россия
К. М. Соджа, Гамильтон, Нью-Йорк, США
О. В. Удортатина, Сыктывкар, Россия
М. А. Федонкин, Москва, Россия



September, No 9 (285), 2017

Vestnik

Institute of Geology of Komi Science Center of Ural Branch RAS

Scientific information edition founded by Academician N. P. Yushkin in 1995

Content

Scientific articles

- | | |
|---|--|
| Geological position and age of the Man'hobeyu suite (Rf ₁ ?)
in the Subpolar Urals
<i>A. M. Pystin, Yu. I. Pystina</i> 3 | Isotope composition of Jurassic ammonites
(Kostroma Volga region)
<i>O. S. Vetoshkina</i> 39 |
| Rare minerals from metaultramafic
of the Ilmeny-Vishnevogorsky complex (South Urals)
<i>P. M. Valizer, A. A. Krasnobaev</i> 10 | Three points to continue the discussion: what system
of mineralogy do we build?
<i>Yu. L. Voytekhevsky</i> 43 |
| The current state and challenges of the replacement
of the mineral resource base of hydrocarbons
in the Republic of Komi
<i>N. N. Timonina, O. V. Mizova</i> 17 | Oscillation of bonds in solid and liquid phases
of substance and phase transitions
<i>V. N. Cheredov, A. M. Askhabov</i> 46 |
| The apatite of the nikolaishor granite massif
(the Subpolar Urals)
<i>Yu. V. Denisova</i> 24 | Zeolite and clay raw: experimental modeling
of biogeosorbents
<i>T. N. Shchemelinina, O. B. Kotova, E. M. Anchugova,
D. A. Shushkov, G. V. Ignatiev</i> 50 |
| Geochemical preconditions for detecting
of pre-Frasnian unconformity in the Devonian succession
of the Timan-Pechora sedimentary basin
<i>T. V. Maydl, V. A. Zhemchugova, Yu. V. Naumchev</i> 30 | |

Chronicle, events, facts

- 14th International Congress for Applied Mineralogy 60

Chief Editor A. M. Askhabov, **Deputy Chief Editor** O. B. Kotova,
Executive Editor T. M. Beznosova, **Technical Editor** G. N. Kablis, **Managing Editor** T. A. Nekuchaeva

2018 Editorial Board:

- | | |
|---|--|
| <i>Anna I. Antoshkina</i> , Syktyvkar, Russia | <i>Sergey V. Krivovichev</i> , Saint Petersburg, Russia |
| <i>Maarten A.T.M. Broekmans</i> , Trondheim, Norway | <i>Sergey K. Kuznetsov</i> , Syktyvkar, Russia |
| <i>Igor N. Burtsev</i> , Syktyvkar, Russia | <i>Maximiliano de Souza Martins</i> , Ouro Preto, Brazil |
| <i>Dmitry A. Bushnev</i> , Syktyvkar, Russia | <i>Tatyana P. Mayorova</i> , Syktyvkar, Russia |
| <i>Yury L. Voytekhevsky</i> , Apatity, Russia | <i>Joan Carles Melgarejo</i> , Barcelona, Spain |
| <i>Alexey D. Gvishiani</i> , Moscow, Russia | <i>Fancong Meng</i> , Beijing, China |
| <i>Nikolay N. Gerasimov</i> , Syktyvkar, Russia | <i>Peep Mannik</i> , Tallinn, Estonia |
| <i>Irina V. Kozyreva</i> , Syktyvkar, Russia | <i>Alexander M. Pystin</i> , Syktyvkar, Russia |
| <i>Marko Komac</i> , Ljubljana, Slovenia | <i>Constance M. Soja</i> , Hamilton, NY, USA |
| <i>Rustam I. Koneev</i> , Tashkent, Uzbekistan | <i>Oksana V. Udoratina</i> , Syktyvkar, Russia |
| <i>Viktor A. Koroteev</i> , Ekaterinburg, Russia | <i>Mikhail A. Fedonkin</i> , Moscow, Russia |



ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ И ВОЗРАСТ МАНЬХОБЕЙНСКОЙ СВИТЫ (RF₁?) НА ПРИПОЛЯРНОМ УРАЛЕ

А. М. Пыстин, Ю. И. Пыстина

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

pystin@geo.komisc.ru

Рассмотрены геологическая позиция и возраст маньхобейнской свиты на Приполярном Урале, которая в современных стратиграфических схемах относится к ниже- или среднерифейским образованиям и рассматривается в качестве базальных отложений верхнего докембрия этого района, являющегося стратотипическим для докембрия всего Тимано-Североуральского региона. На основе результатов новых изотопно-геохронологических исследований с учетом имеющихся геологических данных (структурных, петрологических, минералогических) дается обоснование представления о том, что маньхобейнская свита не может рассматриваться как самостоятельное стратиграфическое подразделение. Она представляет собой породную ассоциацию преимущественно низкотемпературных диафоритов и катаклазитов по высокотемпературным метаморфитам, аналогичных тем, которыми сложен нижнедокембрийский няртинский комплекс.

Ключевые слова: Приполярный Урал, верхний докембрий, базальные отложения, циркон, изотопный возраст.

GEOLOGICAL POSITION AND AGE OF THE MAN'HOBEYU SUITE (RF₁?) IN THE SUBPOLAR URALS

A. M. Pystin, Yu. I. Pystina

Institute of Geology of the Komi SC UB RAS, Syktyvkar

The geological position and age of the Man'hobeyu suite in the Subpolar Urals are considered, which in modern stratigraphic schemes refers to the Lower or Middle Riphean formations and is considered as the basal deposits of the Upper Precambrian of this region, which is stratotype for the Precambrian of the entire Timan-Northern Ural region. Based on the results of new isotope-geochronological studies, taking into account the available geological data (structural, petrological, mineralogical), the rationale for the idea, that the Man'hobeyu suite cannot be regarded as an independent stratigraphic subdivision is given. It is a rock association of predominantly low-temperature diaphthorites and cataclasites in high-temperature metamorphites, analogous to those of which the Lower Precambrian Nyartin complex consists.

Isotopic-geochronological data make it possible to unambiguously classify the metamorphosed rocks, which is allocated as the Man'hobeyu suite, to the Lower Precambrian formations. At the same time, the most preferable assumption is the Early Proterozoic age of the protoliths of the metamorphic rocks of both the Man'hobeyu suite and the Nyartin complex.

Keywords: Subpolar Ural, Upper Precambrian, basal sediments, zircon, isotope age.

Введение

Разрез докембрийский образований на Приполярном Урале является стратотипическим для всего Тимано-Североуральского региона. В сравнении с другими районами развития докембрия на севере Урала и Тимане, Приполярный Урал считается относительно хорошо изученным. Здесь начиная с середины прошлого века проводятся систематические геолого-съемочные, поисковые и геолого-разведочные работы. Имеются геологические карты масштаба 1:1000000 и 1:200000 и несколько поколений крупномасштабных карт. В результате многолетних исследований установлены структурные особенности территории, довольно детально разработаны вопросы магматизма и метаморфизма, выявлены стратиграфические последовательности. Тем не менее в геологии докембрия этой территории остается целый ряд нерешенных проблем и спорных вопросов. Пожалуй, наиболее обсуждаемыми являются вопросы о геологическом строении нижней части верхнедокембрийского разреза Приполярного Урала и нижнем возрастном рубеже базальных отложений рифея.

В современных стратиграфических схемах приполярноуральского докембрия в основании верхнедокембрийского разреза выделяется существенно метатерригенная маньхобейнская свита. Несмотря на то, что этот стратон в стратиграфической схеме Приполярного Урала был закреплён ещё в 1977 г. решением Третьего

Уральского межведомственного совещания, ряд уральских геологов до сих пор придерживается более ранних стратиграфических построений М. В. Фишмана и Б. А. Голдина [19], а также В. Н. Пучкова [10], в которых маньхобейнская свита отсутствует, а верхнедокембрийский разрез начинается с ошизской свиты (толщи), которая в современных схемах относится к среднему или верхнему рифею. Следует также отметить, что у исследователей, признающих правомерность выделения маньхобейнской свиты, нет единой позиции в оценке возраста этого стратиграфического подразделения: ранний или средний рифей.

Целью настоящей статьи является критическая оценка имеющихся данных о стратиграфической позиции маньхобейнской свиты и анализ результатов новых изотопно-геохронологических исследований для уточнения возраста этого геологического объекта.

История выделения свиты, стратиграфическая позиция и геологическая характеристика

Маньхобейнская свита (RF₁) была выделена Л. Т. Беляковой [1] из состава николайшорской свиты (PR₁), по М. В. Фишману и Б. А. Голдину [19]. Частично в разрез свиты были включены терригенные отложения, ранее относившиеся к хобейнской (RF₃) и саранхапнерской (Є₃–O₁) свитам.

Маньхобеинская свита сложена двуслюдяными и мусковитовыми кристаллическими сланцами, переслаивающимися с хлорит-амфиболовыми сланцами и слюдястыми полевошпатовыми кварцитами. По данным Л. Т. Беляковой [1] и некоторых других исследователей, в основании свиты фрагментарно отмечаются грубообломочные породы. Так, авторы геологической карты масштаба 1:200000 [5] выделяют в разрезе маньхобеинской свиты в верховьях р. Хальмерью базальный груботерригенный горизонт мощностью 200–220 м ритмично переслаивающихся метаконгломератов, аркозовых метагравелитов, гравелитистых метапесчаников, метаалевропесчаников с постепенными переходами псаммитовых разностей в породы гнейсовидного облика. Мощность свиты, по оценкам разных авторов, может изменяться от 250 до 2100 м.

Выделение в разрезе приполярноуральского докембрия маньхобеинской свиты и уточнение стратиграфической позиции карбонатно-терригенной шокуринской свиты, а именно ее залегание под ошизской толщей пуйвинской свиты, а не над пуйвинской свитой, как это предполагали предыдущие исследователи [7, 19], позволило Л. Т. Беляковой предложить новую схему стратиграфии допалеозойских отложений Приполярного Урала, сопоставимую со схемой стратиграфии разновозрастных отложений в стратотипическом

разрезе Башкирского антиклинория. По-видимому, появившаяся возможность корреляции относительно слабоизученных древних толщ севера Урала с мировым стратотипом рифея способствовала заинтересованному отношению уральского геологического сообщества к схеме, предложенной Л. Т. Беляковой. Она была рассмотрена и принята на Третьем (в 1977 г.), а затем и на Четвертом (1990 г.) Уральском межведомственном стратиграфическом совещании [18]. В соответствии с этой схемой в разрезе рассматриваемого района выделяются (снизу вверх): няртинский метаморфический комплекс (PR_1), маньхобеинская и шокуринская свиты (RF_1), пуйвинская свита, включающая базальную ошизскую толщу (FR_2), хобеинская и мороинская (санаизская, манарагская) свиты (FR_3), саблегорская (FR_3-V_1) и лаптопайская (V_2) свиты (рис. 1, 2). То есть в разрезе полярноуральского докембрия, как и в стратотипической местности, выделены стратоны, представляющие все подразделения верхнего протерозоя: бурзаний, юрматиний, каратавий и венд.

Основанием для отнесения маньхобеинской свиты к нижнему рифею послужило залегание ее под шокуринской свитой, в которой по сборам В. С. Шальных были установлены остатки трубчатых водорослей *Nelcanella* sp. и новый вид *Murandavia Magna* Vol., сходные по внешнему виду и строению с водорослями му-

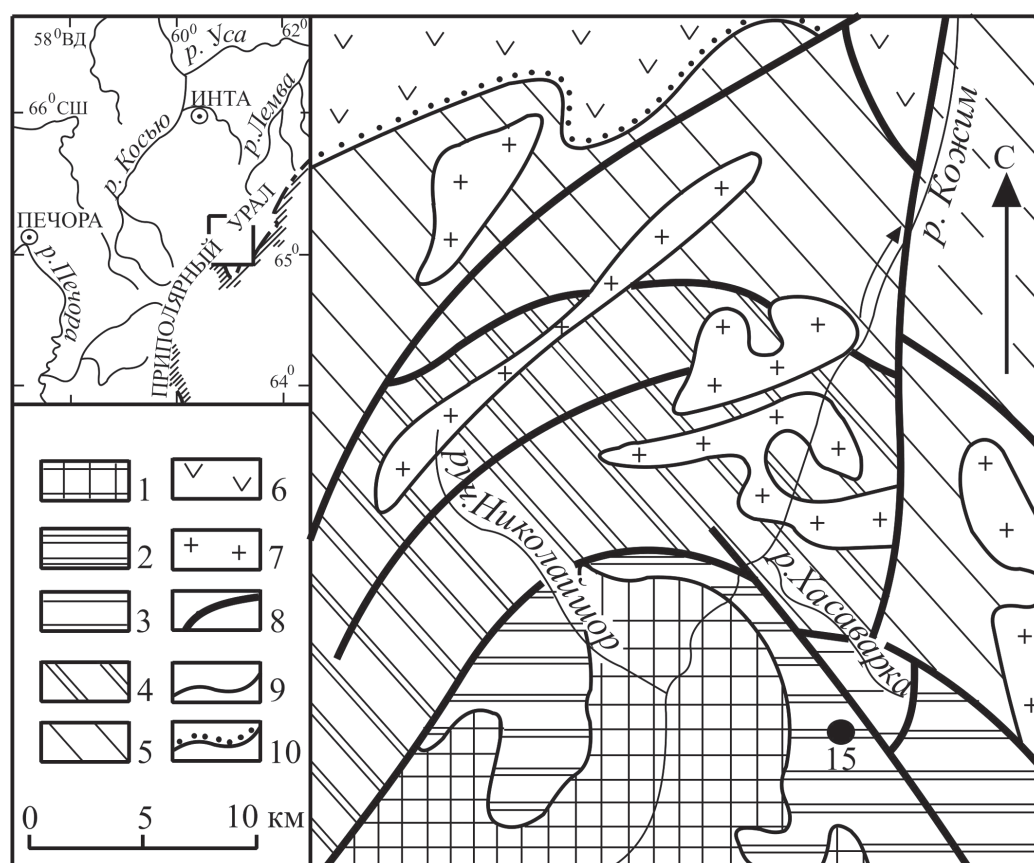


Рис. 1. Схема геологического строения северной части Приполярного Урала: 1 — няртинский гнейсомигматитовый комплекс (PR_1); 2 — маньхобеинская свита (PR_1); 3 — шокуринская свита (PR_1); 4 — пуйвинская свита (RF_2); 5 — верхнерифейские отложения (RF_3) нерасчлененные; 6 — палеозойские отложения (C_3-O) нерасчлененные; 7 — граниты; 8 — разломы; 9 — границы стратиграфических, интрузивных и метаморфических подразделений; 10 — границы стратиграфических несогласий; черный кружок — место отбора пробы 15

Fig. 1. Scheme of the geological structure of the northern part of the Subpolar Urals

1 — Nyartinsk gneiss-migmatite complex (PR_1); 2 — Man'hobeyu suite (PR_1); 3 — Schokurya suite (PR_1); 4 — Puyva suite (RF_2); 5 — Upper Riphean deposits (RF_3), undivided; 6 — Paleozoic deposits (C_3-O), undivided; 7 — granites; 8 — faults; 9 — boundaries of stratigraphic, intrusive and metamorphic divisions; 10 — boundaries of stratigraphic disagreements; Black circle — sampling site 15



Подразделения стратиграфической шкалы				Стратиграфические подразделения	
Акротема	Эонотема	Эратема	Система		
Протерозой	Верхний	Рифей	Верхний	Венд	Лаптопайская свита
					Саблегорская свита
			Средний	Верхний	Мороинская (санаизская) свита
					Хобеинская свита
	Нижний	Рифей	Средний	Верхний	Пуйвинская свита Ошизская толща
					Щокуринская свита
			Нижний	Верхний	Маньхобеинская свита
					Няртинский комплекс
	Нижний	Рифей	Средний	Верхний	

Рис. 2. Схема стратиграфии докембрийских образований Приполярного Урала (по [18])

Fig. 2. Scheme of stratigraphy of Precambrian formations of the Subpolar Urals (according to [18])

рандавской свиты Мал. Хингана и гонамской свиты Саяно-Муйского района Сибири. На основании этих находок А. Г. Вологдин [2] датировал отложения шокуринской свиты нижним протерозоем или низами верхнего протерозоя.

Позднее при геологическом доизучении и подготовке к изданию карт масштаба 1:200000 [5] и 1:1000000 [6] авторы цитируемых работ сочли необходимым переместить маньхобеинскую свиту на среднерифейский уровень, не изменив при этом названия и возрастную последовательность стратонов по Л. Т. Беляковой.

Основанием для нового представления о возрасте свиты для В. Н. Иванова и его коллег [5] послужили полученные ими изотопные U-Pb-датировки цирконов из нижележащего няртинского комплекса — 1498 и 1509 млн лет, а также из гранитизированных кварцевых метаконгломератов маньхобеинской свиты — 1263 млн лет.

Для авторов карты масштаба 1:1000000, подготовленной под редакцией О. А. Кондияйна [6], основанием для изменения возраста маньхобеинской свиты явилось ее залегание под среднерифейской шокуринской свитой. В свою очередь, среднерифейский возраст шокуринской свиты обосновывался тем, что она по литологическим особенностям и положению в разрезе аналогична мойвинской свите Северного Урала, имеющей палеонтологически обоснованный среднерифейский возраст. Кроме того, на среднерифейский возраст, по мнению О. А. Кондияйна и его соавторов, может указывать обогащенность пород шокуринской свиты барием, что позволяет сопоставлять ее с авзянской свитой среднего рифея стратотипической местности в Башкирском антиклинории на Южном Урале [3].

Другая трактовка стратиграфической позиции и первичной природы породной ассоциации, выделяемой как маньхобеинская свита, была предложена авторами настоящей статьи на основе результатов, полученных при геологическом доизучении северной части Приполярного Урала (бассейн р. Кожим) в масштабе 1:50000 в 80–90-е годы прошлого столетия [11, 12], а также последующих многолетних структурно-петрологических исследований рассматриваемой территории [4, 14, 16 и др.]. Ревизия обнажений маньхобеинской свиты показала, что грубообломочные образования в ее составе имеют явно катакластическую и диафорическую природу и сформировались за счет кристаллических сланцев и других метаморфических пород, аналогичных тем, которыми сложен няртинский комплекс. Было установлено, что в некоторых случаях к маньхобеинской свите отнесены очковые гранитогнейсы, имеющие постепенные переходы к гнейсовидным гранитам, слагающим небольшие автохтонные массивы среди метаморфических пород няртинского комплекса, например в бассейне руч. Кожимвож (левый приток р. Кожим). Было также показано, что среди низкотемпературных метаморфических пород маньхобеинской свиты присутствуют реликты высокотемпературных метаморфитов (гранатовых амфиболитов и гранат-слюдяных кристаллических сланцев). Было установлено, что по структурным признакам маньхобеинская свита аналогична няртинскому комплексу и резко отличается от заведомо верхнедокембрийских отложений (пуйвинской, хобеинской, мороинской и вышезалегающих свит). Позднее на основе специализированных структурных и микроструктурных исследований было обосновано представление о том, что няртинский комплекс и маньхобеинская свита (а также, возможно, и шокуринская свита) относятся к одному структурному этажу [8, 9 и др.]. То есть структурно-вещ-

венные особенности маньхобеинской свиты, отличающие ее от няртинского комплекса, связаны не с первичным составом пород, а в основном с наложенными процессами низкотемпературного метаморфизма и катаклаза. Существенным аргументом в пользу диафторической природы низкотемпературных метаморфитов, которыми сложена маньхобеинская свита, является то, что в этих породах отмечается такой же набор морфотипов метаморфогенных цирконов, как и в метаморфических образованиях няртинского комплекса. В том числе в породах маньхобеинской свиты присутствуют типичные для нижнедокембрийских комплексов Урала цирконы «гранулитового» (округлые многогранники) и «мigmatитового» (призматические кристаллы, часто отчетливо зональные) типов [16]. По этому признаку маньхобеинская свита сопоставима с няртинским комплексом, но резко отличается от перекрывающих толщ с обоснованным палеонтологическими данными позднедокембрийским возрастом, в которых метаморфогенные цирконы отсутствуют.

На основании приведенных выше аргументов мы пришли к выводу, что маньхобеинская свита как самостоятельное стратиграфическое подразделение выделена ошибочно и является составной частью метаморфических образований, слагающих дорифейский структурный этаж. Эта точка зрения отражена в ряде наших публикаций [4, 14, 16 и др.].

Геохронологическое обоснование возраста маньхобеинской свиты

Первое возрастное определение циркона из двуслюдяных кристаллических сланцев, относившихся к маньхобеинской свите (665 ± 25 млн лет), было опубликовано в 1997 г. [15]. Оно получено по короткопризматическому циркону желтовато-коричневого цвета свинцовым термоизохронным методом в Институте геологии Коми НЦ УрО РАН и интерпретировалось как время проявления одного из этапов метаморфизма пород.

Позднее при геологическом доизучении рассматриваемой территории в масштабе 1:200000 [5] были получены U-Pb-датировки цирконов из гранитизированных метаконгломератов маньхобеинской свиты. Изотопно-геохимические исследования были выполнены в Институте геологии и геохронологии докембрия РАН на масс-спектрометре Finnigan MAT 261. В цитируемом источнике дается возраст 1263 млн лет, который уже упоминался выше. В отчете о геохронологических изотопно-геохимических исследованиях, которые выполнялись в рамках работ по геологическому доизучению, отмечается, что датировки, рассчитанные по отдельным изотопным отношениям, не совпадают (дискордантны), а полученное максимальное значение (1263 ± 3.0) млн лет ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) может оцениваться в качестве минимально возможного возрастного рубежа кристаллизации цирконов. При графической обработке результатов датирования основная часть фигуративных точек возрастов, полученных по цирконам из пород маньхобеинской свиты и няртинского комплекса (няртинской свиты — согласно авторам геологической карты), аппроксимируется линией, которая пересекает конкордию с отметками (1554 ± 31) и (451 ± 13) млн лет. Верхний возраст интерпретируется как время кристаллизации цирконов, нижний — как время наруше-

ния изотопных систем при метаморфическом воздействии на минералы.

По мнению авторов отчета и геологической карты, проанализированные цирконы являются магматическими. Судя по приведенным в работе микрофотографиям, они похожи на метаморфогенные цирконы «мigmatитового» типа. Кристаллизация призматических зональных цирконов в мigmatизированных породах объясняется присутствием жидкой силикатной фазы, и поэтому фактически такие цирконы, действительно, являются магматическими образованиями. Полученные и рассчитанные возрастные значения в интервале 1554–1263 млн лет хорошо сопоставляются с данными U-Pb (SHRIMP-II)-датирования цирконов «мigmatитового» типа из гнейсов няртинского комплекса [13]. Они связываются нами с процессами полиметаморфизма пород.

В последнее время нами была предпринята попытка массового U-Pb (LA-SF-ICP-MS)-датирования детритовых, магматогенных и метаморфогенных цирконов из различных структурно-вещественных комплексов Приполярного Урала, в том числе и из маньхобеинской свиты. U-Pb (LA-SF-ICP-MS)-метод реализован на базе одноколлекторного магнитно-секторного масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой Element XR и установки для лазерной абляции UP-213 в ГИН СО РАН. Обработка данных масс-спектрометрического анализа проводилась с помощью программы Glitter, разработанной Австралийским научным центром GEMOC при Университете Маккуори (г. Сидней). Процедура анализа и расчета возраста приведена в статье В. Б. Хубанова с соавторами [20].

Для U-Pb-датирования цирконов была отображена проба (проба 15) биотит-мусковитового кварцита в истоках р. Хасаварки (правый приток р. Кожим) (рис. 1). В породе резко преобладают цирконы «мigmatитового» типа. Они представлены бесцветными и бледно окрашенными розовыми кристаллами призматического габитуса размером 100–250 мкм. В единичных зернах отмечаются детритовые цирконы. Цирконы «гранулитового» типа в этой пробе, к сожалению, не были обнаружены.

Изотопные датировки получены по пятидесяти зернам цирконов. Десять возрастных определений с высокой степенью дискордантности ($D \geq 10\%$) были исключены из рассмотрения. Изотопно-геохимические и геохронологические данные по сорока зернам приведены в таблице, а распределение датировок — на рис. 3.

По детритовым цирконам получено два значения возраста: (2631 ± 12) и (2520 ± 11) млн лет. Цирконы «мigmatитового» типа показывают большой разброс датировок от (1797 ± 26) до (421 ± 70) млн лет, группирующихся в три возрастных интервала: 1797–1529, 1395–1046 и 768–421 млн лет, которые в целом вполне соотносятся с интервалами датировок аналогичных цирконов в породах няртинского комплекса: 1748–1574, 1284–1204 и 782–634 млн лет. Первый возрастной интервал связан с регрессивными стадиями проявления высокотемпературного метаморфизма и гранитизации, остальные — с наложенными процессами метаморфического и метасоматического преобразования пород.

Минимальное возрастное значение, полученное для детритового циркона (2520 ± 11 млн лет) определяет максимально возможный возраст первично-осадочных



Результаты U-Pb (LA-ICP-MS)-датирования цирконов
из биотит-мусковитового кварцита маньхобеинской свиты (проба 15)
Results of U-Pb (LA-ICP-MS)-dating of zircons
from biotite-muscovite quartzite of the Man'khobeyu suite (sample 15)

Номер зерна	Изотопные отношения $\pm 1\sigma$		Rho	Возраст $\pm 1\sigma$, млн лет		D, %	Th/U
	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$		$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$		
1	0.2988 $\pm$ 0.9	4.5308 $\pm$ 1.2	0.72	1685.30 $\pm$ 13	1797.40 $\pm$ 26	6.65	0.43
2	0.0805 $\pm$ 1.0	0.6627 $\pm$ 2.1	0.50	499.10 $\pm$ 5	591.40 $\pm$ 48	3.45	0.84
3	0.0819 $\pm$ 1.0	0.6632 $\pm$ 1.7	0.53	507.60 $\pm$ 5	554.60 $\pm$ 44	1.77	0.22
4	0.0802 $\pm$ 1.2	0.6886 $\pm$ 2.6	0.46	497.10 $\pm$ 6	682.70 $\pm$ 59	7.00	1.17
5	0.0810 $\pm$ 1.1	0.6276 $\pm$ 2.2	0.49	501.90 $\pm$ 5	458.50 $\pm$ 52	-1.45	1.12
6	0.1056 $\pm$ 1.0	0.9305 $\pm$ 1.8	0.55	647.40 $\pm$ 6	736.20 $\pm$ 41	3.17	0.20
7	0.0817 $\pm$ 0.9	0.6607 $\pm$ 1.6	0.57	506.10 $\pm$ 5	553.10 $\pm$ 40	1.76	0.75
8	0.0779 $\pm$ 1.3	0.5939 $\pm$ 3.1	0.43	483.90 $\pm$ 6	421.00 $\pm$ 71	-2.17	1.04
9	0.0780 $\pm$ 1.1	0.6804 $\pm$ 2.3	0.49	484.30 $\pm$ 5	715.10 $\pm$ 51	8.82	0.73
10	0.0792 $\pm$ 1.4	0.6461 $\pm$ 3.4	0.43	491.40 $\pm$ 7	571.30 $\pm$ 76	2.99	0.82
11	0.1505 $\pm$ 0.9	1.6296 $\pm$ 1.3	0.67	903.60 $\pm$ 8	1159.30 $\pm$ 30	8.64	0.13
12	0.0791 $\pm$ 0.9	0.6425 $\pm$ 1.2	0.69	490.70 $\pm$ 4	562.20 $\pm$ 31	2.67	0.49
13	0.2476 $\pm$ 0.9	3.2476 $\pm$ 1.2	0.71	1426.10 $\pm$ 11	1529.30 $\pm$ 27	7.24	0.40
14	0.0802 $\pm$ 1.2	0.6483 $\pm$ 2.7	0.46	497.20 $\pm$ 6	552.30 $\pm$ 62	2.05	0.66
15	0.0759 $\pm$ 0.9	0.6046 $\pm$ 1.3	0.66	471.50 $\pm$ 4	519.80 $\pm$ 33	1.82	0.84
16	0.0859 $\pm$ 0.9	0.7500 $\pm$ 1.2	0.71	531.10 $\pm$ 4	718.30 $\pm$ 30	6.99	0.04
17*	0.4766 $\pm$ 0.9	10.9626 $\pm$ 1.2	0.73	2512.40 $\pm$ 19	2525.10 $\pm$ 23	0.51	0.59
18	0.1766 $\pm$ 0.9	1.8066 $\pm$ 1.4	0.65	1048.30 $\pm$ 9	1045.80 $\pm$ 32	-0.24	0.60
19	0.0811 $\pm$ 1.1	0.6640 $\pm$ 2.2	0.50	502.70 $\pm$ 5	579.70 $\pm$ 52	2.84	1.20
20	0.0829 $\pm$ 1.1	0.7064 $\pm$ 2.2	0.50	513.20 $\pm$ 6	667.00 $\pm$ 51	5.73	1.15
21*	0.5028 $\pm$ 0.9	12.3466 $\pm$ 1.2	0.72	2625.80 $\pm$ 19	2634.50 $\pm$ 23	0.33	1.04
22	0.2851 $\pm$ 1.2	4.1370 $\pm$ 1.9	0.63	1616.80 $\pm$ 17	1718.10 $\pm$ 37	6.27	0.39
23	0.2925 $\pm$ 1.0	4.0378 $\pm$ 1.5	0.66	1654.10 $\pm$ 15	1625.40 $\pm$ 31	-1.74	0.60
24	0.0785 $\pm$ 1.2	0.6528 $\pm$ 2.4	0.49	487.20 $\pm$ 5	613.70 $\pm$ 55	4.72	1.73
25	0.0818 $\pm$ 1.1	0.6719 $\pm$ 2.2	0.51	507.00 $\pm$ 5	587.10 $\pm$ 50	2.94	0.67
26	0.0773 $\pm$ 1.3	0.6152 $\pm$ 2.8	0.46	479.80 $\pm$ 6	519.40 $\pm$ 65	1.48	0.86
27	0.0845 $\pm$ 1.2	0.6639 $\pm$ 2.7	0.46	522.90 $\pm$ 6	490.10 $\pm$ 62	-1.13	0.98
28	0.1986 $\pm$ 1.1	2.2545 $\pm$ 1.8	0.60	1167.60 $\pm$ 11	1253.70 $\pm$ 37	7.37	0.37
29	0.0869 $\pm$ 1.1	0.7026 $\pm$ 2.3	0.50	537.00 $\pm$ 6	554.30 $\pm$ 52	0.61	1.49
30	0.0758 $\pm$ 1.1	0.6188 $\pm$ 2.0	0.54	471.20 $\pm$ 5	573.80 $\pm$ 46	3.80	0.60
31	0.0782 $\pm$ 1.2	0.5958 $\pm$ 2.4	0.49	485.60 $\pm$ 5	421.60 $\pm$ 56	-2.27	0.57
32	0.0878 $\pm$ 1.1	0.7037 $\pm$ 2.2	0.51	542.60 $\pm$ 6	534.00 $\pm$ 52	-0.29	0.66
33	0.1805 $\pm$ 1.0	1.9011 $\pm$ 1.7	0.60	1069.80 $\pm$ 10	1105.20 $\pm$ 37	3.31	0.36
34	0.2547 $\pm$ 1.1	3.1098 $\pm$ 1.7	0.62	1462.90 $\pm$ 14	1394.50 $\pm$ 35	-4.68	0.43
35	0.3076 $\pm$ 1.1	4.5446 $\pm$ 1.7	0.63	1728.70 $\pm$ 16	1752.10 $\pm$ 33	1.35	0.38
36	0.3140 $\pm$ 1.1	4.4563 $\pm$ 1.7	0.63	1760.50 $\pm$ 17	1677.80 $\pm$ 34	-4.70	0.27
37	0.0844 $\pm$ 1.1	0.6635 $\pm$ 2.1	0.53	522.40 $\pm$ 6	492.20 $\pm$ 49	-1.09	0.97
38	0.2251 $\pm$ 1.1	2.6047 $\pm$ 1.9	0.59	1308.80 $\pm$ 13	1291.40 $\pm$ 39	-1.33	0.25
39	0.2722 $\pm$ 1.1	3.7292 $\pm$ 1.8	0.62	1552.00 $\pm$ 15	1613.00 $\pm$ 35	3.93	0.66
40	0.1865 $\pm$ 1.0	1.9304 $\pm$ 1.6	0.62	1102.40 $\pm$ 10	1071.20 $\pm$ 35	-2.83	0.42

Примечание. звездочкой отмечены номера детритовых цирконов
Note. the asterisk denotes numbers of detrital zircons

пород, по которым образовались биотит-мусковитовые кварциты. Но он может быть и меньше. Отметим, что в гнейсах няртинского комплекса датирован детритовый циркон с изотопным Pb-Pb-возрастом (2210 $\pm$ 25) млн лет [15]. Судя по полученным датировкам цирконов «мигматитового» типа, верхний возрастной рубеж формирования маньхобеинской свиты не может быть выше (1797 $\pm$ 26) млн лет, а учитывая, что в породах маньхобеинской свиты встречаются цирконы «гранулитового» типа, хотя они и не обнаружены в конкретной пробе биотит-мусковитового кварцита, в них проявился и гранулитовый метаморфизм, который в няртинском комплексе датируется U-Pb-возрастом по циркону «гранулитового» типа — (2127 $\pm$ 31) млн лет [17]. По совокупности приведенных данных породная ассоциа-

ция, которая выделяется в современных стратиграфических схемах как маньхобеинская свита, однозначно относится к дорифейским образованиям. По всем признакам, кроме степени метаморфизма пород, она не отличается от няртинского комплекса. При этом низкая степень метаморфизма обусловлена проявлением процессов низкотемпературного диафореза. Это подтверждает высказанное предположение, что маньхобеинская свита как самостоятельное стратиграфическое подразделение выделена ошибочно и является составной частью метаморфических образований, слагающих дорифейский структурный этаж. Имеющиеся датировки по детритовым цирконам дают основание считать наиболее предпочтительным предположение о раннепротерозойском возрасте протолитов метаморфических

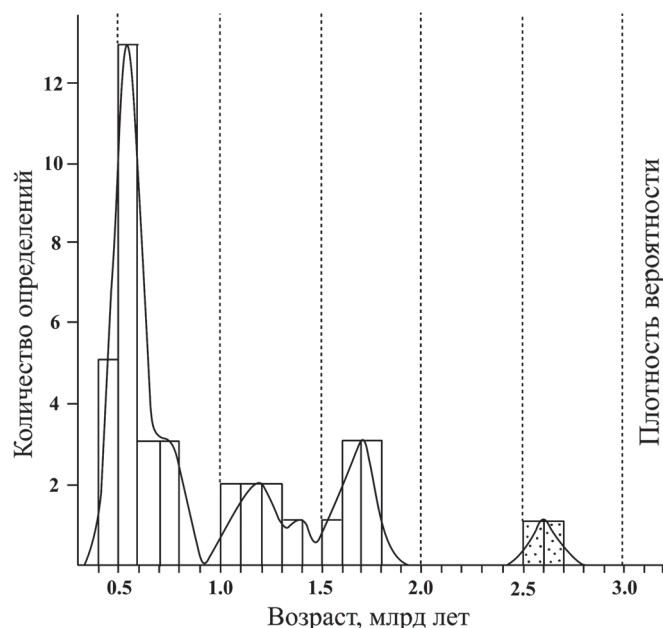


Рис. 3. Гистограмма распределения и график плотности вероятности $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -возрастов цирконов из биотит-мусковитового кварцита маньхобеинской свиты (проба 15)

Fig. 3. The histogram of distribution and the graph of the probability density of $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ of the ages of zircons from the biotite-muscovite quartzite of the Man'hobeyu suite (sample 15)

пород как маньхобеинской свиты, так и няртинского комплекса.

Заключение

Нижняя граница возрастного диапазона первично-осадочных отложений, по которым образовались метаморфические породы маньхобеинской свиты, определяется минимальной датировкой детритовых цирконов — (2520 ± 11) млн лет, а верхняя граница — максимальным возрастным значением метаморфогенного циркона — (1797 ± 26) млн лет. С учетом имеющихся изотопно-геохронологических данных по няртинскому комплексу, с которым маньхобеинская свита обнаруживает схожесть геохронологической истории метаморфизма пород, возрастной диапазон формирования маньхобеинских отложений может быть предварительно ограничен интервалом (2210 ± 25) – (2127 ± 31) млн лет. В этом возрастном интервале предварительным нами принимается значение нижней границы, так как она подтверждается только одной датировкой циркона, полученной Pb-Pb-изохронным методом и поэтому требует дополнительного обоснования. В любом случае наиболее предпочтительным является предположение о раннепротерозойском возрасте протолитов метаморфических пород как маньхобеинской свиты, так и няртинского комплекса.

Приведенные в статье результаты изотопно-геохронологических исследований с учетом ранее полученных структурных, петрологических и минералогических данных подтверждают предположение, что маньхобеинская свита была выделена ошибочно. Она не является самостоятельным стратоном, а представлена диафторированными и катаклазированными разностями пород, аналогичных тем, которыми сложен няртинский комплекс. Учитывая, что няртинский комплекс и маньхобеинская свита были выделены Л. Т. Беляковой [1] на месте николайшорской свиты, по М. В. Фишману

и Б. А. Голдину [19], за метаморфическим комплексом, объединяющим эти два структурно-вещественных подразделения, следует оставить прежнее название — «николайшорский».

Исследования проведены в НИЦ «Геонаука» в рамках НИРИГ Коми НЦ УрО РАН ГРН № АААА-А17-117121270035-0.

Литература

1. Белякова Л. Т. Геосинклинальный рифей севера Урала: Автореф. ... канд. дис. М., 1972. 26 с.
2. Вологдин А. Г. К открытию остатков протерозойских водорослей на Дальнем Востоке и на Урале // Докл. АН СССР. 1967. Т. 175. № 4. С. 926–928.
3. Геохимия древних толщ севера Урала / Я. Э. Юдович, М. П. Кетрис, А. В. Мерц и др. Сыктывкар: Геопринт, 2002. 333 с.
4. Глубинное строение Тимано-Североуральского региона / Отв. редактор А. М. Пыстин. Сыктывкар: Геопринт, 2011. 261 с.
5. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:200 000. Серия Северо-Уральская. Лист Q-41-XXV. Объяснительная записка / В. Н. Иванов, Т. Б. Жаркова, И. Ю. Курзанов и др. СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2001а. 210 с.
6. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1000000. Лист Q-40, 41-Воркута. Объяснительная записка / Н. Г. Берлянд, В. М. Богомазов, Г. В. Вазенин и др. СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2001б. 342 с.
7. Львов К. А. Стратиграфия протерозоя и нижнего палеозоя Приполярного Урала // Тр. Геол. ин-та АН СССР. Вып. 35. 1959. С. 51–73.
8. Потапов И. Л., Повасев К. С. Структурная эволюция докембрийских пород Приполярного Урала // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2017. № 10. С. 9–19.
9. Потапов И. Л., Повасев К. С., Пыстин А. М. Корреляция и расчленение донеопротерозойских образований Приполярного Урала: структурный аспект // Геология, полезные ископаемые и проблемы геоэкологии Башкортостана, Урала и сопредельных территорий: XII Межрегиональная научно-практическая конференция. Уфа, 2018. С. 139–148.
10. Пучков В. Н. Структурные связи Приполярного Урала и смежной части Русской платформы. Л.: Наука, 1975. 208 с.
11. Пыстин А. М. Карта метаморфизма Приполярного и южной части Полярного Урала / (Научные доклады). Коми НЦ УрО АН СССР. Сыктывкар, 1991. 20 с.
12. Пыстин А. М. Полиметаморфические комплексы западного склона Урала. СПб.: Наука, 1994. 208 с.
13. Пыстин А. М., Пыстина Ю. И. Метаморфизм и гранитообразование в протерозойско-раннепалеозойской истории формирования Приполярноуральского сегмента земной коры // Литосфера. 2008. № 6. С. 25–38.
14. Пыстин А. М., Пыстина Ю. И. Базальные отложения верхнего докембрия в Тимано-Североуральском регионе // Литосфера. 2014. № 3. С. 41–50.
15. Пыстина Ю. И. Минералогическая стратиграфия метаморфических образований Приполярного Урала. Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 124 с.
16. Пыстина Ю. И., Пыстин А. М. Цирконовая летопись уральского докембрия. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2002. 167 с.
17. Пыстина Ю. И., Пыстин А. М. Новые данные о палеопротерозойском возрасте метаморфизма пород няртинского комплекса (Приполярный Урал) // Геодинамика, вещество,



рудогенез Восточно-Европейской платформы и ее складчатого обрамления: Материалы всерос. научн. конф. с междунар. участием. Сыктывкар: Гепринт, 2017. С. 181–183.

18. *Стратиграфические* схемы Урала (докембрий, палеозой). Екатеринбург: Уралгеолком, 1993.

19. Фишман М. В., Голдин Б. А. Гранитоиды центральной части Приполярного Урала. Л.: Наука, 1963. 105 с.

20. Хубанов В. Б., Буянтуйев М. Д., Цыганков А. А. U-PB-изотопное датирование цирконов из PZ3-MZ-магматических комплексов Забайкалья методом магнитно-секторной масс-спектрометрии с лазерным пробоотбором: процедура определения и сопоставление с SHRIMP-данными // Геология и геофизика. 2016. Т. 57. № 1. С. 241–258.

References

1. Belyakova L. T. *Geosinklinal'nyy rifey severa Urala* (Geosynclinal Riphean of the North of the Urals). Author's abstract. Cand. thesis, Moscow, 1972, 26 p.

2. Vologdin A. G. *Kotkrytiyu ostatkov proterozoyskikh vodorosley na Dal'nem Vostoke i na Urale* (On the discovery of the remnants of Proterozoic algae in the Far East and the Urals). DAN (Proceed. AS USSR). 1967, V. 175, No. 4, pp. 926–928.

3. *Geokhimiya drevnikh tolshch severa Urala* (Geochemistry of the ancient strata of the north of the Urals). Ya. E. Yudovich, M. P. Ketris, A. V. Merz et al. Syktyvkar: Geoprint, 2002, 333 p.

4. *Glubinnoye stroyeniye Timano-Severoural'skogo regiona* (The deep structure of the Timan-Northern Ural region). Head Ed. A.M. Pystin. Syktyvkar: Geoprint, 2011, 261 p.

5. *Gosudarstvennaya geologicheskaya karta Rossiyskoy federatsii. Masshtab 1:200 000. Seriya Severo-Ural'skaya. List Q-41-XXV. Ob'yasnitel'naya zapiska* (State Geological Map of the Russian Federation. Scale 1: 200 000. Series North-Urals. Sheet Q-41-XXV. Explanatory note). V. N. Ivanov, T. B. Zharkova, I. Yu. Kurzanov, et al. St. Petersburg: Cartographic Factory VSEGEI, 2001a, 210 p.

6. *Gosudarstvennaya geologicheskaya karta Rossiyskoy Federatsii. Masshtab 1:1000000. List Q-40, 41—Vorkuta. Ob'yasnitel'naya zapiska* (State Geological Map of the Russian Federation. Scale 1: 1,000,000. Sheet Q-40, 41 — Vorkuta. Explanatory note). N. G. Berlyand, V. M. Bogomazov, G. V. Vazhenin et al. St. Petersburg: Cartographic factory VSEGEI, 2001b, 342 p.

7. Lvov K. A. *Stratigrafiya proterozoya i nizhnego paleozoya Pripolyarnogo Urala* (Stratigraphy of the Proterozoic and Lower Paleozoic of the Subpolar Urals). Sc. works of the Geol. Institute of the AS USSR, 35. 1959, pp. 51–73.

8. Potapov I. L., Popvasev K. S. *Strukturnaya evolyutsiya dokembriyskikh porod Pripolyarnogo Urala* (Structural evolution of Precambrian rocks of the Subpolar Urals). Vestnik of the Institute of Geology of the Komi SC UB RAS, 2017., No. 10, pp. 9–19.

9. Potapov I. L., Popvasev K. S., Pystin A. M. *Korrelyatsiya i raschleneniye doneoproterozoyskikh obrazovaniy Pripolyarnogo Urala: strukturnyy aspekt* (Correlation and dismemberment of the Preneoproterozoic formations of the Subpolar Urals: structural aspect). XII Interregional scientific and practical conference

«Geology, minerals and problems of geoecology of Bashkortostan, the Urals and adjacent territories», Ufa, 2018, pp. 139–148.

10. Puchkov V. N. *Strukturnyye svyazi Pripolyarnogo Urala i smezhnoy chasti Russkoy platformy* (Structural relations of the Subpolar Urals and the adjacent part of the Russian platform). Leningrad: Nauka, 1975, 208 p.

11. Pystin A. M. *Karta metamorfizma Pripolyarnogo i yuzhnoy chasti Polyarnogo Urala* (Map of metamorphism of the Subpolar and southern part of the Polar Urals). A series of preprints «Scientific reports». Syktyvkar: Komi SC UB RAS, Syktyvkar, 1991. 20 p.

12. Pystin A. M. *Polimetamorficheskiye komplekсы zapadnoy sklona Urala* (Polymetamorphic complexes of the western slope of the Urals). St. Petersburg: Nauka, 1994. 208 p.

13. Pystin A. M., Pystina Yu. I. *Metamorfizm i granitoobrazovaniye v proterozoysko-rannepaleozoyskoy istorii formirovaniya Pripolyarnoural'skogo segmenta zemnoy kory* (Metamorphism and granite formation in the Proterozoic-Early Paleozoic history of the formation of the Subpolar Ural segment of the earth's crust). Lithosphere. 2008, No. 6, pp. 25–38.

14. Pystin A. M., Pystina Yu. I. *Bazal'nyye otlozheniya verkhnego dokembriya v Timano-Severoural'skom regione* (Basal deposits of the Upper Precambrian in the Timan-Severouralsk region). Lithosphere, No. 3, 2014, pp. 41–50.

15. Pystina Yu. I. *Mineralogicheskaya stratigrafiya metamorficheskikh obrazovaniy Pripolyarnogo Urala* (Mineralogical stratigraphy of metamorphic formations of the Subpolar Urals). Ekaterinburg: UB RAS, 1997, 124 p.

16. Pystina Yu. I., Pystin A. M. *Tsirkonovaya letopis' ural'skogo dokembriya* (Zircon chronicle of the Ural Precambrian). Ekaterinburg: UB RAS, 2002, 167 p.

17. Pystina Yu. I., Pystin A. M. *Novyye dannyye o paleoproterozoyskom vozraste metamorfizma porod nyartinskogo kompleksa (Pripolyarnyy Ural)* (New data on the Paleoproterozoic age of the metamorphism of the rocks of the Nyartin complex (Subpolar Urals)). Proceedings of the All-Russian Scientific Conference with international participation "Geodynamics, matter, ore genesis of the Eastern European platform and its folded frame". Syktyvkar: Geoprint, 2017, pp. 181–183.

18. *Stratigraficheskiye skhemy Urala (dokembriy, paleozoy)* (Stratigraphic diagrams of the Urals [Precambrian, Paleozoic]). Ekaterinburg: Uralgeolkom, 1993.

19. Fishman M. V., Goldin B. A. *Granitoidy tsentral'noy chasti Pripolyarnogo Urala* (Granitoids of the central part of the Subpolar Urals). Leningrad: Nauka, 1963. 105 p.

20. Khubanov V. B., Buyantuyev M. D., Tsygankov A. A. *U-PB izotopnoye datirovaniye tsirkonov iz PZ3-MZ magmaticheskikh kompleksov Zabaykal'ya metodom magnitno-sektornoy mass-spektrometrii slazernymprobootborom: protsedura opredeleniya i sopostavleniye s SHRIMP dannymi* (U-PB isotope dating of zircons from PZ3-MZ magmatic complexes of the Transbaikalian region using the method of magnetic-sector mass spectrometry with a slice sampling: the procedure of determination and comparison with SHRIMP data). Geology and geophysics. 2016, V. 57, No. 1, pp. 241–258.



РЕДКИЕ МИНЕРАЛЫ В МЕТАУЛЬТРАМАФИТАХ ИЛЬМЕННО-ВИШНЕВОГОРСКОГО КОМПЛЕКСА (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

П. М. Вализер¹, А. А. Краснобаев²

¹Ильменский государственный заповедник, Миасс
valizer@ilmeny.ac.ru

²Институт геологии и геохимии им. А. Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург
krasnoabaev@igg.uran.ru

В статье приводятся результаты изучения химических особенностей составов гранатов, пироксенов, амфиболов, хромшпинелидов и слюд из метавулканических массивов Булдымского, Ишкульского, Няшевского, Савелькульского и Уразбаевского массивов Ильменно-вишневогорского комплекса. Минералы для исследований отбирались из объемных (150–200 кг) проб, которые дробились до фракции 0.25 мм. Классическими приемами они доводились до шлиха с последующим отбором под биноклем. Микрозондовый анализ состава минералов выполнен на растровом микроскопе РЭММА-202М с микроанализатором в ЮУ ЦКП ИМин — ИГЗ. Гранат ($\text{Py}_{2-27}\text{Alm}_{1-68}\text{Sps}_{1-23}\text{Ca-comp}_{3-96}$) представлен пироп-альмандином, альмандином, гроссуляром-альмандином, спессартином-альмандином и гроссуляром-андрадитом. Ортопироксен отвечает энстатиту-алюмоэнстатиту ($\text{Si}^{4+} = 2.0-1.48$, $\text{Al}_{\text{общ}} = 0.10-0.66$ к. ф.), а клинопироксен — диопсиду-фассаиту ($\text{Si}^{4+} = 1.85-1.61$, $\text{Al}_{\text{общ}} = 0.17-0.50$ к. ф.) и омфациту ($\text{Al}_{\text{общ}} = 0.16-0.66$, $\text{Na} = 0.27-0.70$ к. ф.). Хромшпинелиды соответствуют шпинели ($\#\text{Cr} = 0.20-0.22 - 0.03-0.08$, $\text{Al}_{\text{общ}} = 1.59-1.61 - 1.83-1.86$ к. ф. и $\#\text{Mg} = 0.67-0.70 - 0.70-0.75$) и более поздней высокоглиноземистой шпинели. Особенности состава минералов отражают полиметаморфические преобразования метавулканических массивов.

Ключевые слова: ильменно-вишневогорский комплекс, метавулканические массивы, гранат, алюмоэнстатит, омфацит, глаукофан, фенгит, хромшпинелиды.

RARE MINERALS FROM METAVULCANIC OF THE ILMENY-VISHNEVOGORSKY COMPLEX (SOUTH URALS)

P. M. Valizer¹, A. A. Krasnoabaev²

¹Ilmeny State Reserve, Miass

²Institute of Geology and Geochemistry UB RAS, Yekaterinburg

The article presents the results of studying peculiarities of chemical compositions of garnets, aluminosilicates, fassaites, omphacites, calcium and sodium amphiboles, chromespinelides, micas and zircons from metavolcanic rocks of Buldym, Ishkul, Nyashevo, Savelkul and Urazbaevo massifs of the Ilmeny-Vishnevogorsky complex. Minerals for research were selected from large (150–200 kg) samples were crushed to a fraction of 0.25 mm. The next stage they were brought to the concentrate followed by selection under the binocular microscope. Microprobe analysis of the mineral composition was performed on a raster microscope REMM-202M with microanalyzer by «SUCCU (IMin-ISR)». Garnet ($\text{Py}_{2-27}\text{Alm}_{1-68}\text{Sps}_{1-23}\text{Ca-comp}_{3-96}$) was represented by pyrope-almandine, almandine, grossular-almandine, spessartine-almandine and grossular-andradite. Orthopyroxene was characterized by a composition ($\text{Si}^{4+} = 2.0-1.48$, $\text{Al}_{\text{total}} = 0.10-0.66$ f. e.) the enstatite-aluminosilicate, and clinopyroxene – ($\text{Si}^{4+} = 1.85-1.61$, $\text{Al}_{\text{total}} = 0.17-0.50$ f. e.) the diopside-fassait and ($\text{Al}_{\text{total}} = 0.16-0.66$, $\text{Na} = 0.27-0.70$ f. e.) omphacite. Chromespinelids corresponded to the composition ($\#\text{Cr} = 0.20-0.22 - 0.03-0.08$, $\text{Al}_{\text{total}} = 1.59-1.61 - 1.83-1.86$ f. e. и $\#\text{Mg} = 0.67-0.70 - 0.70-0.75$) spinel and later high-alumina spinel. The composition of minerals reflected polymetamorphical conversion metavolcanic rocks.

Keywords: Ilmeny-Vishnevogorsky complex, metavolcanic rocks, garnet, aluminosilicate, fassait, omphacite, glaucophane, phenigite, chromespinelides.

Введение

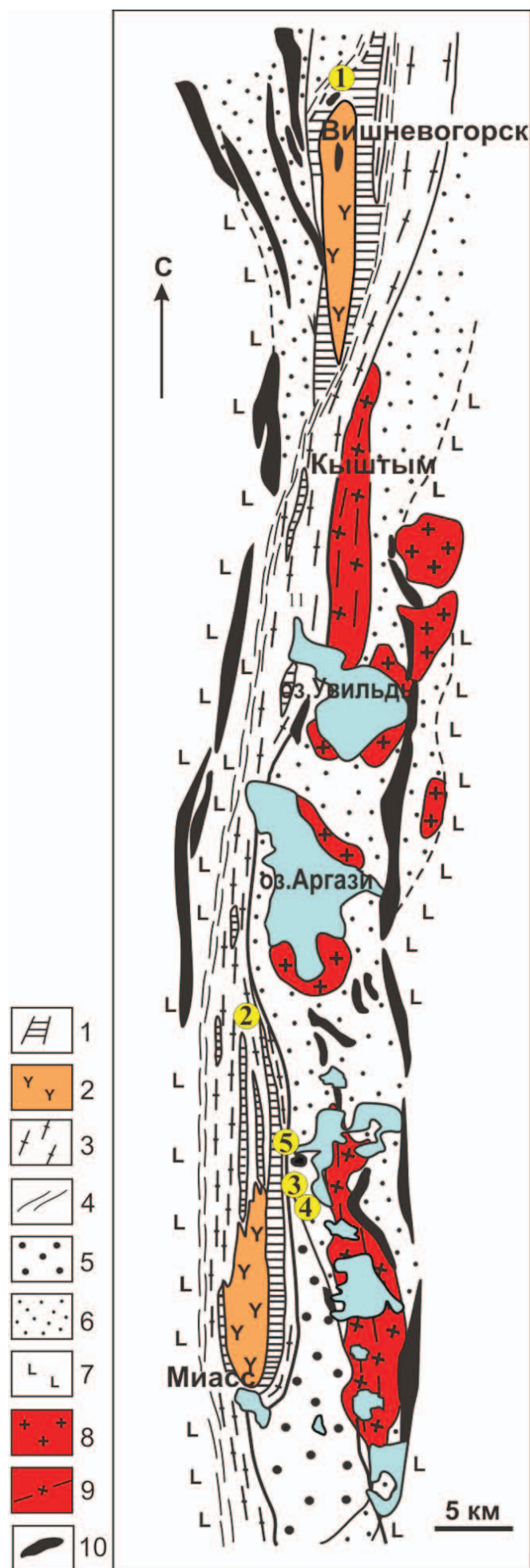
Ультрамафитовые массивы занимают ключевое положение в геодинамической истории Урала. Одним из основных вопросов их образования/преобразования является восстановление термодинамических и возрастных параметров формирования их нижней гипербазитовой части. Массивы ультрамафитов зоны сочленения Южного и Среднего Урала, к которым относятся и ультрамафиты ильменно-вишневогорского комплекса, рассматриваются как альпинотипные, представляющие собой блоки верхней мантии [14]. Ультрамафиты ильменно-вишневогорского комплекса (ИВК) развиты в осевой части комплекса, в его восточном и западном обрамлениях. Они слагают относительно крупные серпентинитовые массивы (Булдымский, Ишкульский, Няшевский, Савелькульский и Уразбаевский), обладающие индивидуальными особенностями строения и минерального состава, а также представлены многочисленными мелкими будинообразными и линзовидными телами тальк-антофиллитовых, тальк-карбонатных, тремолит-антофиллитовых и других пород.

Ультрамафиты и ассоциирующие с ними мафиты в структуре ИВК закономерно рассредоточены в виде цепочек в зонах сочленения тектонических пластин (рис. 1). Основным типом пород массивов являются серпентиниты, которые содержат редкие реликтовые зерна оливина, пироксена, амфибола и хромшпинелида, т. е. могут иметь энстатит-оливиновый, энстатитовый и тремолит-энстатит-оливиновый состав. Геологическое положение ультрамафит-мафитовых массивов в комплексе, их минералогия, петрографическая характеристика и представление об образовании изложено в ряде работ [4–8, 10–12, 15].

Целью исследования было определение редких минералов и характеристика особенностей их химического состава, позволяющих определить условия образования/преобразования ультрамафитов ИВК.

Объект и методика исследований

Объектом исследования являются редкие минералы из ультрамафитов ИВК-массивов: 1) Булдымского — серпентинизированный дунит (%): 70–86 Atg+Lz, 5 Ol, 2–5 En+Al-En, 3–5 Di+Fas+Omp, 2–3 Ts+



+Ed+Hbl+Tr+Gln и Chl, Cal, Mgs, Ttn, Rt, Zrn, Spl, Grt, Ph, Phl, Czo, Pl (проба К-2049, К-2052, К-2116); 2) Ишкульского — а) серпентинит (%): 80–95 Lz+Atg, 3 Ol, 3–5 En, 5–7 Di+Omp, 2 Hbl+Tr и Ilm, Ap, Zrn, Grt, Cal, Mgs, Mag (К-2117); — б) вебстерит (%): 5 Ol, 40–45 En, 25–30 Di, 10–15 Hbl+Prg+Tr и Spl, Ilm, Zrn, Grt, Mag, Srp (К-1872); 3) Няшевского — серпентинит (%): 70–85 Srp, 5–7 Ol, 8 En+Al-En, 1 Di, 5 Ts+Ed+Hbl+Tr+Cum и Chl, Cal-Dol, Spl, Mag, Tlc, Grt, Phl, Ms, Ky, Scp, Fsp, Ttn, Zrn. (К-1885); 4) Савелькульского — серпентинит (%): 80–85 Srp, 3 Ol, 7 Di, 5 Ts+Hbl+Tr и Spl, Ilm, Zrn, Ttn (К-2136); 5) Уразбаевского — серпентинит (%): 70–85 Srp, 5–7 Ol, 8 En+Al-En, 1 Di, 5 Ts+Ed+Hbl+Tr+Cum и Chl, Cal-Dol, Spl, Mag, Tlc, Grt, Phl, Ms, Ky, Scp, Fsp, Ttn, Zrn. (К-2077).

Исходные пробы (150–200 кг) дробились до фракции 0.25 мм, отмучивались, затем отмывались в открытой воде от легкой фракции. Остаточные и «тяжелые» части проб, объем которых обычно не превышал 0.2–0.5 см³, разбирались вручную под биноклем. Микронзондовый анализ состава минералов выполнен на растровом микроскопе РЭММА-202М с микроанализатором (ЮУ ЦКП). Ускоряющее напряжение 20 КВт, ток на образце $H \cdot 10^{-10}$ А. Стандарты: AstJMEХ scientific Limited MJNM 25–53 Mineral Mount serial № 01-044.

Особенности состава минералов

Гранаты ультрамафитов ИВК образуют гетерогенное сообщество, представлены широким спектром разновидностей пироп-альмандиновых, альмандиновых, гроссуляр-альмандиновых и спессартин-альмандиновых видов при вариации их состава $Ru_{2-27}Alm_{1-68}Sps_{1-23}$, Ca=comp₃₋₉₆, #Mg = 0.06–0.28 (табл., рис. 2).

Рис. 1. Схематическая геологическая карта ильмено-вишневогорского комплекса [8]: 1 — селянкинская серия амфиболит-гнейсово-плагиомигматитовая (AR-PR₁); 2 — массивы миаскитов (O₃); 3 — милониты гранитоидного и сиенитового состава (P₂-T₁(?)); 4 — милониты Кыштымского сдвига-надвига; 5 — еланчиковская толща, тектониты гранитоидного состава; 6 — сайтовская серия, метатерригенная (S); 7 — зеленосланцевые осадочно-вулканогенные комплексы Западно-Магнитогорской и Арамилско-Сухтелинской зон; 8 — увильдинский монзонит-гранитный комплекс (Pz₃); 9 — гнейсовидные граниты Кисегачского массива; 10 — ультрамафиты.

Цифры в кружках — ультрамафитовые массивы: 1 — Булдымский, 2 — Ишкульский, 3 — Няшевский, 4 — Савелькульский, 5 — Уразбаевский

Fig. 1. Schematic geological maps of the Ilmeny-Vishnevogorsky complex by [8].

1 — Selyankino Group: Archean to Early Proterozoic amphibolite-gneiss-plagiomigmatite rocks; 2 — Middle Ordovician miaskite massifs; 3 — Middle Permian-Lower Triassic (?) granitic and syenitic blastomylonites; 4 — mylonites of Kyshtym shear-thrust; 5 — Elanchik Sequence: plagioclases and injection migmatites; 6 — Saitovo Sequence: metaterigenous rocks; 7 — greenschist volcanosedimentary complexes of West Magnitogorsk and Aramil-Sukhteli zones; 8 — Upper Precambrian Uvildy monzogranitic complex; 9 — gneissic granites Kisegach complex; 10 — ultramafic rocks.

Notes. In the diagram the numbers in circles — ultramafic massifs: 1 — Buldym, 2 — Ishkul, 3 — Nyashevo, 4 — Savelkul, 5 — Urazbaevo

По содержанию пиропового и кальциевого минерала гранаты можно объединить условно в пять групп. Пироп-альмандин ($\text{Py}_{18-27}\text{Alm}_{60-68}$, $\#Mg = 0.22-0.28$) представлен двумя разновидностями: малокальциевой (Grs_{3-4}) с повышенным содержанием марганца (Sps_{8-12}) и кальциевой (Grs_{8-11}) при низком содержании марганца ($\text{Sps} \leq 3$). От гранатов ультраосновных пород и серпентинитов они отличаются низким содержанием Py и повышенным содержанием Sps -минералов, наиболее соответствуют гранатам из пород гранулитовой фации, близки по составу гранатам из гнейсов селянкинского блока ИВК [9]. Пироп-альмандины аналогичного состава описаны в ультрамафитах Карабашского массива и в форстерит-энстатитовых породах максютовского комплекса [1, 3, 11]. В незначительном количестве в ультрамафитах Уразбаевского массива развиты малокальциевые альмандины и спессартин-альмандины ($\text{Py}_{6-11}\text{Alm}_{42-67}\text{Sps}_{3-44}\text{Grs}_{2-5}$, $\#Mg = 0.06-0.11$). Аналогичные гранаты характерны для разнообразных кварцитосланцев сайтовской серии ИВК и установлены в ультрамафитах Карабашского массива и форстерит-энстатитовых породах максютовского комплекса. Большая часть гранатов соответствует кальциево-марганцевым альмандинам — марганцевым гроссулярам

альмандинам и кальциевым спессартин-альмандинам ($\text{Py}_{4-17}\text{Alm}_{45-68}\text{Sps}_{5-19}\text{Grs}_{15-31}$, $\#Mg = 0.07-0.17$), они сопоставимы с наиболее распространенными гранатами метаморфических пород ИВК. Альмандин-гроссуляры ($\text{Py}_{2-8}\text{Alm}_{28-44}\text{Sps}_{1-4}\text{Grs}_{50-65}$, $\#Mg = 0.04-0.18$) и гроссуляр-андрадиты ($\text{Py}_2\text{Alm}_{\leq 12}\text{Sps}_{\leq 1}$, Ca-comp_{85-96} , $\#Mg = 0.1-0.14$) представлены единичными зернами, отражающими поздние процессы преобразования ультрамафитов.

Пироксены в основном представлены типичными для метавулканических энстатитами ($\#Mg = 0.96-0.97$, $\text{Si}^{4+} = 1.94-1.97$, Al^{VI} до 0.05 и Ca до 0.01 к. ф.) и диопсидами ($\#Mg = 0.96-0.98$, $\text{Si}^{4+} = 1.92-1.98$, Al^{VI} до 0.03 и Na до 0.05, Cr до 0.001 к. ф.). Отмечаются энстатиты и диопсиды с повышенным содержанием оксида алюминия (Al^{VI} до 0.09 к. ф.). В генетическом аспекте наибольший интерес представляют находки алюмоэнстатита, фассаита и омфацита (табл., рис. 2). Алюмоэнстатиты по магнетиальности разделены на три группы. Низкомагнезиальные алюмоэнстатиты ($\#Mg = 0.66-0.68$) найдены в слабосерпентинизированных ультрамафитах. Для их состава ($\text{Si}^{4+} = 1.59-1.75$, $\text{Al}^{\text{VI}} = 0.41-0.47$, $\text{Ca} = 0.03$ и $\text{Na} = 0.10-0.13$ к. ф.) характерно высокое содержание $\text{Al}_{\text{общ}}$, Al^{VI} и Na . Высокомагнезиальные алюмоэнстатиты ($\#Mg =$

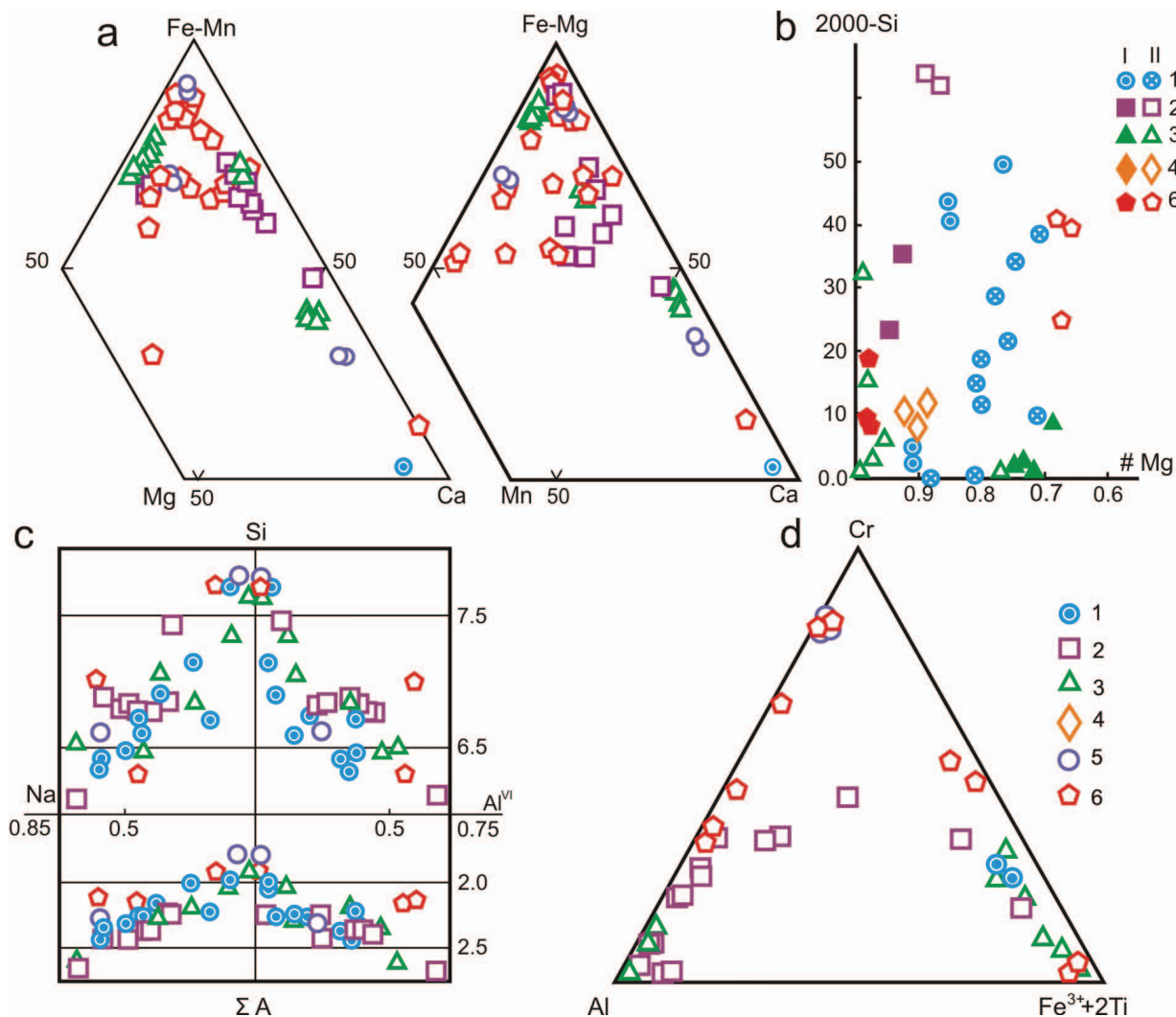


Рис. 2. Вариации состава гранатов (а), ортопироксенов (bI), клинопироксенов (bII), амфиболов (с), и хромшпинелидов (d) в ультрамафитах массивов: 1 — Будымского, 2 — Ишкульского, 3 — Няшевского, 4 — Савелькульского, 5 — Уразбаевского, 6 — Карабашского

Fig. 2. Composition variation of garnets (a), orthopyroxene (bI), clinopyroxene (bII), amphiboles (c) and chromspinelides (d) from ultramafic massifs: 1 — Buldym, 2 — Ishkul, 3 — Nyashevo, 4 — Savelkul, 5 — Urazbaevo, 6 — Karabash

Химический состав и кристаллохимические формулы минералов из метатальтрамафитов Ильмено-Вишневогорского комплекса
Chemical composition and structural formulae of the minerals from metatultramafic rocks of the Ilmeny-Vishnevogorsky complex

№ п/п	Минеральный вид Mineral species	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Si	Al	Cr	Mg	Fe	Mn	Ti	Ca	Na	K	#Mg
1	Grt-And	38.7	0.34	14.4	0.00	10.8	0.41	0.73	34.3	—	—	99.68	1.32	—	0.08	0.72	0.03	—	2.85	—	—	0.02
2	Grt-And	39.3	0.00	18.2	0.00	7.12	0.46	0.61	34.1	—	—	99.79	1.65	—	0.08	0.45	0.03	—	2.79	—	—	0.14
3	Pyr-Alm	38.4	0.04	21.5	0.00	29.2	1.28	6.63	2.83	—	—	99.88	1.98	—	0.78	1.91	0.09	—	0.24	—	—	0.28
4	Grs-Alm	37.2	0.00	20.4	0.00	30.1	2.57	1.88	7.39	—	—	99.54	1.94	—	0.22	2.02	0.18	—	0.64	—	—	0.09
5	Grs-Alm	37.4	0.00	20.7	0.00	27.1	2.79	1.53	10.4	—	—	99.92	1.95	—	0.18	1.81	0.19	—	0.88	—	—	0.08
6	Pyr-Alm	38.0	0.00	21.5	0.00	28.8	3.66	6.48	1.08	—	—	99.52	2.00	—	0.76	1.90	0.25	—	0.09	—	—	0.26
7	Alm	38.0	0.00	21.1	0.00	29.7	4.19	5.80	1.22	—	—	100.01	1.97	—	0.68	1.96	0.28	—	0.11	—	—	0.23
8	Mu-Pyr-Alm	37.9	0.09	21.2	0.00	27.9	4.78	6.88	1.06	—	—	99.81	1.97	—	0.80	1.84	0.31	—	0.09	—	—	0.27
9	Mn- Grs-Alm	37.1	0.00	20.5	0.00	29.0	4.33	1.08	7.86	—	—	99.87	1.95	—	0.13	1.94	0.30	—	0.68	—	—	0.05
10	Alm-Grs	38.5	0.03	20.8	0.00	17.2	0.97	1.81	20.4	—	—	99.71	1.91	—	0.21	1.12	0.06	—	1.70	—	—	0.14
11	Alm-Grs	38.3	0.04	21.0	0.00	18.3	0.58	1.98	19.4	—	—	99.60	1.93	—	0.23	1.18	0.04	—	1.62	—	—	0.16
12	Alm	37.9	0.07	21.2	0.00	30.5	1.42	4.99	3.71	—	—	99.79	1.98	—	0.59	2.02	0.09	—	0.32	—	—	0.22
13	Sps-Alm	36.6	0.00	20.6	0.00	29.4	9.91	1.57	1.66	—	—	99.74	1.99	—	0.19	1.99	0.69	—	0.15	—	—	0.06
14	Alm-Grs	38.6	0.00	21.6	0.00	14.0	0.08	1.75	23.6	—	—	99.63	1.96	—	0.20	0.90	—	—	1.95	—	—	0.18
15	Al-En	41.8	0.77	11.8	0.00	13.7	2.12	29.0	0.58	0.00	0.00	99.77	1.48	—	1.53	0.40	0.06	0.02	0.02	—	—	0.77
16	Al-En	45.2	1.34	8.88	0.00	7.97	1.85	33.5	0.65	0.00	0.00	99.39	1.57	—	1.73	0.23	0.05	0.04	0.02	—	—	0.86
17	Al-En	45.8	1.80	8.23	0.00	8.06	1.38	33.3	0.98	0.00	0.00	99.55	1.59	—	1.72	0.23	0.05	0.04	0.03	—	—	0.86
18	En	55.4	0.00	2.90	0.00	12.8	0.60	26.4	1.15	0.00	0.00	99.25	2.02	—	1.40	0.39	0.02	—	0.04	—	—	0.77
19	Al-En	53.3	0.00	16.2	0.00	1.08	0.00	27.5	1.45	0.00	0.00	99.53	1.84	—	1.42	0.03	—	—	0.05	—	—	0.94
20	Al-En	49.9	0.00	15.6	0.00	0.26	0.05	32.7	1.09	0.16	0.00	99.76	1.68	—	1.65	0.01	—	—	0.04	—	—	0.98
21	En	56.1	0.00	2.45	0.69	5.84	0.00	33.4	0.71	0.00	0.00	99.19	1.95	0.02	1.73	0.17	—	—	0.03	—	—	0.91
22	Fas	43.0	0.65	11.3	0.00	7.76	0.19	10.8	25.3	0.22	0.00	99.22	1.61	—	0.60	0.24	0.01	0.02	1.01	0.01	—	0.71
23	Fas	44.4	1.19	10.2	0.00	6.74	0.00	11.2	25.4	0.04	0.00	99.17	1.66	—	0.62	0.21	—	0.03	1.03	—	—	0.75
24	Fas	46.2	0.45	8.82	0.00	6.36	0.00	12.5	25.4	0.00	0.00	99.73	1.71	—	0.69	0.20	—	0.01	1.00	—	—	0.78
25	Fas	47.8	0.84	5.41	0.00	7.64	0.13	12.6	24.8	0.45	0.00	99.67	1.78	—	0.70	0.24	—	0.02	0.99	0.03	—	0.74
26	Di	49.1	0.15	5.73	0.00	5.95	0.00	13.3	25.4	0.16	0.00	99.79	1.82	—	0.73	0.18	—	0.01	1.00	0.01	—	0.80
27	Di	50.1	0.12	3.88	0.00	5.78	0.12	14.3	25.4	0.02	0.00	99.72	1.85	—	0.79	0.18	0.01	—	1.00	—	—	0.81
28	Omp	56.3	0.84	15.9	0.00	6.62	0.00	3.91	5.79	10.2	0.00	99.56	1.99	—	0.21	0.20	—	0.02	0.22	0.70	—	0.51
29	Omp	55.7	1.79	15.2	0.00	6.57	0.00	4.51	5.71	9.95	0.00	99.43	1.97	—	0.24	0.19	—	0.05	0.22	0.68	—	0.55
30	Omp	55.3	0.48	14.3	0.00	7.34	0.00	5.06	7.27	9.54	0.00	99.29	1.97	—	0.27	0.21	—	0.01	0.28	0.66	—	0.55
31	Omp-Di	53.4	0.17	3.68	0.00	10.9	0.02	9.81	16.8	4.33	0.00	99.11	1.98	—	0.53	0.34	—	0.01	0.67	0.31	—	0.61

Окончание таблицы
Table ending

№ п/п	Минеральный вид	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂	6L	\$O	&U	0 J	) H	0 Q	7L	&D	1 D	.	0 J
32	Omp-Di Di	53.0	0.33	3.64	0.00	11.5	0.10	9.47	17.3	3.75	0.00	99.09	1.98	—	0.53	0.34	—	0.01	0.69	0.29	—	0.60
33		51.3	0.28	3.12	0.00	9.78	0.15	12.0	22.1	1.21	0.00	99.94	1.99	—	0.64	0.29	—	0.01	0.85	0.09	—	0.68
34	Di	52.7	0.45	4.02	0.92	2.01	0.00	16.4	22.3	0.65	0.00	99.45	1.92	0.03	0.89	0.06	—	0.01	0.87	0.05	—	0.94
35	Ts	46.7	0.22	11.7	0.61	4.83	0.02	19.7	12.0	2.19	0.11	98.08	6.42	1.90	4.03	0.56	—	0.02	1.77	0.58	0.02	0.88
36	Hbl	48.6	0.15	10.2	0.56	4.84	0.00	20.3	12.1	1.63	0.13	98.51	6.63	1.63	4.11	0.55	—	0.02	1.77	0.43	0.02	0.88
37	Hbl	50.7	0.23	7.46	0.27	3.85	0.00	21.9	12.2	1.39	0.11	98.11	6.89	1.19	4.43	0.44	—	0.02	1.78	0.37	0.02	0.91
38	Tr	54.6	0.21	2.12	0.00	10.2	0.08	17.7	12.4	0.38	0.13	97.82	7.70	0.35	3.72	1.20	0.01	0.02	1.88	0.11	0.02	0.76
39	Tr	57.0	0.00	0.39	0.00	6.38	1.18	21.0	11.8	0.00	0.09	97.84	7.87	0.07	—	4.30	0.74	—	1.94	—	0.02	0.86
40	Hbl	48.5	0.32	9.89	0.32	4.31	0.00	19.4	12.5	1.39	0.57	97.20	6.76	1.64	4.04	0.50	—	0.03	1.87	0.38	0.10	0.89
41	Pag	43.2	0.29	15.6	0.00	5.58	0.00	16.9	12.6	2.49	0.39	97.05	6.12	2.61	3.58	0.66	—	0.03	1.92	0.68	0.07	0.84
42	Hbl	49.0	0.04	9.02	0.26	4.72	0.01	19.5	12.4	2.07	0.26	97.28	6.80	1.49	4.07	0.61	—	—	1.94	0.47	0.06	0.88
43	Hbl	45.9	0.23	11.8	0.00	9.27	0.02	16.2	12.2	2.24	0.26	98.12	6.50	1.96	—	3.42	1.10	—	1.65	0.62	0.05	0.76
44	Ed	46.3	0.35	11.4	0.00	8.58	0.08	16.0	12.8	1.82	0.27	97.60	6.61	1.93	3.39	1.02	0.01	0.04	1.95	0.50	0.05	0.77
45	Pag	45.5	0.23	12.1	0.00	8.74	0.10	16.8	12.3	2.26	0.18	98.21	6.41	2.01	3.52	1.03	0.01	0.02	1.86	0.62	0.03	0.77
46	Tr	56.4	0.04	2.34	0.00	1.80	0.00	24.6	12.6	0.16	0.16	98.10	7.53	0.37	4.19	0.20	—	—	1.80	0.04	0.03	0.96
47	Hbl	45.3	1.41	9.98	0.00	13.8	0.15	13.7	10.6	2.10	0.37	97.41	6.54	1.70	2.93	1.66	0.02	0.15	1.64	0.59	0.07	0.64
48	Tr	57.4	0.07	1.10	0.00	1.66	0.00	24.1	12.3	0.15	0.10	96.88	7.77	0.18	4.86	0.19	—	0.02	1.78	0.04	0.02	0.97
49	Spl	—	0.00	58.3	0.00	22.2	0.00	18.2	—	—	—	98.70	1.82	—	0.72	0.44	—	—	—	—	—	0.74
50	Spl	—	0.00	57.6	0.00	24.5	0.00	16.8	—	—	—	98.90	1.82	—	0.67	0.50	—	—	—	—	—	0.68
51	Cr-Spl	—	—	41.2	21.7	22.3	0.00	13.4	—	—	—	98.60	1.41	0.50	0.58	0.49	—	—	—	—	—	0.59
52	Cr-Spl	—	—	34.0	27.5	26.4	0.00	10.6	—	—	—	98.50	1.22	0.67	0.48	0.61	—	—	—	—	—	0.49
53	Cr-Spl	—	—	25.7	27.1	36.2	0.20	9.53	—	—	—	98.73	0.97	0.68	0.45	0.87	0.01	—	—	—	—	0.46
54	Al-Chr	—	0.75	14.8	31.0	45.0	0.59	6.32	—	—	—	98.46	0.61	0.85	0.33	1.17	0.02	0.02	—	—	—	0.34
55	Cr-Mag	—	0.47	5.43	21.3	65.2	0.08	2.51	—	—	—	94.99	0.25	0.66	0.15	1.90	—	0.01	—	—	—	0.16
56	Cr-Mag	—	0.51	3.1	12.5	77.2	0.00	2.32	—	—	—	95.63	0.14	0.39	0.15	2.28	—	0.01	—	—	—	0.16
57	Spl	—	—	64.2	4.63	11.1	0.00	19.4	—	—	—	99.33	1.92	0.09	0.73	0.24	—	—	—	—	—	0.75
58	Cr-Mag	—	0.30	0.00	13.1	75.1	0.69	0.00	—	—	—	90.04	—	0.46	—	2.50	0.03	0.01	—	—	—	—
59	Chr	—	—	8.16	59.7	26.0	0.00	5.69	—	—	—	99.55	0.34	1.67	0.30	0.69	—	—	—	—	—	—

Примечание. Массивы: № 1–2, 15–17, 22–30, 35–39 – Буддымский; № 3–5, 35–36, 40–42, 49–57 – Ишкульский; № 6–11, 18–20, 43–46, 58–59 – Няшевский; № 12–14, 21, 31–32, 47–48, 60–61 – Уразбаевский. Здесь и далее в тексте символы минералов приняты по [19]. Расчет коэффициентов кристаллохимических формул минералов выполнен катионным методом: Grt на 8, Crx и Opx на 4, Amp на 13, Spl на 3.

Notes. Massifs: № 1–2, 15–17, 22–30, 35–39 – Buldymy; № 3–5, 35–36, 40–42, 49–57 – Ishculi; № 6–11, 18–20, 43–46, 58–59 – Nyashevo; № 12–14, 21, 31–32, 47–48, 60–61 – Urazbaevo. Here and further in the text abbreviations of minerals are calculated on the basis of: garnets at 8, ortho- and clinopyroxenes at 4, amphiboles at 13, spinels at 3 cations.



0.75–0.90) встречаются в ассоциации с фассаитом, имеют наиболее низкие содержания $\text{Si}^{4+} = 1.35\text{--}1.60$, $\text{Al}_{\text{общ}} = 0.57\text{--}0.34$, $\text{Ca} = 0.02\text{--}0.04$ к.ф. Высокомагнезиальные ($\# \text{Mg} \geq 0.92$) разности по составу занимают промежуточное положение. Фассаиты ($\# \text{Mg} = 0.68\text{--}0.81$ и $0.92\text{--}0.98$) при разной магнезиальности не имеют значимых различий по главным элементам ($\text{Si}^{4+} = 1.60\text{--}1.80$, $\text{Al}_{\text{общ}} = 0.38\text{--}0.58$, Na до 0.02 к.ф.) и представляют по содержанию алюминия непрерывный ряд «диопсид—высокоалюминиевый фассаит». Они сопоставимы по составу с фассаитами из гранат-пироксен-амфиболовых пород, ассоциирующих с ультрамафитами [13]. Омфациит ($\# \text{Mg} = 0.60\text{--}0.61$, $\text{Jd}_{14}\text{Acsm}_{14\text{--}17}\text{Aug}_{69\text{--}72}$) с низким содержанием жадеитового минала определен в ассоциации с энстатитом ($\# \text{Mg} = 0.92$, $\text{Ca} = 0.01$ и $\text{Na} = 0.01$ к.ф.) в серпентините Ишкульского массива, а омфациит ($\# \text{Mg} = 0.51\text{--}0.56$, $\text{Jd}_{69\text{--}71}\text{Acsm}_{5\text{--}7}\text{Aug}_{24}$) с высоким количеством жадеитового минала установлен в виде включения в рутиле из серпентинизированного дунита Булдымского массива [2].

Амфибол в ультрамафитах представлен кальциевыми амфиболами в незначительном количестве (серии чермакита, паргасита и эденита), а в основном магнезиальной роговой обманкой и тремолитом, в единичных случаях натриевым амфиболом (табл., рис. 2). Чермакит ($\text{Si}^{4+} = 6.33\text{--}6.42$, $\text{Al}_{\text{общ}} = 1.90\text{--}2.33$, $\text{Na} = 0.33\text{--}0.48$ к.ф., $\# \text{Mg} = 0.76\text{--}0.88$) установлен в виде включений в рутиле и энстатите. Эденит и паргасит чаще всего развиты по чермакиту и отличаются только более высоким содержанием — до 0.69 к.ф. Na и до 6.55 к.ф. Si^{4+} . Магнезиальная роговая обманка ($\# \text{Mg} = 0.82\text{--}0.95$) образует тренд изменения состава, выраженный в увеличении Si^{4+} от 6.54 до 7.38 при уменьшении Al^{VI} от 0.68 до 0.01 к.ф., Na — от 0.60 до 0.05. Содержание Ca (1.45–1.78 к.ф.) невысокое, примесь Cr — до 0.03 к.ф. Тремолит высокомагнезиален ($\text{Mg} = 0.94\text{--}0.96$), содержит примесь Cr — до 0.01–0.03, Na — до 0.14 и K — до 0.07 к.ф. Глаукофан ($\text{Gl}_{\text{сomp}} = 0.75\text{--}0.83$, $\text{Ca}_{\text{сomp}} = 0.05\text{--}0.06$, $\text{Al}^{\text{VI}} = 1.50\text{--}1.66$, $\# \text{Mg} = 0.59\text{--}0.60$) железистый с высоким содержанием Al^{VI} и низким Ca .

Фенгит ($\text{Si}^{4+} = 3.27\text{--}3.29$, $\text{Na} = 0.07\text{--}0.11$ к.ф., $\# \text{Mg} = 0.64\text{--}0.67$) магнезиальный, с низким содержанием Si^{4+} и повышенным Na .

Хромшпинелиды по особенностям химического состава, геохимической зональности зерен и по взаимоотношению с породообразующими минералами выделяются в четыре типа (табл., рис. 2). Хромшпинель глиноземистая ($\text{Al}_{\text{общ}} = 1.0\text{--}1.5$ к.ф.) с высоким содержанием хрома ($\# \text{Cr} = 0.24\text{--}0.46$) и низкой магнезиальности (0.67–0.73) встречена в менее измененных ультрамафитах и, вероятно, является ранней генерацией, находится в ассоциации с магнезиальным ($\# \text{Mg} = 0.96$) клинопироксеном. Сохраняются зерна зонального строения, в которых ядро сложено хромшпинелью ($\text{Al}_{\text{общ}} = 1.59\text{--}1.61$ к.ф., $\# \text{Cr} = 0.20\text{--}0.22$, $\# \text{Mg} = 0.68\text{--}0.70$), кайма — шпинелью ($\text{Al}_{\text{общ}} = 1.94$ к.ф., $\# \text{Cr} = 0.04\text{--}0.06$, $\# \text{Mg} = 0.80$). Шпинель магнезиальная высокоглиноземистая ($\text{Al}_{\text{общ}} = 1.83\text{--}1.96$ к.ф.), с незначительными вариациями $\# \text{Cr} = 0.04\text{--}0.05$ и $0.03\text{--}0.08$ при $\# \text{Mg} = 0.70\text{--}0.75$ и $0.80\text{--}0.82$ соответственно. По особенностям состава она сопоставима со шпинелью шпинелевых перидотитов [16–18]. Большая часть хромшпинелидов представлена хромитом ($\text{Al}_{\text{общ}} = 0.29\text{--}0.32$ к.ф., $\# \text{Cr} = 0.84\text{--}0.96$, $\# \text{Mg} = 0.30\text{--}0.50$); хроммагнетитом ($\text{Al}_{\text{общ}} = 0.04\text{--}0.12$

к.ф., $\# \text{Cr} = 0.87\text{--}0.96$, $\# \text{Mg} = 0.14\text{--}0.20$) и магнетитом ($\text{Al}_{\text{общ}} =$ до 0.02 к.ф., $\# \text{Cr} = 0.01\text{--}0.09$, $\# \text{Mg} = 0.03\text{--}0.11$) и отражает поздние процессы изменения ультрамафитов. В метасоматических породах в ультрамафитах широко распространена шпинель (цинкистая шпинель ≥ 22 мас. % Zn) высокой глиноземистости ($\text{Al}_{\text{общ}} = 2.0$ к.ф., $\# \text{Mg} = 0.60\text{--}0.77$), без хрома, с содержанием никеля до 0.38 мас. %. В зернах шпинели выявлена зональность от центра к краю — увеличение $\# \text{Mg}$ при понижении содержания ZnO (0.01–0.46 к.ф.).

Заключение

В ультрамафитах Ильмено-вишневогорского комплекса установлены редкие минералы: высокоглиноземистая шпинель, алюмоэнстатит и фассаит с высоким содержанием (11–16 мас. %) алюминия, омфациит с колебаниями от 14 до 70 % жадеитового минала, гранат широкого спектра состава (Py-Alm, Alm, Grs-Alm, Sps-Alm и And-Grs), чермакит, эденит и глаукофан, мусковит-фенгит и флогопит, а также парагенетические минеральные ассоциации $\text{En} + \text{Omp}$, $\text{Omp} + \text{Gln} + \text{Ph}$, $\text{Ky} + \text{Ms}$, позволяющие предполагать, что ультрамафиты были неоднократно преобразованы в течение длительного времени ($\text{PR}_1\text{--P}_1$), при этом процессы преобразования происходили дискретно. Многоэтапные преобразования ультрамафитов характеризовались Р-Т-трендом от мантийных ультравысокопараметрических до коровых ЛТ-НР-условий.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке комплексной программы фундаментальных исследований УрО РАН (проект 18-5-5-48).

Литература

1. Вализер П. М. Гранат эклогитов высокобарических комплексов Урала // Литосфера. 2011. № 5. С. 55–72.
2. Вализер П. М., Русин А. И., Краснобаев А. А., Банева Н. Н. Включения омфациита, глаукофана и фенгита в рутиле ультрамафитов Булдымского массива (Южный Урал) // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2014. № 2. С. 7–10.
3. Вализер П. М., Русин А. И., Краснобаев А. А. Гранат метавулканических комплексов Южного Урала (Южный Урал) // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2016. № 6. С. 11–17.
4. Варлаков А. С. Рифтогенные офиолиты, метаморфизм гипербазитов и строение вишневогорского-ильменогорского комплекса. Миасс: ИМин УрО РАН, 1995. 67 с.
5. Варлаков А. С., Кузнецов Г. П., Кораблев Г. Г., Муркин В. П. Гипербазиты вишневогорского-ильменогорского метаморфического комплекса (Южный Урал). Миасс: ИМин УрО РАН, 1998. 195 с.
6. Краснобаев А. А., Вализер П. М., Русин А. И., Бушарина С. В., Медведева Е. В. Цирконология гипербазитов Булдымского массива (ильмено-вишневогорский комплекс, Южный Урал) // ДАН. 2015. Т. 461. № 1. С. 63–69.
7. Краснобаев А. А., Вализер П. М., Анфилов В. Н., Медведева Е. В., Бушарина С. В., Мурдасова Н. М. Цирконология серпентинитов Няшевского массива (Южный Урал) // ДАН. 2016. Т. 470. № 6. С. 703–707.
8. Левин В. Я. Щелочная провинция Ильменских-Вишневых гор на Урале. М.: Наука, 1974. 223 с.
9. Медведева Е. В. Гранат из метаморфических толщ Ильменских гор // Геология и минералогия ильменогорского комплекса: ситуация и проблемы. Миасс, 2006. С. 80–130.
10. Медведева Е. В., Немов А. Б., Котляров В. А. Метасоматиты основного и среднего состава из Няшевского серпен-



тинитового массива (Ильменские горы, Южный Урал) // Литосфера. 2015. № 6. С. 53–68.

11. Мурдасова, Н. М., Вализер, П. М. Минералы ультрамафитов Карабашского массива (Южный Урал) // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2015. № 3. С. 3–8.

12. Русин А. И., Краснобаев А. А., Русин И. А., Вализер П. М., Медведева Е. В. Щелочно-ультраосновная ассоциация Ильменских-Вишневых гор // Геохимия, петрология, минерагения и генезис щелочных пород. Миасс: УрО РАН, 2006. С. 222–227.

13. Русин А. И., Вализер П. М., Краснобаев А. А., Баннева Н. Н., Медведева Е. В., Дубинина Е. В. Природа гранат-анортит-клинопироксен-амфиболовых пород ильменогорского комплекса (Ю. Урал) // Литосфера. 2012. № 1. С. 91–109.

14. Савельев Д. Е., Сначев В. И., Савельева Е. Н., Бажин Е. А. Геология, петрогеохимия и хромитовосность габбро-гипербазитовых массивов Южного Урала. Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 2008. 320 с.

15. Штейнберг Д. С., Левин В. Я. Основные проблемы геологического строения, истории формирования и состава ильменогорского комплекса метаморфических и магматических горных пород // Тр. Ильменского государственного заповедника. Вып. IX. Свердловск, 1971. С. 6–22.

16. Bonatti E., Ottonello G., Hamlyn P. R. Peridotites from the island of Zabargad (St. Jong), Red Sea: petrology and geochemistry. Jour. Of Geophysical research. 1986. № 91. P. 599–631.

17. Fabries J. Spinel-olivine Geothermometry in peridotites from ultramafic complexes. Contrib. Mineral. Petrol. 1979. № 69. P. 329–336.

18. Obata M. The Ronda peridotite: garnet-, spinel-, and plagioclase-ilherzolite facies and the P-T trajectories of a high-temperature mantle intrusion. Jour. of Petrol. 1980. V. 21. № 3. P. 533–572.

19. Whitney D. L., Evans B. W. Abbreviations for names of rock-forming minerals American Mineralogist. 2010. V. 95 (1). P. 185–187.

References

1. Valizer P. M. *Granat ehklogitov vysokobaricheskikh kompleksov Urala* (Garnet of eclogites of high-pressure complexes of the Urals), Litosfera, 2011, No 5, pp. 55–72.

2. Valizer P. M., Rusin A. I., Krasnobaev A. A., Baneva N. N. *Vklyucheniya omfacita, glaukofana i fengita v rutile ul'tramafitov Buldym'skogo massiva (Yuzhnyj Ural)* (Inclusions of omphacite, glaucophane and phengite in the rutile of ultramafic rocks of the Buldym massif (South Ural)), Vestnik of Institute of geology Komi SC UB RAS, 2014, No 2, pp. 7–10.

3. Valizer P. M., Rusin A. I., Krasnobaev A. A. *Granat metaul'tramafitov maksyutovskogo kompleksa (Yuzhnyj Ural)* (Garnet of meta-ultramafites of the Maksyutovsky complex (South Urals)), Vestnik of Institute of geology Komi SC UB RAS, 2016, No 6, pp. 11–17.

4. Varlakov A. S. *Riftogennyye ofiolity, metamorfizm giperbazitov i stroenie Vishnevogorskogo-Il'menogorskogo kompleksa* (Riftogenic ophiolites, metamorphism of hyperbasites and the structure of the Vishnevogorsky-Ilmenogorsky complex), Miass: IMin UB RAS, 1995, 67 pp.

5. Varlakov A. S., Kuznecov G. P., Korabev G. G., Murkin V. P. *Giperbazity Vishnevogorsko-Il'menogorskogo metamorficheskogo kompleksa (Yuzhnyj Ural)* Hyperbasites of the Vishnevogorsko-Ilmenogorsky metamorphic complex (South Urals), Miass: IMin UrO RAN, 1998, 195 pp.

6. Krasnobaev A. A., Valizer P. M., Rusin A. I., Busharina S. V., Medvedeva E. V. *Cirkonologiya giperbazitov Buldym'skogo massiva*

(Il'meno-Vishnevogorskij kompleks, Yuzhnyj Ural) (Zirconology of hyperbasites of the Buldym Massif (Ilmen-Vishnevogorsky Complex, South Ural), Doklady Earth Sciences, 2015, V. 461, No 1, pp. 63–69.

7. Krasnobaev A. A., Valizer P. M., Anfilogov V. N., Medvedeva E. V., Busharina S. V., Murdasova N. M. *Cirkonologiya serpentinitov Nyashevskogo massiva (Yuzhnyj Ural)*, (Zirconology of serpentinites of the Nyashevsky massif (South Urals), Doklady Earth Sciences, 2016, V. 470, No. 6, pp. 703–707.

8. Levin V. YA. *Shcheloch'naya provinciya Il'menskih-Vishnevyyh gor na Urale* (Alkaline Province of the Ilmensky-Cherry Mountains in the Urals), Moscow: Nauka, 1974, 223 pp.

9. Medvedeva E. V. *Granat iz metamorficheskikh tolshch Il'menskih gor* (Garnet from the metamorphic sequences of the Ilmen Mountains). *Geologiya i mineralogiya Il'menogorskogo kompleksa: situatsiya i problemy*, Miass, 2006, pp. 80–130.

10. Medvedeva E. V., Nemov A. B., Kotlyarov V. A. *Metasomatity osnovnogo i srednego sostava iz Nyashevskogo serpentinitovogo massiva (Il'menskie gory, Yuzhnyj Ural)*. (Metasomatites of the main and middle composition from the Nyashevsky serpentinite massif (Ilmen mountains, South Urals), Litosfera, 2015, No 6, pp. 53–68.

11. Murdasova, N. M., Valizer, P. M. *Mineraly ul'tramafitov Karabashskogo massiva (Yuzhnyj Ural)*, (Minerals of ultramafites of the Karabash massif (South Ural)), Vestnik of Institute of geology Komi SC UB RAS, 2015, No 3, pp. 3–8.

12. Rusin A. I., Krasnobaev A. A., Rusin I. A., Valizer P. M., Medvedeva E. V. *Shchelochno-ul'traosnovnaya associatsiya Il'menskih-Vishnevyyh gor. Geokhimiya, petrologiya, mineragiya i genezis shchelochnykh porod*. (The ultra-alkaline association of the Ilmensky — Vishnevyy Mountains. Geochemistry, petrology, minerageny and genesis of alkaline rocks), Miass: UB RAS, 2006, pp. 222–227.

13. Rusin A. I., Valizer P. M., Krasnobaev A. A., Banneva N. N., Medvedeva E. V., Dubinina E. V. *Priroda granat-anortit-klinopiroksen-amfibolovykh porod Il'menogorskogo kompleksa (Yu. Ural)* (Nature of garnet-anortite-clinopyroxene-amphibole rocks of the Ilmenogorsky complex (S. Ural)) Litosfera, 2012, No 1, pp. 91–109.

14. Savel'ev D. E., Snachev V. I., Savel'eva E. N., Bazhin E. A. *Geologiya, petrogeokhimiya i hromitovosnost' gabbro-giperbazitovykh massivov Yuzhnogo Urala* (Geology, petrogeochemistry and chromite content of the gabbro-hyperbasite massifs of the Southern Urals), Ufa, DizajnPoligrafServis, 2008, 320 pp.

15. Shtejnberg D. S., Levin V. YA *Osnovnyye problemy geologicheskogo stroeniya, istorii formirovaniya i sostava Il'menogorskogo kompleksa metamorficheskikh i magmaticheskikh gornyykh porod* (Main problems of the geological structure, history of formation and composition of the Ilmenogorsk complex of metamorphic and igneous rocks). Proceedings of Ilmen state reserve, IX, Sverdlovsk, 1971, pp. 6–22.

16. Bonatti E., Ottonello G., Hamlyn P. R. Peridotites from the island of Zabargad (St. Jong), Red Sea: petrology and geochemistry. Jour. Of Geophysical research. 1986, No. 91, pp. 599–631.

17. Fabries J. Spinel-olivine Geothermometry in peridotites from ultramafic complexes. Contrib. Mineral. Petrol., 1979, No. 69, pp. 329–336.

18. Obata M. The Ronda peridotite: garnet-, spinel-, and plagioclase-ilherzolite facies and the P-T trajectories of a high-temperature mantle intrusion. Jour. of Petrol. 1980, V. 21, No. 3, pp. 533–572.

19. Whitney D. L., Evans B. W. Abbreviations for names of rock-forming minerals American Mineralogist. 2010, V. 95(1), pp. 185–187.



СОСТОЯНИЕ И ПРОБЛЕМЫ ВОСПРОИЗВОДСТВА МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ УГЛЕВОДОРОДОВ В РЕСПУБЛИКЕ КОМИ

Н. Н. Тимонина¹, О. В. Мизова²

¹Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
nntimonina@geo.komisc.ru

²Минприроды Республики Коми, Сыктывкар

В статье рассмотрены тенденции процесса воспроизводства минерально-сырьевой базы (ВМСБ), приводятся результаты мониторинга геолого-разведочных работ в Республике Коми за последние годы. На основе государственных отраслевых программ и стратегии социально-экономического развития региона выделены этапы изучения перспектив нефтегазонасыщенности. Проанализирована современная ситуация и даны рекомендации по эффективному развитию сырьевой базы республики. Отмечается все возрастающая роль отдельных предприятий-недропользователей в восполнении сырьевой базы отрасли. Сделан вывод о том, что для поддержания достигнутого уровня добычи нефти в Республике Коми необходимо проведение поисково-разведочных работ не только силами недропользователей, но и за счет государственных субсидий.

Ключевые слова: ресурсы, запасы, месторождения углеводородов, недропользование, геолого-разведочные работы, сейсморазведочные работы.

THE CURRENT STATE AND CHALLENGES OF THE REPLACEMENT OF THE MINERAL RESOURCE BASE OF HYDROCARBONS IN THE REPUBLIC OF KOMI

N. N. Timonina¹, O. V. Mizova²

¹Institute of Geology Komi SC UB RAS, Syktyvkar

²Ministry of Natural Resources of the Republic of Komi, Syktyvkar

The article describes the trends in the process of reproduction of the mineral resource base, the results of monitoring of geological exploration in the region in recent years. On the basis of the state branch programs and strategy of social and economic development of the region stages of research of prospects of oil and gas potential are allocated. The current situation is analyzed and recommendations are given on the effective development of the resource base of the republic. There is an increasing role of individual enterprises-subsoil users in filling the raw material base of the industry. It is concluded that in order to maintain the achieved level of oil production in the Komi Republic it is necessary to conduct exploration not only by subsoil users, but also at the expense of state subsidies.

Keywords: resources, reserves, hydrocarbon deposits, subsoil use, geological exploration, seismic exploration.

Введение

Нефтегазовый сектор в Республике Коми занимает лидирующие позиции в вопросах социально-экономического развития на протяжении многих десятилетий, и в ближайшее время вряд ли ситуация изменится кардинальным образом. Для поддержания достигнутого уровня добычи углеводородов необходимо постоянно развивать сырьевую базу добывающей отрасли, т. е. проводить поисково-разведочные работы.

В настоящее время в разработку вовлекаются практически все месторождения с рентабельными для освоения запасами.

В республике открыто 168 месторождений углеводородного сырья, из недр добыто порядка 46 % всех разведанных запасов нефти, выработанность начальных суммарных ресурсов (НСР) нефти составила 19.8 %. В соответствии с переоценкой начальных суммарных ресурсов (НСР) углеводородного сырья Республики Коми, проведенной ОАО «ТП НИЦ», начальные суммарные ресурсы углеводородов по Республике Коми превысили 4.79 млрд т. у. т., в том числе более 55 % нефти, 37 % свободного газа [3].

Основная доля разведанных запасов нефти сосредоточена в девонских и пермско-каменноугольных отложениях, причем третья часть из них относится к пермско-каменноугольным отложениям Усинского месторождения.

На территории Республики Коми зарегистрировано 59 организаций-недропользователей, которые владеют 183 лицензиями на геологическое изучение, поиски, разведку и добычу углеводородного сырья (лицензии НП — 32, НР — 57, НЭ — 94).

За последние годы произошли серьезные изменения в структуре геолого-разведочной отрасли, которые, вероятнее всего, носят необратимый характер.

Объемы поискового и разведочного бурения в Республике Коми в настоящее время осуществляются главным образом добывающими предприятиями, среди которых ведущую роль играет ООО «Лукойл-Коми», ТПГК. Сейсмические исследования 2D и детальные работы 3D осуществляли ОАО «Севергеофизика», «Пермнефтегеофизика», «Татнефтегеофизика» и др. за счет собственных средств недропользователей.

Тимано-Печорский научно-исследовательский центр (ООО «ТП НИЦ») выполняет геологическое и научное сопровождение поисково-разведочных работ на нефть и газ. Научное сопровождение разработки месторождений УВС и геолого-разведочных работ производят также негосударственные научные организации: филиал ОАО «ВНИИГАЗ» — «СеверНИПИгаз», до 2018 — институт филиала «Лукойл-Инжиниринг» в г. Ухте («ПечорНИПИнефть»).

Контроль за выполнением лицензионных соглашений недропользователями осуществляет Департамент



по недропользованию по Северо-Западному федеральному округу и Минприроды Республики Коми.

Минерально-сырьевая база углеводородов Республики Коми

Наиболее крупные месторождения Республики Коми находятся на поздней стадии освоения ресурсов, характеризующейся высокой степенью выработки основных наиболее продуктивных объектов разработки, высокой обводненностью добываемой продукции, ростом затрат на добычу нефти. Ежегодно происходит ухудшение структуры запасов с увеличением доли трудноизвлекаемых категорий: в заводненных или слабопроницаемых коллекторах, высоковязких и тяжелых нефтей. Уровень разведанности начальных суммарных ресурсов (НСР) составляет 46.8 %, выработанность НСР — 22.7 %, выработанность начальных извлекаемых запасов — 55.7 %, причем по свободному газу этот показатель значительно выше — 74 %, по нефти — 45.6 % [6]. В то же время разведанность НСР по газу ниже, чем по нефти — 35.5 % (по нефти — 54.4 %).

Территория Республики Коми охватывает южные районы ТПП. Добыча на ее территории началась в 30-е годы прошлого века, в то время как в северных районах, относящихся к НАО, промышленная разработка месторождений началась в 70-е годы.

Ресурсная база углеводородного сырья Тимано-Печорской провинции имеет сложную структуру как по категорийности, так и по соотношению активных и трудноизвлекаемых запасов. К последним относятся:

- запасы, извлекаемые с применением термических методов или закачки реагентов, обеспечивающих вытеснение нефти;
- запасы подгазовых частей залежей;
- запасы периферийных частей залежей, имеющие нефтенасыщенные толщины менее предельных для экономического рентабельного разбуривания сетью эксплуатационных скважин;
- запасы в коллекторах с проницаемостью менее 50 мД;
- запасы нефти вязкостью более 30 мПа·с;
- запасы нефти с содержанием серы более 2 %;
- запасы нефти плотностью более 0.9 г/см³.

Трудноизвлекаемые запасы нефти числятся на балансе Нижнечутинского, Усинского и Воейского месторождений.

К трудноизвлекаемым запасам свободного газа относятся запасы в коллекторах с проницаемостью менее 1 мД, а также характеризующиеся наличием сероводорода в газе.

К этой категории запасов относятся запасы верхнефаменских залежей Вуктыльского месторождения, пермских и каменноугольных залежей Интинского, Кожимского, Рассохинского и ряда других месторождений свободного газа.

Если анализировать ситуацию в целом по Тимано-Печорской провинции, то лишь 22.5 % от общей величины добытой нефти составляют трудноизвлекаемые запасы. Это закономерно, т. к. в первую очередь в разработку вводятся те месторождения, которые могут принести максимальную прибыль при минимальных затратах.

В Республике Коми лишь 25.8 % (228.4 млн т) остаточных запасов нефти относится к активным, в НАО

этот показатель составляет 33.7 % (355.9 млн т). По свободному газу в Республике Коми величина активных запасов составляет 68.6 % (134.9 млрд м³), по НАО — 44.9 % (244 млрд м³) [3].

Наибольшие активные запасы нефти промышленных категорий сосредоточены в Печоро-Колвинской НГО, Хорейверской НГР, Варандей-Адзвинской НГО.

В настоящее время в активное освоение вовлечены запасы пяти нефтегазоносных комплексов осадочного чехла Тимано-Печорской провинции, при этом выработанность начальных извлекаемых запасов (НИЗ) как нефти, так и свободного газа по каждому из этих комплексов различная. По нефти в наибольшей степени вовлечен в освоение D₂-D₃f-терригенный НГК, из которого добыто более 43 %. Далее следует P₂-P₃-терригенный, из которого добыто 35 % от НИЗ, C₁v₂-P₁-карбонатный комплекс — выработано 24.2 % НИЗ, D₂dm-C₁t-карбонатный — выработано 19.5 % от НИЗ, O₂-D₁-карбонатный НГК — выработано 14.4 % от НИЗ.

По свободному газу в активное освоение вовлечены два нефтегазоносных комплекса — терригенный D₂-D₃f, добыча из которого составила 48.3 % НИЗ, и C₁v₂-P₁-карбонатный, являющийся базовым для газовой отрасли, из которого добыто 40.7 % НИЗ (385.9 млрд м³).

К настоящему времени на территории республики проведен широкий комплекс как региональных, так и детальных геолого-геофизических исследований, но, несмотря на это, изученность носит неравномерный характер. Наиболее изученными являются территории в границах нефтегазодобывающих районов. В частности, на территории Вычегодского прогиба пока даже не завершена первая стадия региональных работ.

Воспроизводство минерально-сырьевой базы углеводородов

В энергетической стратегии России указывается на несовершенство существующей системы управления фондом недр, а также на необходимость внесения изменений в механизмы воспроизводства сырьевой базы углеводородов. Недостатки системы управления в этой области приводят к форсированной отработке лучших по качеству запасов, низким темпам ввода новых месторождений, недостаточным темпам подготовки запасов и другим негативным последствиям.

В России вплоть до 2008 г. происходило сокращение остаточных запасов нефти и газа, что явилось следствием низкой интенсивности проведения геолого-разведочных работ; превышение объемов добычи над приростом запасов составляло до 140 млн т нефти в год [2]. Несмотря на улучшение ситуации с восполнением запасов в последнее время (рис. 1), объем финансирования ГРП остается на недостаточном уровне: основная часть прироста запасов достигается за счет доразведки и переоценки ранее открытых месторождений, в то время как открытие новых месторождений обеспечивается лишь 30–50 % прироста.

Ситуацию усугубил ввод в действие с 2014 г. так называемого налогового маневра в рамках действующей налоговой системы. В условиях имевшего место роста мировых цен на нефть (они росли до 2014 г.) с целью ограничения сверхдоходов недропользователей предполагалось скорректировать базовые налоги — экспортную пошлину и налог на добычу полезных ископаемых



мых. В то же время «нейтрализовать» ухудшение структуры отечественной ресурсной базы углеводородов и стимулировать рост ее инвестиционной привлекательности предполагалось посредством ввода ряда дополнительных льгот. Однако недостаточно комплексный подход к формированию принятых изменений, неоптимальный формат и не в полной мере просчитанные финансовые последствия их ввода с точки зрения возможных изменений макроэкономической среды привели к неэффективности нововведений в условиях резкой смены конъюнктуры рынка и ухудшения его важнейших параметров [1].

В 2014–2015 гг. резко упали цены на нефть, обвалился курс рубля, в дальнейшем наметилось их постепенное восстановление. Резкое падение цен вызвало обвальное снижение программ геолого-разведочных работ, значительное сокращение эксплуатационного бурения, инвестиционной активности недропользователей и обусловленную этим стагнацию отрасли на сложившемся к 2014 г. уровне.

Как видно из таблицы 1, основной объем геолого-разведочных работ в России проводится за счет средств предприятий-недропользователей, при этом объем бюджетных средств, направляемых на проведение геолого-разведочных работ, неуклонно снижается.

Несмотря на то, что в Республике Коми начиная с 2009 г. положение с воспроизводством запасов улучшилось, прирост запасов не восполняет объемы добываемой нефти (рис. 2). Ситуация в регионе начала выправляться благодаря открытию компанией ООО «ЛУКОЙЛ-Коми» новых месторождений в

Денисовской впадине. Благодаря активному проведению ГРП-компании удалось в четыре раза увеличить ресурсы нефти Денисовского лицензионного участка. Результатом этой работы стал значительный рост коэффициента восполнения за последние пять лет.

В настоящее время геолого-разведочные работы проводятся в соответствии с «Программой развития и использования минерально-сырьевой базы Республики Коми на 2014–2020 годы и на период до 2030 года (нефть и газ)», разработанной в соответствии со «Стратегией развития геологической отрасли до 2030 года», утвержденной Распоряжением Правительства РФ от 21 июня 2010 г. № 1039-р. Предприятия проводят поисково-разведочные работы в соответствии с внутренними планами, часто не согласовывая их с региональными властями.

В предыдущие годы работы осуществлялись строго в соответствии с разработанными и утвержденными программами. Так, в 1996 г. была разработана «Программа геолого-разведочных работ на нефть, газ и твердые полезные ископаемые по территории Республики Коми на период до 2005 г.», в 2001 г. она была откорректирована. С 2001 г. проведение ГРП определялось также «Экономической программой Правительства Республики Коми на 2001–2005 годы», утвержденной Указом Главы РК за № 120 от 19 марта 2001 г. В развитие указанной «Программы...» региональным органом управления недр (Минпромтранс и Минприроды РК) ежегодно разрабатывалась «Программа геологического изучения недр и воспроизводства минерально-сырьевой базы Республики



Рис. 1. Динамика добычи нефти и прирост запасов в Российской Федерации

Fig. 1. Oil production and growth of reserves in the Russian Federation

Таблица 1. Затраты на геологическое изучение недр и воспроизводство минерально-сырьевой базы РФ из всех источников финансирования, млрд руб.

Table 1. Expenses for geological researches and reproduction of mineral raw base of the Russian Federation from all source of financing, bln rub

Годы Years	Средства недропользователей Finances of subsoil users	Бюджеты субъектов РФ Budgets of RF subjects	Федеральный бюджет Federal budget	Всего Total
2009	145.7	1.3	18.9	165.9
2010	169.8	0.6	20.6	191
2011	204.6	0.1	20	224.7
2012	224.1	0.1	27	251.2
2013	242.4	0.1	32.1	274.6
2014	343.5	0.2	35.7	379.4
2015	299		33.4	332.4
2016	295		33.4	328.4



Коми», а с 2002 г. — «Мероприятия по геологическому изучению недр и воспроизводству минерально-сырьевой базы Республики Коми».

ГУП РК «ТП НИЦ» по заказу с Минприроды Республики Коми в 2005 г. была разработана «Программа развития и использования минерально-сырьевой базы Республики Коми на 2006–2010 годы и на период до 2015 года» (нефть и газ) и в 2014 году «Программа развития и использования минерально-сырьевой базы Республики Коми на 2015–2030 годы» (нефть и газ). Основной задачей планируемых геолого-разведочных работ было восполнение минерально-сырьевой базы ресурсов углеводородов с целью стабили-

зации добычи нефти и значительного увеличения добычи газа.

Программой ГРП на 2006–2015 гг. в Республике Коми были предусмотрены три источника финансирования: за счет федерального бюджета, за счет бюджета Республики Коми, за счет собственных средств предприятий-недропользователей.

В таблице 2 приведена сравнительная характеристика физических объемов буровых работ, сейсмических исследований и прироста запасов, запланированных «Программой...», а также фактически выполненных в период с 2006 по 2015 гг. Из таблицы видно, что ни один из показателей, запланированных за

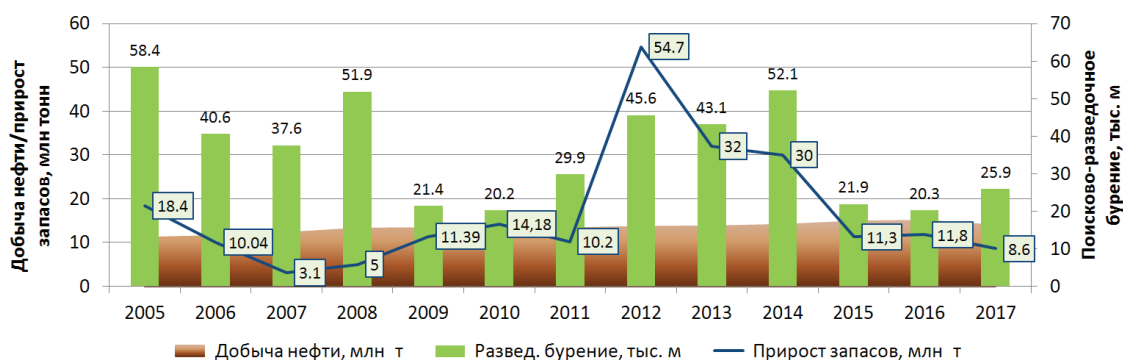


Рис. 2. Динамика объемов добычи нефти, разведочного бурения и прироста запасов в Республике Коми
Fig. 2. Dynamics of the volumes of oil production, exploratory drilling and growth of reserves in the Komi Republic

Таблица 2. Сравнение показателей «Программы...» с фактически выполненными геолого-разведочными работами с 2006 по 2015 гг.

Table 2. Comparison of values of «Program...» with factual completed geological prospects from 2006 to 2015

	«Программа» «Program»	Факт Fact	«Программа» «Program»	Факт Fact
	Бюджет Budget	Бюджет Budget	Средства предприятий Finance of companies	Средства предприятий Finance of companies
2006–2010 годы				
Бурение, тыс. м / Drilling, thous. m				
Параметрическое / Stratigraphic	15.5	0	0	0
Поисковое / Prospective	0	0	260.6	123.6
Разведочное / Exploration	0	0	167.8	50.9
Сейсморазведка / Seismic survey				
2D, пог. км / km	3280	1056	9400	9357
3D кв. км / sq. km	0	0	2053	4966.3
НИР, млн руб. / Research, mln, rub	128	65.3	785	1445.16
Прирост запасов / Reserves growth				
Нефть, млн т. у. т. / Oil, mln t			83	97.4
Свободный газ / Free gas			21	3.2
2010–2015 годы				
Бурение, тыс. м / Drilling, thous. m				
Параметрическое / Stratigraphic	9	0	0	0
Поисковое / Prospective	0	0	348.4	82.773
Разведочное / exploration	0	0	232.6	116.252
Сейсморазведка / Seismic survey				
2D, пог. км / km	170	1155.3	13700	4390.5
3D кв. км / sq. km	0	0	2045	6234.2
НИР, млн руб. / Research, mln, rub	116	146.2	780	2304.76
Прирост запасов / Reserves growth				
Нефть, млн т. у. т. / Oil, mln t			71	81.5
Свободный газ / Free gas			46	5.5



счет средств бюджетов РФ и РК, не был выполнен. Поисковое и разведочное бурение осуществлялись лишь за счет недропользователей, их объемы значительно уступают тем показателям, которые были записаны в «Программе...». В то же время объемы сейсмических исследований превысили показатели, нашедшие отражение в «Программе...». Следует отметить, что прирост запасов по нефти также превысил прогнозные цифры, прирост запасов за счет ГРП достиг 178.9 млн т вместо запланированных 152 млн т. Можно сказать, что эффективность буровых работ по подготовке запасов в реальности оказалась выше, чем было запланировано «Программой»: 0.5 тыс. т на 1 м проходки, вместо запланированных 0.2 тыс. т на 1 м. К сожалению, прирост запасов по газу оказался более чем в шесть раз меньше, чем было запланировано. Это явилось следствием структурных преобразований газовой отрасли, приведшим к передаче функций по добыче газа и воспроизводству сырьевой базы газовой отрасли за пределы региона — ООО «Газпром добыча Краснодар».

Из таблицы 3, в которой приведены сведения о средствах, затраченных на проведение геолого-разведочных работ за счет всех источников финансирования в Республике Коми, видно, что на протяжении последних десяти лет государство «вышло» из воспроизводства минерально-сырьевой базы нефтегазового комплекса.

Основные результаты геолого-разведочных работ в Республике Коми в 2017 гг. Проведение и планирование

геолого-разведочных работ по геологическому изучению недр Республики Коми в 2016–2017 гг. осуществлялось в условиях продолжающегося экономического кризиса, что отразилось на объемах и темпах работ.

Надо отдать должное: в 2017 году общий объем финансирования ГРП на 20 % превысил затраты аналогичного периода прошлого года и составил **8079.792 млн руб.**, (в 2016 г. — 6938.931 млн руб.) (табл. 3).

Финансирование научно-исследовательских работ из средств федерального бюджета в 2017 г. составило 7.0 млн руб. Общий объем финансирования НИР за счет средств республиканского бюджета составил 3.558 млн руб. За счет собственных средств недропользователей научно-исследовательских работ было выполнено на сумму 438.239 млн руб. (рис. 3).

Недропользователи проводили научно-исследовательские работы по мониторингу текущего состояния окружающей среды, экспертизы к проектам поисково-оценочных работ и бурения на лицензионных участках, обобщение, систематизацию и переинтерпретацию геолого-геофизических материалов прошлых лет и прочие виды работ.

Одной из главных проблем развития научно-технического потенциала остается возможность инвестирования средств в научные разработки. При финансировании инновационной деятельности нефтегазового комплекса приходится учитывать, что инновационные проекты носят среднесрочный и долгосрочный харак-

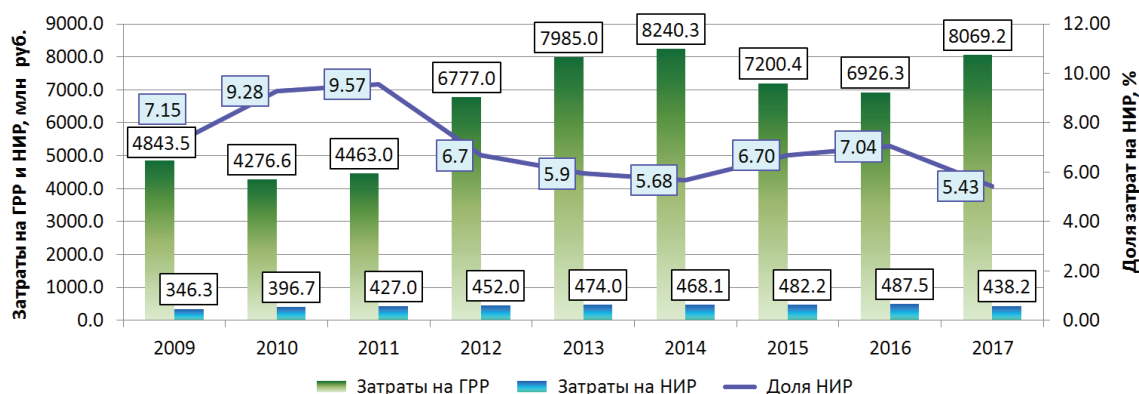


Рис. 3. Доля расходов на НИР в структуре затрат на геолого-разведочные работы
Fig. 3. The share of scientific investigation in the structure of costs for geological exploration

Таблица 3. Распределение расходов на проведение геолого-разведочных работ в Республике Коми по источникам финансирования в текущих ценах (млн руб.)

Table 3. Distribution of expenses for geological prospects in Komi Republic by sources of financing in current prices (mln rub)

	Бюджет РФ RF budget	Бюджет РК KR budget	Средства предприятий Finance of companies	Всего Total
2006	88.9	5.5	4351	4445.4
2007	46	5.86	4913.8	4965.66
2008	42.7	14.96	6833.3	6890.96
2009	36.8	0.8	4843.5	4881.1
2010	17.9	4.3	4276.6	4298.8
2011	98.65	4.3	4462.8	4565.75
2012	125.15	4.3	6776.9	6906.35
2013	114	4.3	7985.2	8103.5
2014	62	5.1	8240.3	8307.4
2015	40.4	1.9	7200.5	7242.8
2016	7.91	4.68	6959.6	6972.19
2017	7	3.5	8069.2	8079.7



тер. Из этого следует, что получение средств для этих целей является серьезной проблемой. Иллюстрацией может послужить динамика инвестиций в НИР даже в такой сфере применения, как геолого-разведочные работы: с 2011 г. доля затрат на научно-исследовательские работы неуклонно снижалась с 9.5 до 5.4 % в общем объеме инвестиций на геолого-разведочные работы (рис. 3).

В 2017 году были выполнены сейсморазведочные работы МОГТ-3D на площади 1018.98 км², отработано 762.9 пог. км сейсмических профилей 2D. Затраты на проведение всех сейсморазведочных работ составили 2477.838 млн руб. Полевые работы по 2D проводили ООО «Тимано-Печорская газовая компания» на Анкудинской, Пармаюской и Грубеюской площадях и ООО «Нефтегазпромтех» на Нижнечутинской площади; по 3D — ООО «ЛУКОЙЛ-Коми» на Мишваньской, Северо-Лыжской и Западно-Возейской площадях.

Объемы глубокого бурения достигли 26986.4 м. Были пробурены восемь новых скважин, из них 5 поисково-оценочных (1-Лесная, 1-Кэрлайская, 1-Южно-Ипатская, 1-Верхнеипатская и 1-Северо-Ордымская) и 3 разведочные скважины (9-Восточно-Ламбейшорская, 3 — им. Алабушина и 2-Кабангивисовская). Продолжена и завершена бурением поисково-оценочная скважина 41-Южно-Салюкинская.

Заключение

Современные уровни добычи нефти в республике возможны благодаря сырьевой базе, созданной в 70-е годы, когда были открыты месторождения, обеспечивающие текущие уровни добычи, — Усинское, Возейское и др. За последние десятилетия значительно сократились объемы и финансирование ГРП за счет средств бюджета, что сказалось на качестве прироста запасов. Главная проблема — неудовлетворительные объемы поисковых и разведочных работ.

Несмотря на увеличение финансирования ГРП за счет средств недропользователей, основной прирост запасов осуществляется на лицензионных участках, что снижает надежность сырьевой базы. Поэтому первоочередными действиями государства в области воспроизводства МСБ должны стать увеличение объемов ГРП не только на региональном этапе, но и на лицензионных участках путем стимулирования недропользователей через налоговые льготы, усиление контроля за выполнением лицензионных соглашений.

В последние годы прослеживается тенденция снижения объемов глубокого бурения на нефть и газ в республике. Для обеспечения устойчивого воспроизводства минерально-сырьевой базы необходимо кратное увеличение поискового бурения в рамках региональных программ укрепления минерально-сырьевой базы и увеличения объемов разведочного бурения в рамках выполнения лицензионных соглашений недропользователей [7].

Укрепление сырьевой базы газодобычи в республике возможно при значительном увеличении объемов поисковых работ, расширении области исследования.

В условиях введения санкций и при падении мировых цен на нефть инвестиционные проекты компаний будут корректироваться в сторону сокращения геолого-разведочных работ. С учетом того, что добыча на

ранее открытых месторождениях начнет снижаться после 2020 г., поддержание достигнутого уровня возможно только за счет новых объектов, запасы которых будут приращиваться сейчас.

Ситуация с падением добычи природного газа и невосполнением ресурсной базы газовой отрасли, сложившаяся в Республике Коми, еще раз доказывает необходимость передачи части полномочий от федеральных органов исполнительной власти субъектам Российской Федерации. При этом должна найтись отражение одна из самых важных и принципиальных позиций — делегирование полномочий субъектам Федерации в части управления использованием недр.

Разработка региональных (территориальных) программ геологического изучения недр и воспроизводства минерально-сырьевой базы должна производиться с учетом задач социально-экономического развития субъектов Российской Федерации, потребностей субъекта Российской Федерации в минеральном сырье. Программы должны определяться прогнозными планами социально-экономического развития субъектов Российской Федерации. Соответственно, разработка и реализация данных программ должна быть отнесена к компетенции субъектов РФ, а включенные в данную программу участки недр следовало бы передать в управление субъектов Российской Федерации (лицензирование, определение условий недропользования, учет, экспертиза геологической информации, размеры платежей за пользование недрами, вознаграждение за выявление месторождений и т. д.).

Проведение ГРП должно обеспечить выявление и оценку новых зон нефтегазоаккумуляции в слабоизученных районах, удаленных от центров нефтегазодобычи, с целью опережающей подготовки новых возможных районов нефтегазодобычи на перспективу. Конкурсный фонд РК пополнится новыми месторождениями и перспективными площадями. Таким образом, в новых районах появится возможность значительного расширения геолого-разведочных работ и создания новых центров нефтегазодобычи слабо освоенных районов, в том числе Воркутинского, Интинского, Троицко-Печорского, что позволит улучшить их инфраструктуру, повысить занятость населения, создать условия для устойчивого развития экономики районов.

Работа выполнена при частичной поддержке проекта Комплексной программы фундаментальных исследований УрО РАН № 18-5-5-13 «Модели геологического строения, условия формирования и прогноз нефтегазоносности фанерозойских отложений арктических районов Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции».

Литература

1. Григорьев Г. А. Потенциал геолого-экономических исследований в системе принятия управленческих решений по развитию сырьевой базы углеводородов // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2018. Т. 13. № 1. URL: http://www.ngtp.ru/rub/3/1_2018.pdf
2. Конторовая А. Э., Эдер Л. В., Филимонова И. В., Моисеев С. А. Состояние и проблемы воспроизводства минерально-сырьевой базы углеводородов в Восточной Сибири и Республике Саха (Якутия) // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2014. № 6. С. 15–27.



3. Куранов А. В., Кутлинский А. А., Желудова М. С., Матвеева С. Ю., Зегер Н. А. Результаты оценки начальных суммарных ресурсов углеводородного сырья Республики Коми // Горный журнал. 2013. № 9. С. 57–61.

4. О состоянии окружающей природной среды Республики Коми в 2013 году: Государственный доклад // Министерство природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Коми. Сыктывкар, 2017. 179 с.

5. Прищепа О. М., Отмас А. А. Макаревич В. Н., Теплов Е. В., Никонов Н. И., Куранов А. В., Григорьев Г. А. Сырьевая база нефти и газа Тимано-Печорской провинции и перспективы их освоения // Проблемы воспроизводства запасов нефти и газа в современных условиях. СПб: ВНИГРИ, 2014. С. 32–38.

6. Тимонина Н. Н., Никонов Н. И. Стратегия развития нефтегазового комплекса Республики Коми // Георесурсы. 2013. 2(52). С. 53–58.

7. Эдер Л. В., Филимонова И. В., Немов В. Ю., Проворная И. В. Нефтяная промышленность России. Анализ итогов 2016 г. // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2017. № 6. С. 49–60.

References

4. Gosudarstvennyi doklad «O sostoyanii okruzhayushei prirodnoi sredy Respubliki Komi v 2013 godu». Ministerstvo prirodnih resursov i ohrany okruzhayushei sredy Respubliki Komi (State report «On the state of the environment of the Komi Republic in 2013». Ministry of Natural Resources and Environmental Protection of the Republic of Komi) Syktyvkar, 2017, 179 pp.

1. Grigor'ev G. A. Potentsial geologo-ekonomicheskikh issledovaniy v sisteme prinyatiya upravlencheskikh reshenii po razvitiyu syr'evoi bazy uglevodorodov (Potential of geological and economic research concerning the adoption of administrative decisions on de-

velopment of raw material bases of hydrocarbons). Neftegazovaya geologiya. Teoriya i praktika, 2018, V.13, No.1- http://www.ngtp.ru/rub/3/1_2018.pdf

3.Kuranov A. V., Kutlinskii A. A., Zheludova M. S., Matveeva S. Yu., Zeger N. A. Rezultaty otsenki nachal'nykh summarnykh resursov uglevodorodnogo syrya Respubliki Komi (Results of estimating the initial total hydrocarbon resources of Komi Republic). Gornyi zhurnal, No. 9, 2013, pp. 57–61.

7.Neftyanaya promyshlennost Rossii. Analiz itogov 2016 g. (Oil industry of Russia, 2016). Eder L. V., Filimonova I. V., Nemov V. Yu., Provornaya I. V. Mineralnye resursy Rossii. Ekonomika i upravlenie (Mineral resources of Russia. Economics and Management). 2017, No.6, pp.49–60

2.Sostoyanie i problemy vosproizvodstva mineral'no-syr'evoy bazy uglevodorodov v Vostochnoi Sibiri i Respublike Sakha (Yakutiya) (The current state and challengers of the replacement of the mineral resource base of hydrocarbons in Eastern Siberia and the republic of Sakha (Yakutia)). Kontoroviya A. E., Eder L. V., Filimonova I. V., Moiseev S. A. Mineral'nye resursy Rossii. Ekonomika i upravlenie. (Mineral resources of Russia. Economics and Management), 2014, No. 6, pp.15–27

5. Syrevaya baza nefti i gaza Timano-Pechorskoj provintsii i perspektivy ih osvoeniya (Resource base of oil and gas in Timan-Pechora province and prospects of its development). Prischepa O. M., Otmas A. A. Makarevich V. N., Teplov E. V., Nikonov N. I., Kuranov A. V., Grigor'ev G. A. Problemy vosproizvodstva zapasov nefti i gaz v sovremennykh usloviyakh Problems of reproduction of oil reserves and gas in modern conditions). St. Petersburg: VNIGRI, 2014, pp. 32–38.

6.Timonina N. N., Nikonov N. I. Strategiya razvitiya neftegazovogo kompleksa Respubliki Komi (Stategy of oil-gas development in Komi Republic). Georesursy. Kazan. 2(52). 2013, pp. 53–58.



АПАТИТ НИКОЛАЙШОРСКОГО ГРАНИТНОГО МАССИВА (ПРИПОЛЯРНЫЙ УРАЛ)

Ю. В. Денисова

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

yulden777@yandex.ru

В работе представлены результаты типоморфического и типохимического изучения акцессорного апатита из гранитов Николайшорского массива. В породах рассмотренного массива выявлены фторапатиты двух типов. Согласно полученным морфологическим особенностям, гексагональный дипирамидально-призматический апатит образовался на раннем этапе формирования Николайшорского массива и при более высокотемпературных условиях, чем гексагональный призматический апатит. Применение термометрии насыщения Ватсона с уточнением Беа позволило определить температуру формирования гранитов Николайшорского массива. Для пород этого массива выявлены два температурных диапазона: 751–877 °C и 634–699 °C.

Ключевые слова: акцессорный апатит, гранит, Николайшорский массив, Приполярный Урал, Ватсон, Беа.

THE APATITE OF THE NIKOLAISHOR GRANITE MASSIF (THE SUBPOLAR URALS)

Yu. V. Denisova

Institute of geology of Komi SC UB RAS, Syktyvkar

The paper presents the results of the typomorphism and chemical studies of accessory apatite from the Nikolaishor granite massif. Two types of the fluor-apatites were revealed in the rocks of the considered massif. According to the morphological features a hexagonal dipyr-ramidal prismatic apatite was formed at the early stage of formation of the Nikolayshor massif under higher temperature conditions than the hexagonal prismatic apatite. The application of the saturation thermometer of Watson with the specification Bea allowed determining temperature of the Nikolaishor granite massif formation. Two temperature ranges (751–877 °C and 634–699 °C) in the rocks of this massif were revealed.

Keywords: accessory apatite, granite, the Nikolaishor massif, the Subpolar Urals.

Введение

Несмотря на многочисленные исследования пород Николайшорского гранитного массива, на сегодняшний день крайне мало информации по апатиту, который является одним из широко распространенных акцессорных минералов в гранитах Приполярного Урала. Также этот минерал никогда ранее не использовался в качестве геотермометра. На данный момент определение температуры по апатиту стало возможно благодаря термометрии насыщения Ватсона, в основе которой лежит исследование химического состава породы, содержащей апатит.

Целью настоящей работы является выявление особенностей акцессорного апатита из пород Николайшорского массива, а также определение температуры формирования изученных гранитов.

Объект исследования

Николайшорский гранитный массив расположен в юго-восточной части Приполярного Урала, в бассейнах рек Николай-Шор и Иг-Шор, и пространственно ассоциируется с гнейсами няргинского метаморфического комплекса раннепротерозойского возраста. Массив образует вытянутое в северо-северо-западном направлении узкое согласное пластовое тело длиной 4 км при средней ширине 1.5 км (рис. 1). В пределах изученного массива отмечаются плагиограниты и нормальные калишпатовые граниты. Николайшорские граниты имеют преимущественно гнейсовидный облик, также можно наблюдать взаимные переходы к гнейсам и кристаллическим сланцам. Согласно А. М. Пыстину (1994), более подходящее название для этих пород — плагиогранито-гнейсы и гранито-гнейсы. Гранито-гнейсы развиваются преимущественно за счет плагиогранито-гнейсов и пространственно тесно связаны с ними [4].

Кроме пород гранитного ряда, составляющих основной объем Николайшорского гранитного массива, здесь встречаются в различной степени гранитизированные метаморфиты няргинского комплекса. Породы сильно катаклазированы. Николайшорский автохтонный массив, согласно классификации Б. Чаппела, относится к S-типу [1].

Опробование гранитного массива проводилось точечным методом с отбором частных проб в количестве 10 единиц. Для каждой пробы отбирались куски неизменной породы общим весом в среднем 10–15 кг, содержание апатита в которых для Николайшорского массива составило в среднем 30 г/т.

Типоморфные особенности апатита Николайшорского массива

В гранитах Николайшорского массива содержится достаточное количество акцессорного апатита. Однако хрупкость этого минерала не позволяет в полной мере использовать его морфологические особенности для различных корреляций. Несмотря на плохую сохранность апатита, в процессе получения искусственных шлихов, при больших содержаниях минерала в пробе, по отдельным обломкам кристаллов можно выявить их основные типоморфические признаки.

В гранитах Николайшорского массива акцессорный апатит представлен двумя морфологическими типами (рис. 2, 3).

Первый морфологический тип наиболее распространен в породах изученного массива и представлен преимущественно гексагональным призматическим молочно-белым (иногда с желтым оттенком) полупрозрачным апатитом (рис. 2, а, б, е–h; 3, а–е). Отмечаются (1010)- и (0001)-границы. У отдельных зерен апатита слабо развита грань (1011). Границы кристаллов с жир-

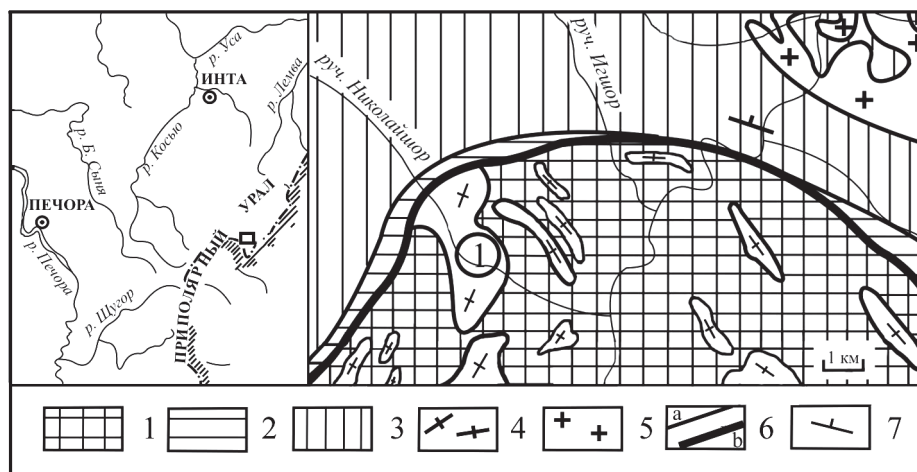


Рис. 1. Николайшорский гранитный массив (цифра 1 в круге) (по А. М. Пыстину [4]): 1 — биотитовые и двуслюдяные гнейсы с простоями амфиболитов; 2 — известковистые кристаллические сланцы, мраморы, кварциты, амфиболовые сланцы; 3 — слюдяно-кварцевые сланцы, зеленые ортосланцы, метапорфиры, кварциты; 4 — гранитоидные гнейсы; 5 — граниты; 6 — геологические границы: а — стратиграфические и магматические, б — тектонические; 7 — элементы залегания плоскостных структур

Fig. 1. The Nikolaishor granite massif (numeral 1 in circle) (by A. M. Pystin [4]): 1 — biotite and two-mica gneisses with amphibolites layers; 2 — calcareous shales, marbles, quartzites, amphibole shales; 3 — mica-quartz shales, green orthoschales, metaporphyrates, quartzites; 4 — granitoid gneisses; 5 — granites; 6 — geological boundaries: a — stratigraphic and magmatic, b — tectonic; 7 — elements of occurrence of planar structures

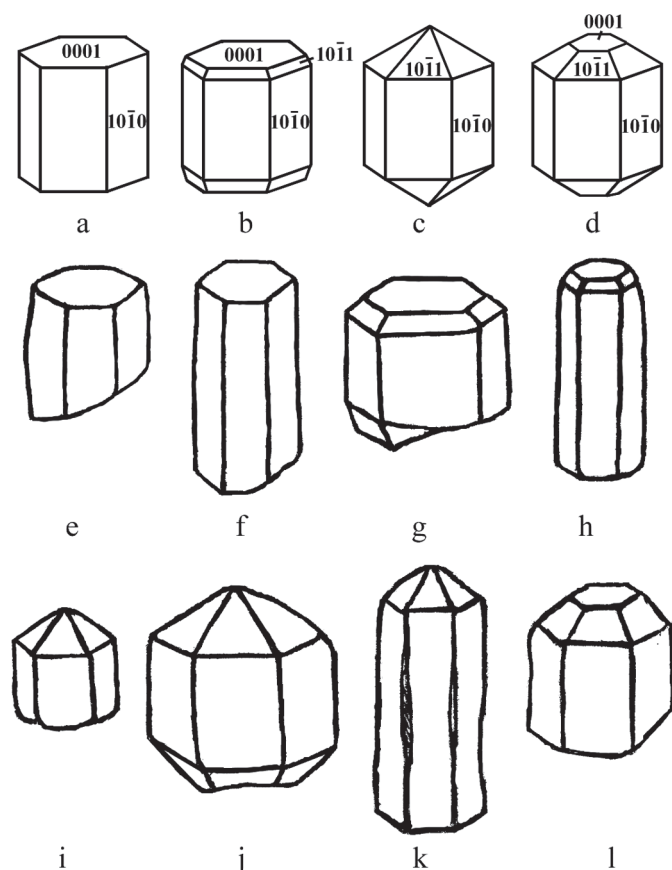


Рис. 2. Типы кристаллов апатитов Николайшорского гранитного массива: а, b, е–h — акцессорный апатит I типа; с, d, i–l — акцессорный апатит II типа

Fig. 2. Types of the apatite crystals of the Nikolaishor granite massif: а, b, е–h — the accessory type I apatite; с, d, i–l — the accessory type II apatite

ным блеском слабокорродированны (отмечаются зерна и со среднекорродированными гранями). Размер кристаллов 0.15–0.45 мм. Коэффициент удлинения 1.0–3.5. Отмечаются включения кварца, циркона, биотита, эпидота, пирита, распределенные в теле кристалла без

видимой закономерности. Содержание апатита первого типа оставляет в среднем 60 % от общего объема этого минерала в породе.

Второй морфологический тип составляет гексагональный дипирамидально-призматический желтоватый (до коричневатого) полупрозрачный (редко матовый) апатит (рис. 2, с, d, i–l, 3, f–j). Развита (1010)- и (1011)-границы. У отдельных кристаллов минерала наблюдается слабо развитая (0001)-грань. Границы кристаллов шершавые, среднекорродированные (отмечаются зерна и со слабокорродированными гранями). Размер кристаллов 0.15–0.35 мм. Коэффициент удлинения 1.5–3.0. Среди включений встречаются образования кварца, плагиоклаза, циркона, биотита, распределенные в теле кристалла хаотично. Содержание апатита второго типа в протоочках гранитов Николайшорского массива в среднем 40 % от общего объема минерала в породе.

Согласно исследованиям М. В. Фишмана и его коллег [6], между развитием граней пинакоида (0001) и температурой имеется тесная взаимосвязь, а именно: при понижении температуры среды минералообразования апатита происходит подавление дипирамидальных граней, что приводит к увеличению относительно размера граней третьего пинакоида [1]. В нашем случае у апатита I типа облик кристалла обусловлен развитием именно граней (0001). Это указывает на то, что кристаллы первого типа образовались в более низкотемпературных условиях, чем апатит II морфологического типа.

Изучение включений в апатите позволяет получить информацию о физико-химических свойствах минералообразующей среды, а также о времени выделения в общем процессе образования породы. Для каждого морфологического типа характерен свой набор синпетрогенных включений. Учитывая последовательность кристаллизации того или иного минерала при формировании Николайшорского гранитного массива, по включениям можно определить относительное время кристаллизации каждого выделенного морфотипа. Для апатита I типа отмечаются включения

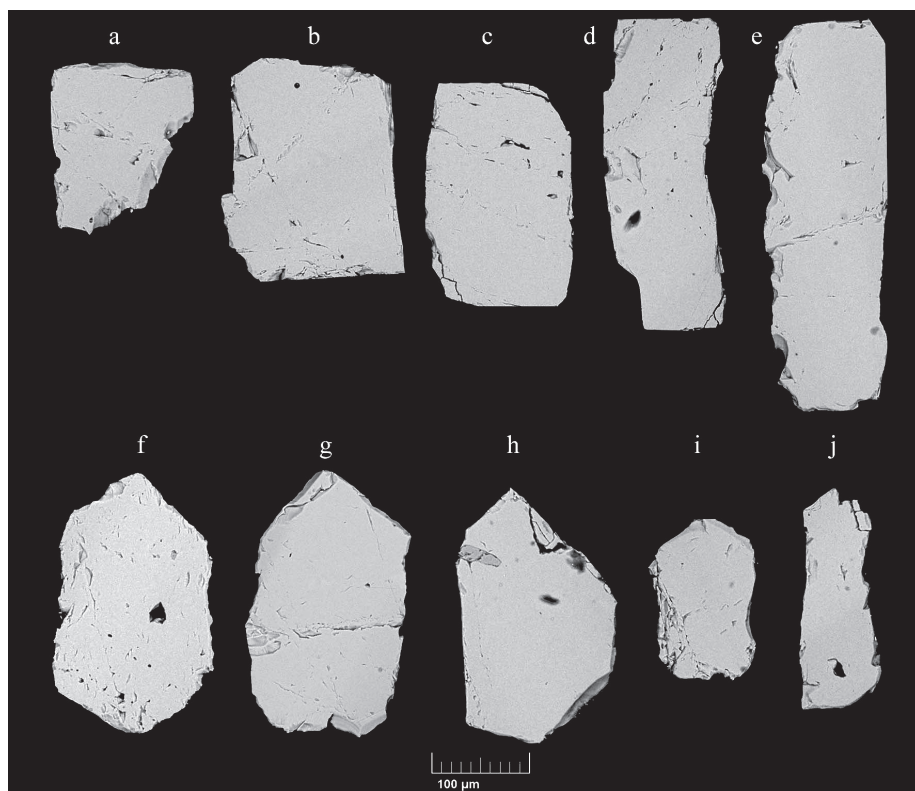


Рис. 3. Акцессорный апатит из гранита Николайшорского массива: а–е — акцессорный апатит I типа; f–j — акцессорный апатит II типа.

Растровые изображения получены в ЦКП «Геонаука» Института геологии Коми НЦ УрО РАН (комплекс Vega3 Tescan, аналитик С. С. Шевчук)

Fig. 3. An accessory apatite of the Nikolaishor granite massif: a–e — the accessory type I apatite; f–j — the accessory type II apatite.

The bitmap images were received in the research center Geosciences, Institute of Geology, Komi science centre, Ural Branch of RAS (complex Vega 3 Tuscan, analyst S. S. Shevchuk)

кварца, циркона, биотита, эпидота, пирита. Согласно М. В. Фишману и его коллегам (1968), эти минералы характерны для поздней стадии формирования пород Николайшорского массива. В случае апатита II типа отмечаются включения кварца, плагиоклаза, циркона, биотита, характерные для раннего этапа образования николайшорских гранитов.

Апатит может содержать различные элементы-примеси в своем составе, преимущественное содержание которых можно определить по окраске минерала. Апатит, не имеющий никаких примесей, практически бесцветен. Так, бирюзовый или голубой (синий) цвет кристаллам придает Mn^{5+} . Розовая окраска минерала обусловлена наличием ионов Sm^{2+} . У зеленых и лимонных апатитов отмечается Pr^{3+} . Благодаря присутствию Fe^{3+} минерал имеет желтоватый и коричневатый тон. Среди апатитов Николайшорского гранитного массива отмечаются минералы желтоватой и коричневатой окраски. На основании этого можно предположить, что в составе изученных апатитов в заметных количествах содержится примесь железа. Причем, судя по интенсивности окраски минералов, среднее содержание железа в апатите второго типа больше, чем в апатите первого типа [3].

Таким образом, на основе выявленных морфологических особенностей апатита можно сделать вывод, что на раннем этапе образования николайшорских гранитов происходило выделение апатита второго типа, а позднее, при более низких температурах, кристаллизовался апатит первого типа.

Типохимические особенности апатита Николайшорского массива

Рассмотренные химические составы апатита первого и второго типов схожи (табл. 1), за исключением содержания оксида железа. Содержание FeO в апатите II типа в среднем выше на 47.62 %, чем в апатите I ти-

па, что подтверждает значимость сделанных ранее выводов на основании окраски минерала. Проанализированные минералы относятся исключительно к фтористой разновидности: $F_{I \text{ тип}} = 1.58\text{--}2.88\%$, в среднем 2.10 %; $F_{II \text{ тип}} = 1.78\text{--}2.42\%$, в среднем 2.25 %. Для апатита основным показателем генезиса является индикаторное отношение F/Cl [3]. Так, для осадочных пород оно составляет 150–200, для метаморфических апатитов — 10–30, для изверженных пород характерен более узкий диапазон — 15–19. В ранних работах на основании изучения цирконов автором было показано, что граниты Николайшорского массива образованы по субстрату первично-осадочных пород [1, 2]. Однако отношение F/Cl указывает на магматическое происхождение исследованных минералов, что подтверждают и типично высокие степени корреляции между основными компонентами химического состава [9] апатита Николайшорского массива, как для первого, так и для второго морфологического типов (рис. 4).

Термометрия апатита Николайшорского массива

Несмотря на то, что апатит не обладает такой же высокой физико-химической устойчивостью к воздействию наложенных процессов, как циркон, минерал может быть использован в качестве геотермометра. В настоящий момент на основе исследований апатита несколькими авторами определены расчетные формулы для определения температуры кристаллизации апатита [7, 8]. При изучении минерала применялась термометрия насыщения, определяющая температуру кристаллизации по распределению содержания P_2O_5 между апатитом и породой, содержащей минерал.

Е. Ватсон и Т. Харрисон установили, что уровень насыщения фосфора в породе, необходимый для образования апатита, находится в прямой зависимости от содержания SiO_2 и в обратной — от температуры [7]:



Таблица 1. Химический состав апатитов Николайшорского гранитного массива

Table 1. Chemical composition of apatite of the Nikolaishor granite massif

№	Тип апатита Apatite type	Окисел, мас. % Oxide, wt %							Σ	Элемент, % Element, %		F/Cl
		P ₂ O ₅	SiO ₂	FeO	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O		F	Cl	
1	I	43.12	0.26	0.56	0.08	54.89	0.18	0.07	99.16	2.61	0.14	18.64
2		43.49	0.27	0.45	0.06	54.57	0.17	0.05	99.06	2.33	0.15	15.53
3		42.93	0.26	0.64	0.06	54.56	0.11	0.08	98.64	1.58	0.09	17.56
4		44.56	0.27	0.52	0.04	54.89	0.09	0.07	100.44	1.88	0.12	15.67
5		44.25	0.28	0.66	0.02	53.66	0.13	0.06	99.06	2.48	0.14	17.71
6		43.56	0.29	0.65	0.03	54.78	0.09	0.09	99.49	1.96	0.13	15.08
7		44.03	0.29	0.77	0.05	54.33	0.12	0.04	99.63	2.88	0.16	18.00
8		45.06	0.32	0.48	0.07	53.43	0.11	0.07	99.54	1.92	0.11	17.45
9		42.82	0.28	0.71	0.06	55.22	0.11	0.09	99.29	2.35	0.13	18.08
10		42.99	0.25	0.85	0.03	55.31	0.09	0.07	99.59	2.49	0.14	17.79
11	II	44.03	0.24	0.83	0.12	54.88	0.22	0.11	100.43	2.23	0.13	17.15
12		43.98	0.26	0.94	0.08	54.51	0.18	0.08	100.03	2.25	0.13	17.31
13		44.03	0.25	0.77	0.06	55.12	0.2	0.09	100.52	2.08	0.12	17.33
14		43.48	0.26	0.85	0.03	54.22	0.15	0.08	99.07	2.11	0.12	17.58
15		43.88	0.26	0.98	0.08	54.82	0.16	0.09	100.27	1.95	0.11	17.73
16		43.71	0.29	1.02	0.05	54.12	0.11	0.11	99.41	1.88	0.11	17.09
17		43.63	0.27	1.01	0.06	54.66	0.08	0.13	99.84	1.92	0.11	17.45
18		43.71	0.27	0.89	0.09	54.51	0.1	0.08	99.65	1.78	0.1	17.80
19		43.32	0.31	0.99	0.04	54.21	0.12	0.05	99.04	2.42	0.14	17.29
20		43.87	0.24	1.02	0.03	54.62	0.07	0.03	99.88	2.33	0.13	17.92

Примечание. Микронзондовый анализ выполнен в ЦКП «Геонаука» Института геологии Коми НЦ УрО РАН (комплекс Vega3 Tescan, аналитик С. С. Шевчук).

Note. Microprobe analysis was performed in the research center Geosciences, of Institute of Geology, Komi science centre, UB RAS (complex Vega 3 Tuscan, analyst S. S. Shevchuk).

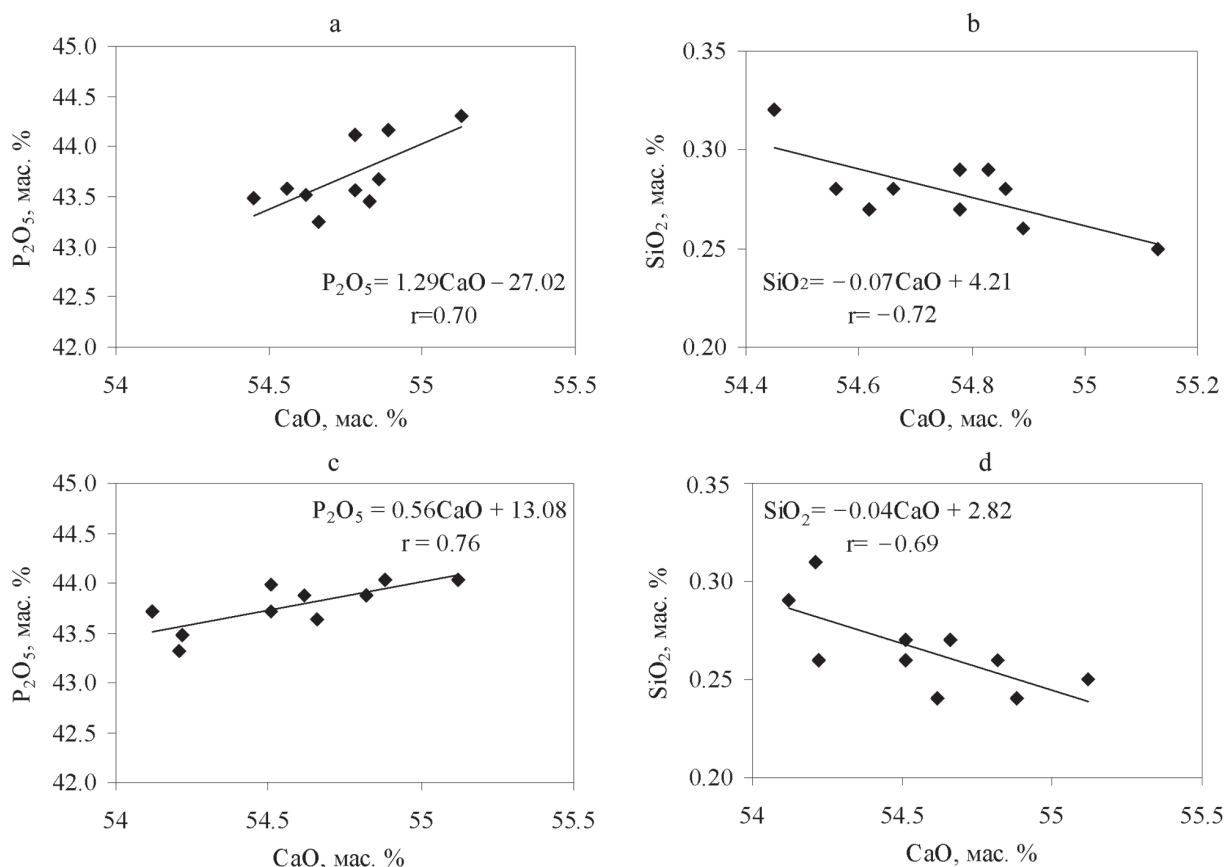


Рис. 4. Связь между содержаниями отдельных компонентов в составе апатитов из гранитов Николайшорского массива: а, б — апатиты I типа; с, д — апатиты II типа

Fig. 4. A relationship between the contents of the specific components of the apatite composition of the Nikolaishor massif granites. а, б — type I apatites; с, д — type II apatites

Таблица 2. Химический состав гранитов и температуры насыщения для апатита Николайшорского массива
Table 2. A chemical composition of granite and saturation temperatures for apatite of the Nikolaishor massif

Компонент, мас. % Component, mas. %	Номер пробы \ Sample No.									
	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-8	H-9	H-10
SiO ₂	74.20	75.50	75.04	76.11	76.14	75.40	75.76	76.20	75.66	76.12
TiO ₂	0.13	0.16	0.23	0.05	0.10	0.13	0.10	0.11	0.17	0.22
Al ₂ O ₃	13.53	13.72	13.48	13.67	12.57	13.01	13.14	12.58	12.86	13.88
FeO	0.61	0.72	0.54	1.01	0.89	1.16	0.97	1.23	1.08	0.89
Fe ₂ O ₃	1.65	1.21	1.43	0.48	0.42	1.05	0.75	0.61	0.81	0.94
MnO	0.03	0.01	0.03	0.02	0.04	0.03	0.02	0.04	0.03	0.03
MgO	0.05	0.30	0.24	0.35	0.18	0.17	0.42	0.29	0.39	0.41
CaO	2.01	1.55	0.86	0.46	1.22	0.67	0.59	0.52	0.38	0.29
Na ₂ O	4.28	3.84	3.75	3.11	3.28	3.48	3.33	4.29	3.02	3.11
K ₂ O	2.53	3.53	3.83	4.89	4.31	4.78	5.14	3.79	5.29	5.18
P ₂ O ₅	0.04	0.01	0.12	0.01	0.02	0.03	0.02	0.02	0.01	0.03
ппп	0.74	0.32	0.68	0.23	1.08	0.49	0.62	0.59	0.49	0.58
Σ	99.80	100.87	100.23	100.39	100.25	100.4	100.86	100.27	100.19	101.68
A/CNK	1.01	1.06	1.14	1.22	1.02	1.07	1.09	1.04	1.13	1.23
Температура по Беа, °С	1	751	877	634	806	799	764	797	685	699

Примечание. Химический состав получен с помощью силикатного метода в ЦКП «Геонаука» Института геологии Коми НЦ УрО РАН (аналитик О. В. Кокшарова).

Note. The chemical composition was obtained by silicate method in the research Geosciences Institute of Geology, Komi science centre, Urals branch of RAS (analyst O. V. Koksharova).

$$\ln D_p = (8400 + 26400 (\text{SiO}_2 - 0.5)) / T - 3.1 - 12.4 (\text{SiO}_2 - 0.5), P_2O_5 (\text{HW}) = 42 / D_p,$$

где D_p — соотношение концентрации Р в апатите и расплаве P_2O_5 ; SiO_2 — весовая доля оксида фосфора, кремнезема в расплаве, мас. вес; T — температура, Кельвин.

Однако эта формула применима только для металаюминиевых пород ($A/CNK < 1$). Ф. Беа с коллегами разработали уточняющие формулы для пералаюминиевых пород ($A/CNK > 1$) [7]:

$$P_2O_5 (\text{Bea}) = P_2O_5 (\text{HW}) \times e^{\frac{6429 (A/CNK - 1)}{T - 273.15}},$$

где $A/CNK = \text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$.

С использованием данных по химическому составу гранитов Николайшорского массива и программы GCDkit 2.3 [10] автором были получены температуры насыщения для апатита (табл. 2) на основе формул для пералаюминиевых пород.

Рассматривая гистограмму, составленную на основании полученных температур (рис. 5), мы видим, что в процессе становления Николайшорского массива породы подвергались влиянию двух температурных режимов. На высокотемпературной стадии (от 750 до 900 °С) происходило формирование породы, позднее граниты подверглись воздействию наложенных процессов при температурах от 600 до 700 °С.

Применение термометрии насыщения Беа (на основе формулы Ватсона) для апатита позволяет сделать вывод, что формирование пород Николайшорского массива происходило в достаточно широком температурном диапазоне, включающем два температурных режима (634–699 и 751–877 °С).

Закключение

Проведенное исследование акцессорного апатита Николайшорского массива позволило выявить два морфологических типа минерала: I тип — гексагональный

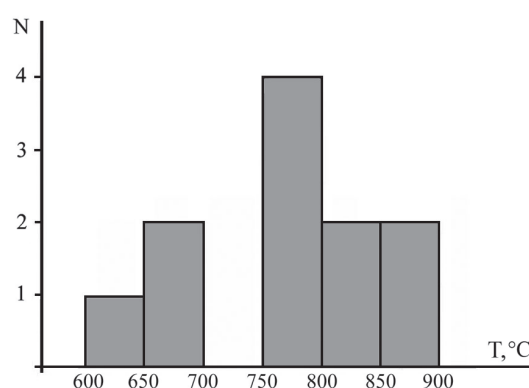


Рис. 5. Гистограмма распределения температур образования для гранитов Николайшорского массива

Fig. 5. A formation temperature histogram of the Nikolaishor massif granites

призматический апатит, II тип — гексагональный дипирамидально-призматический апатит. Преобладание одной из главных граней (пинакоид/дипирамида) в габитусе кристалла, наличие своего набора синпетрогенных включений, индикаторное значение F/Cl — все эти признаки позволили сделать вывод, что кристаллизация апатита началась после полного переплавления первично-осадочных пород Николайшорского массива, причем фторапатит II типа кристаллизовался на раннем этапе формирования исследованного массива при более высокотемпературных условиях, чем фторапатит I типа. Температуру каждого этапа удалось уточнить с термометрией насыщения Ватсона с дополнением Беа: ранний — 751–877 °С, поздний — 634–699 °С.

Согласно приведенным выше данным, гранитоге-незис Николайшорского массива характеризуется двумя температурными режимами. Эти данные подтверждают полученные ранее автором температуры с помощью термометрии насыщения Ватсона (606–648 °С) и



классического эволюционно-морфологического анализа Пюпена (650–700 и 800–900 °С) для циркона этого же массива. Однако при использовании термометрии насыщения для циркона мы смогли получить лишь температуру заключительного этапа. В случае же термометрии насыщения для апатита был получен более полный диапазон температур, а также выявлены два температурных этапа. На основании этого можно сделать вывод, что термометрия насыщения Ватсона с дополнением Беа для апатита дает такую же точную информацию об эволюции температурного режима в ходе образования гранитов, как и эволюционно-кристалломорфологический анализ Пюпина и Тюрко для цирконов.

Исследования проведены в рамках НИР ИГ Коми НЦ УрО РАН ГР № АААА-А17-117121270035-0 и при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований РАН № 18-5-5-19.

Литература

1. Денисова Ю. В. Типоморфические и типохимические особенности акцессорных цирконов гранитоидов Приполярного Урала // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2014. № 5. С. 9–16.
2. Денисова Ю. В. Термометрия циркона из гранитоидов Приполярного Урала // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2016. № 11. С. 11–22.
3. Осовецкий Б. М. Типохимизм шлиховых минералов. Пермь: Изд-во Пермск. ун-та, 2001. 244 с.
4. Пыстин А. М. Полиметаморфические комплексы Западного Урала. СПб.: Наука, 1994. 208 с.
5. Пыстин А. М., Пыстина Ю. И. Метаморфизм и гранитообразование в протерозойско-раннепалеозойской истории формирования Приполярноуральского сегмента земной коры // Литосфера. 2008. № 11. С. 25–38.
6. Фишман М. В., Юшкин Н. П., Голдин Б. А., Калинин Е. П. Минералогия, типоморфизм и генезис акцессорных минералов изверженных пород севера Урала и Тимана. М.-Л.: Наука, 1968. 252 с.
7. Bea F., Fershtater G. B., Corretgü L. G. The geochemistry of phosphorus in granite rocks and the effects of aluminium // Lithos. 1992. V. 48, P. 43–56.
8. Harrison T. M., Watson E. B. The behavior of apatite during crustal anatexis: Equilibrium and kinetic considerations // Geochim. Cosmochim. Acta. 1984. V. 48. P. 1467–1477.
9. Pasero M., Kampf A.R., Ferraris C. et al. Nomenclature of the apatite supergroup minerals // Europ. J. Mineral. 2010. V. 22. P. 163–179.
10. The Comprehensive R Archive Network (<https://cran.r-project.org/>)

References

1. Denisova Yu. V. *Tipomorficheskiye i tipokhimicheskiye osobennosti aktsessornykh tsirkonov granitoidov Pripolyarnogo Urala* (Typomorphic and typochemical features of accessory zircons of granitoids of the Subpolar Urals). Vestnik of Institute of geology Komi SC UB RAS, Syktyvkar, No. 5, 2014, pp. 9–16.
2. Denisova Yu. V. *Termometriya tsirkona iz granitoidov Pripolyarnogo Urala* (Thermometry of zircon from the granitoids of Subpolar Urals) Vestnik of Institute of geology Komi SC UB RAS, Syktyvkar, No. 11, 2016, pp. 11–22.
3. Osovetskiy B. M. *Tipokhimizm shlikhovykh mineralov* (Typochemism of schlich minerals). Perm: Perm university, 2001, 244 pp.
4. Pystin A. M. *Polimetamorficheskiye komplekсы Zapadnogo Urala* (Polymetamorphic complexes of the Western Urals). St. Petersburg: Nauka, 1994, 208 pp.
5. Pystin A. M., Pystina Yu. I. *Metamorfizm i granitobrazovaniye v proterozoyско-rannepaleozoyной istorii formirovaniya Pripolyarnoural'skogo segmenta zemnoy kory* (Metamorphism and granite formation in the Proterozoic-Early Paleozoic history of the formation of Subpolar Ural segment of the earth's crust). Litosfera, 2008, No. 11, pp. 25–38.
6. Fishman M. V., Yushkin N. P., Goldin B. A., Kalinin Ye. P. *Mineralogiya, tipomorfizm i genezis aktsessornykh mineralov izverzhennykh tverdoy severa Urala i Timana* (Mineralogy, typomorphism and genesis of accessory minerals of igneous rocks in the north of the Urals and Timan). Moscow- Leningrad: Nauka, 1968, 252 pp.
7. Bea F., Fershtater G. B., Corretgü L. G. The geochemistry of phosphorus in granite rocks and the effects of aluminium. Lithos, 1992, V. 48, pp. 43–56.
8. Harrison T. M., Watson E. B. The behavior of apatite during crustal anatexis: Equilibrium and kinetic considerations. Geochim. Cosmochim. Acta. 1984, V. 48, pp. 1467–1477.
9. Pasero M., Kampf A.R., Ferraris C. et al. Nomenclature of the apatite supergroup minerals. Europ. J. Mineral. 2010, V. 22, pp. 163–179.
10. The Comprehensive R Archive Network (<https://cran.r-project.org/>)



ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ВЫДЕЛЕНИЯ ПРЕДФРАНСКОГО НЕСОГЛАСИЯ В ДЕВОНСКОМ РАЗРЕЗЕ ТИМАНО-ПЕЧОРСКОГО ОСАДОЧНО-ПОРОДНОГО БАСЕЙНА

Т. В. Майдль¹, В. А. Жемчугова^{2, 3}, Ю. В. Наумчев^{2, 3}

¹ Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

³ ООО «Геофизические системы данных», Москва

maydl@geo.komisc.ru; zem@gds.ru

На основании результатов исследований ядра пограничного нижнедевонско-верхнедевонского (D_1l-D_3tm) интервала разреза методами рентгенофлуоресцентного анализа, дополненного определением CO_2 и потерь при прокаливании, рентгенодифрактометрического анализа глинистой фракции пород и глин, электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии, анализа стабильных изотопов карбонатного углерода и кислорода и др. выявлены литологические и минералогические признаки, свидетельствующие о былом нахождении пород под воздействием инфильтрационных водоносных систем при подъеме ранее погруженных толщ в зону аэрации.

В изученных разрезах установлена определенная вертикальная геохимическая зональность, проявленная в смене сверху вниз: а) зоны морских слабоизмененных известняков; б) зоны процессов гидролиза и инфильтрации в глинизированных доломитах с признаками палеокарста; в) зоны вторичных доломитов; г) зоны малоизмененных известняков. Установленная последовательность характерна для процессов регрессивного инфильтрационного эпигенеза и предполагает наличие субаэрального несогласия между зонами а и б.

Ключевые слова: субаэральные несогласия, диагностические признаки, инфильтрационный эпигенез, нижнедевонские отложения, восточный борт Хорейверской впадины.

GEOCHEMICAL PRECONDITIONS FOR DETECTING OF PRE-FRASNIAN UNCONFORMITY IN THE DEVONIAN SUCCESSION OF THE TIMAN-PECHORA SEDIMENTARY BASIN

T. V. Maydl¹, V. A. Zhemchugova^{2, 3}, Yu. V. Naumchev^{2, 3}

¹ Institute of Geology, Komi SC UB RAS, Syktyvkar

² Moscow State University named after M. V. Lomonosov, Moscow

³ Geophysical Data Systems, Moscow

Based on the results of the core analysis of boundary Lower to Upper Devonian (D_1l-D_3tm) interval by X-ray fluorescence analysis supplemented with CO_2 determination and loss on ignition, X-ray diffraction analysis of clay fraction of the rocks and clays, electron microscopy and EDS, analysis of stable isotopes of carbonate carbon and oxygen, etc., we revealed lithological and mineralogical-geochemical features, which testified to the ancient influence of infiltration water systems to the rocks during the ascent of previously submerged strata into the aeration zone.

In the sections studied, we showed a definite vertical geochemical zonation, expressed in changing zones from top to bottom: a) zone of marine slightly altered limestones; b) zone of hydrolysis and infiltration in argillaceous dolomites with signs of paleokarst; c) zone of secondary dolomites; d) zone of low-altered limestones. The established sequence is characteristic for the processes of regressive infiltration epigenesis and assumes the existence of a subaerial unconformity between a and b zones.

Keywords: subaerial unconformities, diagnostic features, infiltration epigenesis, Lower Devonian deposits, eastern flank of Khoreyver depression.

Введение

Разработка сценария развития процесса карбонатного осадконакопления, отображенного в структуре иерархически соподчиненных секвенций и парасеквенций, является важным элементом прогноза свойств карбонатных резервуаров на всех этапах их изучения. Для этого особенно актуальным становится обоснование границ секвенций, соотносимых с поверхностями несогласий.

Особую сложность вызывает обоснование природы несогласий в карбонатных отложениях. Подобная ситуация наиболее характерна для нижнедевонских отложений северо-восточного борта Хорейверской впадины, где поверхность среднедевонско-предфранского несогласия из-за длительности его развития и тектонической перестройки территории далеко не всегда определяется однозначно, создавая трудности с установлением морфологии залежей. Это связано и с тем, что оно объеди-

няет обычно два отдельных несогласия, так же как и в разрезах значительной части Тимано-Печорского бассейна, где они совмещены из-за отсутствия среднедевонских отложений (рис. 1). Для нижнедевонских отложений более значима была роль среднедевонского несогласия, поскольку именно с ним связано выпадение из разрезов значительных по времени интервалов, в то время как предфранское несогласие фиксируется выпадением лишь самых низов нижнефранских толщ [7]. В конкретных разрезах несогласия обычно проявлены одной-двумя (или более) эрозионными поверхностями. Обнаружение и выделение такого рода поверхностей достаточно сложно и не всегда возможно из-за фрагментарности опробования толщи керном. Кроме того, в случаях совмещения обоих несогласий наряду с возможным усложнением характера эрозионной поверхности происходит существенное снижение фациальной контрастности граничащих отложений [7].

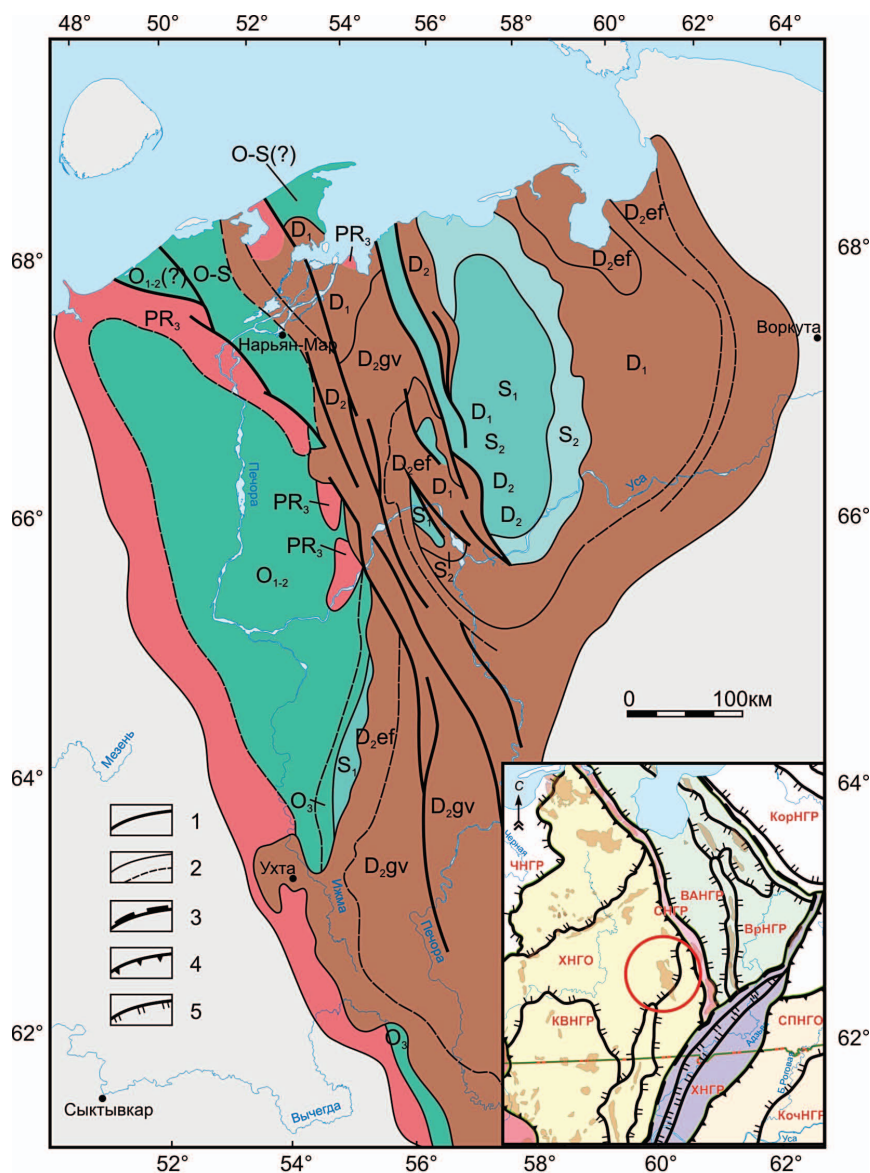


Рис. 1. Палеогеологическая карта поверхности предфранской поверхности (по Н. А. Малышеву [5]): 1 — разломы; 2 — геологические границы. Границы структур: 3 — крупнейших региональных надпорядковых, 4 — крупных (первого порядка), 5 — средних (второго порядка). Нефтегазоносные районы и области: ЧНГР — Чернореченский; ХНГО — Хорейверская; КорНГР — Коротаихинский; ВАНГР — Варандей-Адзвинская; БрНГР — Верхнеадзвинский; КВНГР — Колвавиновский; СПНГР — Северо-Предуральский; ХНГР — Хоседаюский; КочНГР — Кочмесский. На врезке: окружность — положение района исследований

Fig. 1. Paleogeological map of the pre-Frasian surface (according to N. A. Malyshev [5]): 1 — faults; 2 — geological borders, on inset — structural borders: 3 — the largest regional supraorder, 4 — large (the first order), 5 — medium (the second order). Oil and gas bearing regions and areas: ЧНГР — Chernorechensky; ХНГО — Khoreyverskaya; КорНГР — Korotaikhinsky; ВАНГР — Varandey-Adzvinskaya; БрНГР — Verkhneadzvinsky; КВНГР — Kolvavisovsky; СПНГР — Severo-Preduralsky; ХНГР — Khosedayusky; КочНГР — Kochmessky. Circle on inset — location of the study area

В этой связи особое значение приобретают литологические и минералого-геохимические признаки, свидетельствующие о былом нахождении пород под воздействием инфильтрационных водоносных систем при подъеме ранее погруженных толщ в зону аэрации.

Основными факторами инфильтрационного эпигенеза являются окислительно-восстановительные барьеры на границе резко отличных газогидрогеохимических сред и неравновесность карбонатных и алюмосиликатных минералов пород, изменившимся гидрохимическим условиям [10]. С инфильтрационным режимом связаны процессы растворения и выщелачивания карбонатов, доломитизации известняков, выполнение пустот и трещин продуктами гипергенеза, окремнение и ресилификация, глинизация силикатов и карбонатов, сульфидизация и сульфатизация и пр. В числе основных геохимических процессов выделяют также миграцию породообразующих компонентов, а также элементов-примесей: титана, бария, стронция [4, 6, 10].

Показателями инфильтрации также могут быть отношения стабильных изотопов углерода и кислорода карбонатных пород, содержания стронция в карбонатах, значения ряда литохимических модулей [10].

Материалы и методы исследования

Объектом исследования послужили образцы керн из трех скважин, вскрывших отложения нижнего девона, и интересующий нас пограничный нижнедевонский (D_1l) и верхнедевонский (D_3tm) интервал разреза (рис. 2). Наряду с макроскопическим изучением керна проводились также различные исследования химического, минерального и изотопного состава пород.

Анализ проб на породообразующие компоненты и содержание стронция проводился в лаборатории химии минерального сырья Института геологии Коми НЦ УрО РАН полуколичественным рентгенофлуоресцентным методом, дополненным определением CO_2 и потерь при прокаливании (п.п.п.) методом мокрой химии.

Дополнительно был применен рентгенодифрактометрический анализ глинистой фракции пород. Фазовый состав образцов определялся при помощи рентгенодифрактометрического анализа неориентированных и ориентированных образцов для глинистой фракции (дифрактометр Shimadzu XRD-6000, излучение $CuK\alpha$), подвергнутых стандартным диагностическим обработкам. Изучались дифрактограммы: воздушно-сухого образца, обработанного глицерином, од-

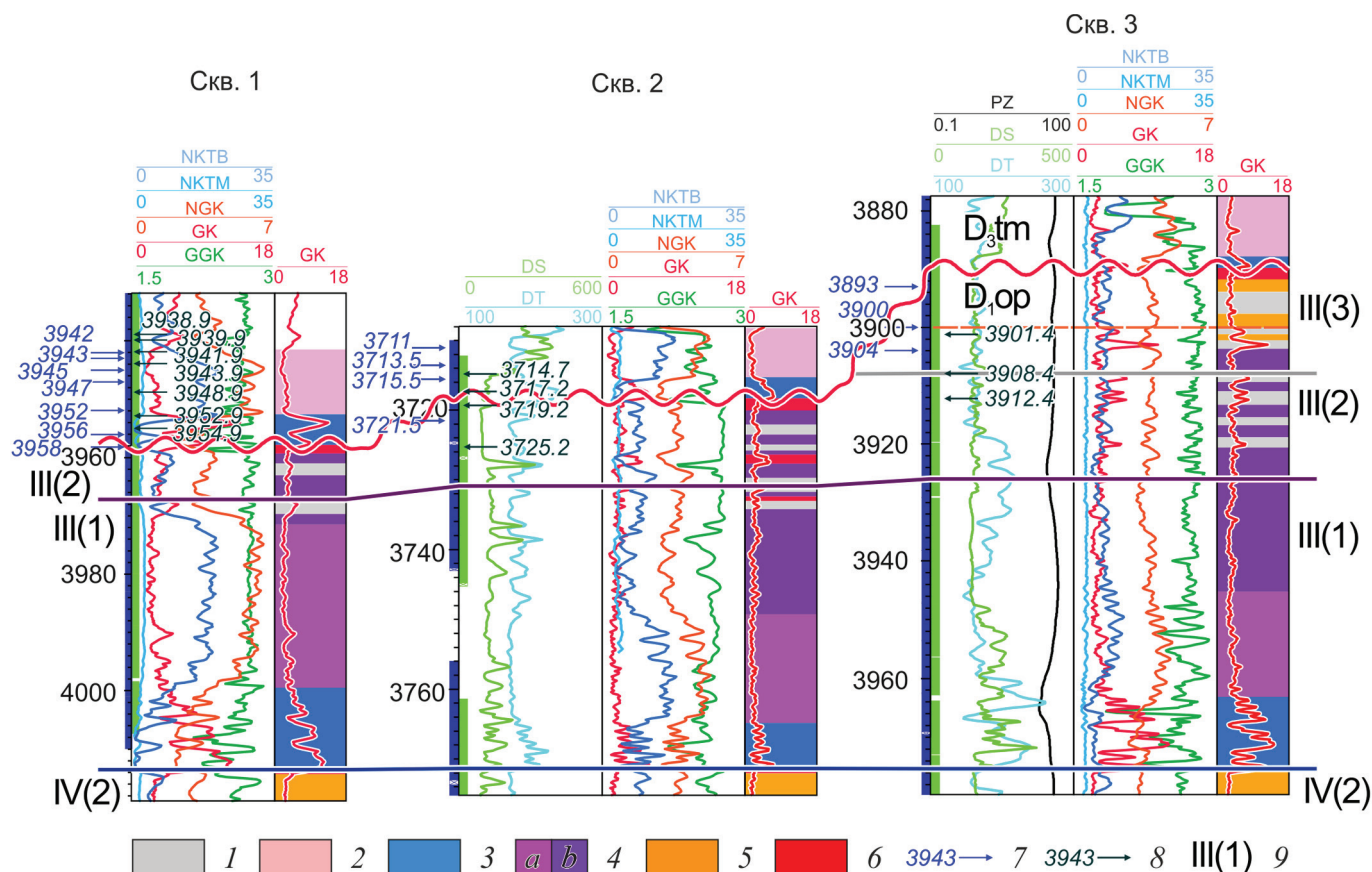


Рис. 2. Схема отбора образцов: 1–6 — фации: 1 — межприливной зоны с глинисто-карбонатной седиментацией; 2–4 — подприливной зоны с преобладанием: 2 — микрит-биокастовой седиментации, 3 — микрит-глинистой седиментации, 4 — биокастово-бактериально-водорослевой седиментации (а — известняки, b — вторичные доломиты); 5 — карбонатной отмели с преобладанием каркасно-биокастовой седиментации, 6 — элювиального комплекса; глубина отбора образца: 7 — без привязки, 8 — по привязке к каротажным кривым; 9 — индекс седиментационных циклитов овинпармского горизонта

Fig. 2. Sampling scheme: 1–6 — facies of: 1 — intertidal zone with clayey-carbonate sedimentation; 2–4 — subtidal zone with predominance of: 2 — micrite-bioclastic sedimentation, 3 — micrite-clay sedimentation, 4 — bioclastic-bacterial-algal sedimentation (a — limestones, b — secondary dolomites); 5 — carbonate shoal with the predominance of frame-bioclastic sedimentation, 6 — eluvial complex; depth of sampling: 7 — without tie, 8 — with tie to log curves; 9 — index of sedimentation cyclites of the Ovinparma Horizon

но-нормальным раствором соляной кислоты на водяной бане и прокаленного при температуре 500 °С.

Морфологические особенности глинистой фракции пород изучались методами электронной микроскопии, а определение элементного состава — методом энергодисперсионной спектроскопии на микроскопе JSM 6400, оснащенный спектрометром «Link» (оператор В. Н. Филиппов).

Отобранные пробы анализировались также на соотношения стабильных изотопов карбонатного углерода и кислорода на масс-спектрометре «Delta V Advantage» (аналитик И. В. Смолева). Значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ даны в промилле относительно стандарта PDB и $\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}}$ — относительно стандарта SMOW. Ошибка определения $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ и $\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}}$ не превышает 0.04 и 0.06 ‰ соответственно. Исследования проведены с использованием лабораторной базы ЦКП УрО РАН «Геонаука».

Результаты и их обсуждение

Литологические признаки субаэральной переработки в той или иной степени явно проявлены в двух из трех рассматриваемых разрезов. Они фиксируются присутствием седиментационных и карстовых брекчий, пестрой окраской, трещинами и карстовыми пустотами, выполненными в разной степени переработанными элювиальными образованиями и перекры-

вающими их осадками (рис. 3). Распределение данных признаков в породах сосредоточено в пределах толщи переменной мощности, однако хаотично и неравномерно.

Литологическая неоднородность изученного разреза проявляется также в вещественном составе пород. Представление о его изменении демонстрируют данные химического анализа, пересчитанные на содержания нормативных минералов: кальцита, доломита и нерастворимого остатка (табл. 1).

Так, например, состав пород в разрезах исследуемых интервалов скважин изменяется следующим образом (рис. 2; табл. 1). В скважине 2 сверху вниз по разрезу относительно чистые известняки сменяются карбонатными глинами и далее доломитами глинистыми. В скважине 3 изученный разрез представлен исключительно доломитами и глинистыми доломитами. Содержание доломита от суммы карбонатов составляет от 95 до 100 %. В разрезе скважины 1 происходит смена глинистых доломитистых известняков доломитово-известняковыми глинами и далее относительно чистыми известняками.

При анализе фазового состава ассоциаций карбонатных пород (рис. 4) отмечается обособление двух полей-ассоциаций: в разной степени доломитистых известняков, глинистых известняков и известковых глин (левое

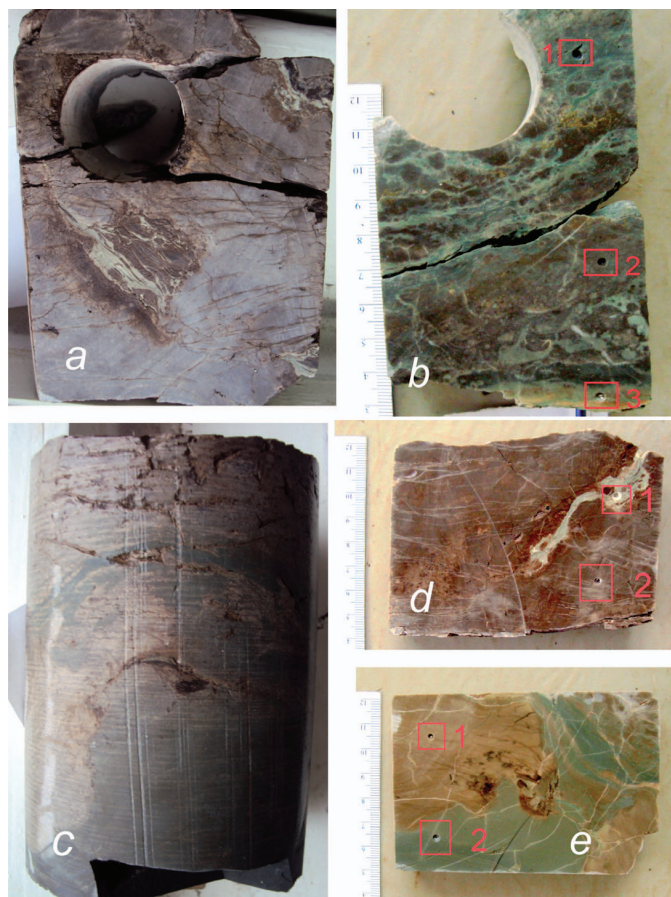


Рис. 3. Литологические признаки проявления несогласия в керне: а — доломит с древним карстом; трещины и каверны с доломитовой мукой содержат также окисленную нефть и светло-зеленую глину; б — доломит интенсивно глинизирован по трещинам; в — брекчия растворения-обрушения; д — глинистое выполнение трещины с красноцветным элювием в доломите; е — окисленный пирит в брекчии. Диаметр керна — 8 см. Красные прямоугольники — места отбора проб

Fig. 3. Lithological features of unconformity in core: а — dolomite with ancient karst; cracks and caverns with dolomite flour also contain oxidized oil and light green clay; б — dolomite intensely clayed along cracks; в — breccia of dissolution-caving; д — clay filling of the crack with red eluvium in dolomite; е — oxidized pyrite in breccia. The core diameter is 8 cm. Red rectangles — sampling sites

поле диаграмм на рис. 4) и в различной степени глинистых доломитов (правое поле диаграмм на рис. 4).

Выделенные ассоциации поляризованы главным образом по содержаниям кальцита и доломита, переходный известняково-доломитовый ряд отсутствует. Наблюдаемая картина позволяет отнести доломитовую ассоциацию к вторичным доломитам, генезис которых не связан со стадийной доломитизацией погружения, характерной для доломитовых известняков известково-глинистой ассоциации.

Расположение проб на диаграммах конкретных скважин позволяет отметить также некоторые особенности разрезов. Так, проанализированный разрез скважины 2 представлен ассоциациями: а) известняков доломитовых (диагенетических), отобранных выше глубины 3719.2 м и б) доломитов вторичных, отобранных ниже этой отметки. К ассоциации вторичных доломитов относятся также все пробы разреза скважины 3, а к ассоциации малоизмененных известняков — все проанализированные пробы скважины 1.

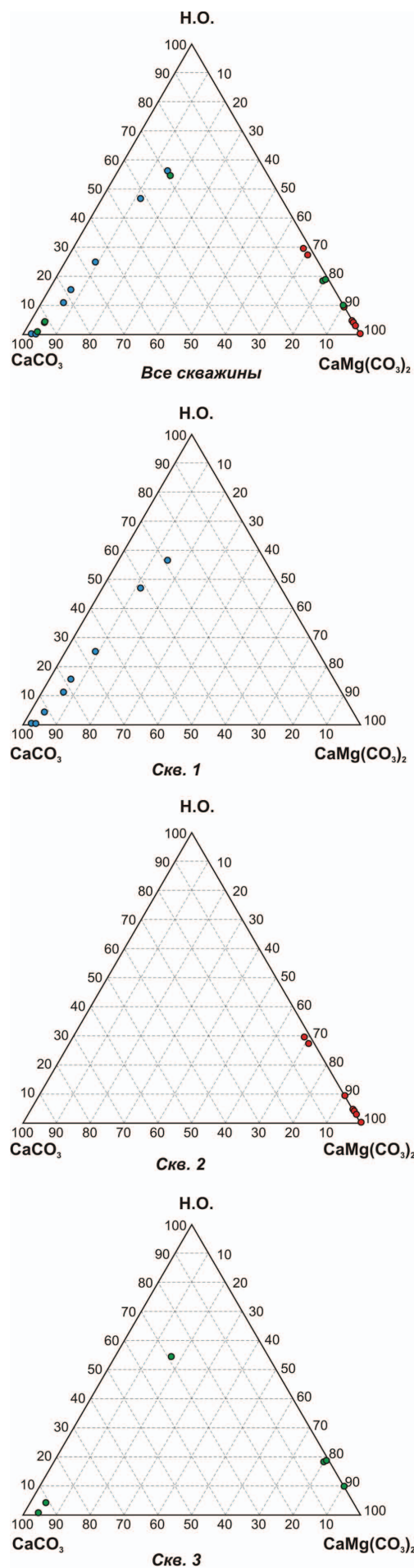


Рис. 4. Диаграммы фазового состава карбонатных пород
Fig. 4. Diagrams of phase composition of carbonate rocks

**Таблица 1.** Содержания нормативных минералов, стронция, значения модулей и отношений стабильных изотопов углерода и кислорода**Table 1.** Contents of standard minerals, strontium, values of modules and ratios of stable isotopes of carbon and oxygen

Проба Sample	Доломит, % Dolomite, %	Кальцит, % Calcite, %	Н. О., % I. R., %	ГМ HM	ЖМ IM	Sr, г/т	$\delta^{13}\text{C}$, ‰	$\delta^{18}\text{O}$, ‰
Скважина 1 / Borehole 1								
3942-1	9.15	65.97	24.87	0.42	0.37	367	1.05	25.82
3942-2	6.62	78.19	15.19	0.37	0.36	305	1.09	25.86
3943-1	14.86	28.94	56.20	0.46	0.34	279	0.74	25.44
3945-1	11.87	41.48	46.65	0.47	0.34	538	1.26	24.33
3945-2	6.81	82.46	10.73	0.51	0.48	618	1.95	25.55
3947-1	4.51	91.59	3.91	0.48	0.25	466	1.59	25.19
3952-1	3.91	96.82	0.00	н. о.	н. о.	280	0.94	25.09
3952-2	3.91	96.96	0.00	—//—	—//—	275	0.93	24.65
3956-1	2.85	97.54	0.00	—//—	—//—	196	0.39	24.39
3956-2	2.62	98.13	0.00	—//—	—//—	174	0.66	24.71
Скважина 2 / Borehole 2								
3711-1	4.00	95.41	0.58	0.43	0.53	335	3.67	25.77
3711-2	4.69	91.41	3.89	0.23	0.40	353	2.5	24.54
3713.5-1	16.56	29.09	54.35	0.58	0.36	334	1.18	25.02
3715.5-2	90.34	0.00	9.66	0.66	0.79	114	–2.81	27.85
3721-2	80.13	1.65	18.22	0.36	0.42	80	–5	27.7
3721-3	80.55	1.06	18.39	0.30	0.32	82	–6	27.98
Скважина 3 / Borehole 3								
3893-2	99.60	0.00	0.40	0.69	0.48	н.о.	–1.94	26.61
3900-1	97.15	0.00	2.85	0.26	0.94	94	–4.61	27.97
3900-2	95.45	0.09	4.46	0.33	0.61	107	–4.84	27.26
3900-3	70.79	1.90	27.31	0.42	0.19	н. о.	–4.58	27.64
3904-1	90.62	0.00	9.38	0.45	0.37	103	–4.93	27.72
3904-2	68.49	2.04	29.46	0.44	0.28	86	–4.92	27.29
3904-3	96.05	0.00	3.95	0.52	0.43	88	–4.8	27.61

Примечание. н. о. — не определялось.

Note. н. о. — not determined.

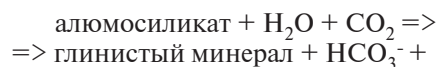
Согласно приведенной характеристике, в разрезах пограничного интервала скважин 2 и 3 отчетливо выделяется зона интенсивной доломитизации, включающая в кровельной части пачку пород с неравномерно, хаотично проявленными признаками инфильтрационных процессов — палеокарста и глинизации.

Как известно, доломитизация является характерным процессом зон смешения талассогенных и пресных атмосферных вод. В пресноводных же инфильтрационных системах преобладают процессы активного образования карста, доломитовой муки, «пассивной» доломитизации, увеличивающих долю доломита в результате растворения кальцита. Этап доломитизации в атмосферных системах может сменяться следующим этапом — кальцитизации, дедоломитизации и окислением сульфидных минералов [6].

В исследуемых нами разрезах окисление пирита отмечено лишь в доломитовых обломках карстовых брекчий (рис. 3, е); зона кальцитизации, вероятно, эродирована. Таким образом, практически доломитовый состав карбонатной части пород может свидетельствовать о длительном развитии инфильтрационных процессов в режимах талассогенно-атмосферных и атмосферных вод.

Другим распространенным процессом, наблюдаемым в изученных разрезах, является глинизация. Она очень широко распространена как в субаэральных, так

и в субаквальных условиях. Глинизация является, по сути, результатом гидролиза алюмосиликатов (главным образом полевых шпатов) и описывается реакцией:



+ катионы щелочей и другие компоненты [4].

Однако в отличие от типичных кор выветривания для инфильтрационного эпигенеза интенсивный вынос продуктов гидролиза не характерен, напротив, часто отмечается перераспределение вещества в пределах пласта или соседних тел [4].

Для получения информации о вкладе инфильтрационных процессов и продуктов гидролиза в образование пород по результатам химического анализа были рассчитаны литохимические модули. Использованы модули, предложенные Я. Э. Юдовичем и М. П. Кетрис [9] для выявления генетической связи осадочных пород с корами выветривания (табл. 1).

Наиболее информативным для решения поставленной задачи является *гидролизатный модуль* (ГМ) = $(\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{Mn})/\text{SiO}_2$, так как он служит «универсальным показателем степени выветривания горных пород на источнике сноса. Повышенные значения ГМ (больше нормы для платформенных глин — сиалитов — в интервале 0.30–0.55) указывают



на примесь продуктов гумидного выветривания субстрата любого состава» [10, с. 59]. Карбонатные породы, содержание оксидов железа в которых не более 3 %, со значениями ГМ, близкими или превышающими 1, характерны для коровых и почвенных образований. Среди проанализированных нами проб повышенные (более 0.55) значения ГМ отмечены в разрезах двух из трех скважин. В обоих случаях они характеризуют интервалы развития глинизированных доломитов и пестроцветных известково-доломитовых глин (рис. 3, табл. 1). Очевидно, что породы этих интервалов содержат примесь продуктов выветривания и могут косвенно фиксировать уровень субаэрального экспонирования отложений.

Железистый модуль $ЖМ = (Fe_2O_3 + FeO + Mn) / (TiO_2 + Al_2O_3)$, отражающий соотношение между железистыми и глиноземистыми продуктами гидролиза, для диагностики древних зон выветривания имеет скорее вспомогательное значение. Тем не менее повышенные значения этого модуля (более 0.6–0.75) могут свидетельствовать о размыве как основных пород, так и обогащенных железом кор выветривания.

В изученных разрезах породы со значениями ЖМ более 0.6 встречаются в тех же интервалах разрезов, что и породы с высокими значениями ГМ, обнаруживаясь совместно в одной пробе либо в соседних пробах интервала.

На модульной диаграмме ГМ — ЖМ (рис. 5) эти «аномальные» пробы выпадают из единого поля выборки неизмененных пород и вторичных доломитов, формируя отдельные кластеры.

Приуроченность проб с аномальными значениями модулей к определенным интервалам скважин (табл. 1) свидетельствует, вероятно, об обогащении выделенных горизонтов продуктами выветривания железистых субстратов. Повышенные значения ЖМ характерны также и для глинизированных доломитов.

Рентген-дифрактометрический анализ фазового состава глинистой фракции образца глинизированного доломита и фонового для разреза скв. 1 образца из-

вестковой глины показал наличие в них иллит, хлорита, каолинита и смешанослойной фазы иллит-сметитового состава. В глинистой фракции карбонатной глины доминируют несколько слабоупорядоченных смешанослойных фаз, в которых преобладает иллитовый компонент.

В глинах выполнения карста основу составляют иллит и каолинит. В небольших количествах присутствует смектитовая фаза, отмечаются кварц, минералы железа, цеолиты.

Исследование белесо-зеленых глин карстовых и трещинных пустот методами электронной микроскопии (рис. 6) позволило также уточнить их текстурно-структурные особенности и состав отдельных минеральных фаз. Микроскопически глины представлены элювиальной массой с пылевой обломочной структурой, с хаотичной и слоистой текстурой. В общей массе пелитоморфного материала выделяются частицы алевритовой размерности, среди которых преобладают корродированные обломки полевых шпатов (ортоклаза), рутила, апатита (рис. 6, b–e); присутствует растительный шлам (рис. 6, d).

Преимущественно аллотигенные глинистые минералы представлены плохо окристаллизованными агрегатами (рис. 6, b, c) смешанослойных смектит-иллитов Ca-Mg-K-разновидности и более окристаллизованными чешуйчато-пластинчатыми агрегатами калиевой слюды (рис. 6, e; табл. 2). Аутигенные минералы представлены также доломитом, кварцем, пиритом, рути-

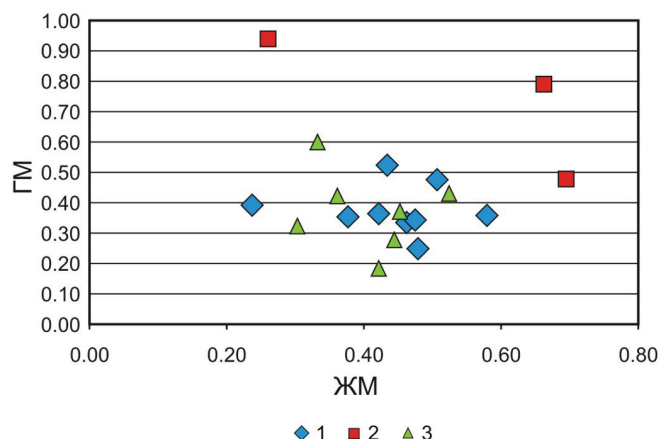


Рис. 5. Модульная диаграмма для пород интервала девонского несогласия: 1 — неизмененные породы; 2 — породы с признаками инфильтрационных процессов; 3 — «инфильтрационные» доломиты; ГМ — гидролизатный модуль; ЖМ — железистый модуль

Fig. 5. Modular diagram of Devonian unconformity interval: 1 — unaltered rocks; 2 — rocks with signs of infiltration processes; 3 — «infiltration» dolomites; ГМ — hydrolysis module; ЖМ — iron module

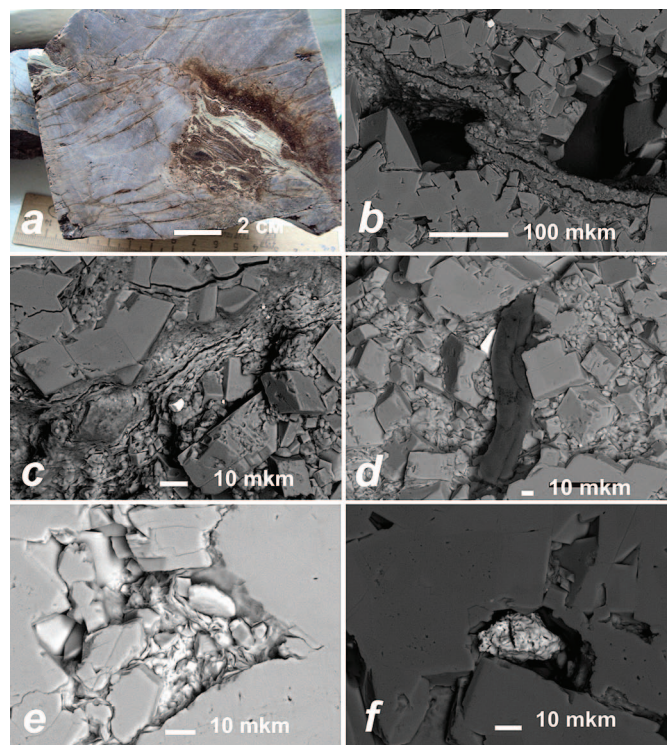


Рис. 6. Морфология глинистого выполнения полостей девонского карста. Фото керна: а — карстовая полость в трещиноватом доломите с карбонатным элювием и белесо-зеленой глиной. СЭМ-изображения в режимах вторичных (e) и упругоотраженных электронов (b, c, d, f). Пояснения в тексте

Fig. 6. Morphology of clay filling of Devonian karst cavities. Image of the core (a) — a karst cavity in a fractured dolomite with carbonate eluvium and whitish-green clay. SEM images in the modes of secondary (e) and elastically-reflected electrons (b, c, d, f). Explanations are in the text

Таблица 2. Результаты микрозондового анализа глин из карстовых полостей

Table 2. Results of microprobe analysis of clays from karst cavities

Элемент Element	Слюда Mica		Глина — т. 1 Clay		Глина — т. 2 Clay		Глина — т. 3 Clay	
	мас. % wt. %	ат. % at. %	мас. % wt. %	ат. % at. %	мас. % wt. %	ат. % at. %	мас. % wt. %	ат. % at. %
Mg	3.31	4.38	2.52	2.43	2.11	2.26	1.5	2.09
Al	6.57	7.82	12.63	11	11.1	10.7	8.9	11.17
Si	16.34	18.69	23.47	19.63	21.93	20.3	16.61	20.03
K	4.56	3.75	6.66	4	6.03	4.01	4.74	4.1
Ca	5.65	4.53	0.52	0.3	0.61	0.4	0.2	0.16
Ti	—	—	0.21	0.1	—	—	—	—
Fe	0.8	0.46	1.4	0.59	0.83	0.39	0.8	0.48
O	30.12	60.48	42.15	61.87	38.1	61.92	29.24	61.9
Сумма / Total	67.18	100	89.65	100	80.78	100	62.07	100

Примечание. «—» элемент не обнаружен

Note. «—» element not determined

лом с примесью ванадия. Отдельные кристаллы кварца и доломита несут следы коррозии, а выделения пирита — следы окисления (рис. 6, f).

Анализ составов глины и слюды демонстрирует направленность процесса глинизации в сторону иллитизации иллит-сметитов и увеличения собственной иллитовой фазы. Вероятно, этот процесс сопровождается также потерей кальция и магния и образованием доломита.

Хорошо известно, что каолинит является типичным показателем гумидного климата и одним из основных глинистых минералов, синтезирующимся в корях выветривания. Попадая в щелочную среду морского бассейна, каолинит практически полностью разрушается, однако в прибрежных, относительно опресненных зонах морских бассейнов он демонстрирует иногда значительную устойчивость [2]. Таким образом, можно полагать, что обогащение каолинитом глин карстовых полостей — результат их выполнения продуктами девонских кор выветривания, либо опресненных позднедевонских морских водоемов.

Принято считать, что значительное количество иллита, также преобладающего в пробе карстового выполнения, свидетельствует об относительно холодном и сухом климате в областях размыва. Однако легкость структурных трансформаций глинистых минералов исключает однозначность генетических трактовок. Действительно, исследованиями алюмосиликатов современных шельфовых осадков установлена диагностическая роль доли сметитовых слоёв в иллит-сметитах, которая обычно увеличивается с гумидизацией и потеплением климата. Вместе с тем аналогичную диагностическую роль может играть и тенденция увеличения содержания иллита при синхронном уменьшении иллит-сметитов [1]. Последнее, по мнению авторов, свидетельствует о частичном преобразовании иллит-сметитов в иллит при интенсивном химическом выветривании путем фиксирования катионов калия в сметитовых межслоях. Известно, что этот процесс особенно эффективно проходит в поверхностных условиях при смачивании-высыхании осадка [12]. Можно также отметить, что процессы иллитизации обычны для почвенных образований при относительно (сезонно) влажном климате [3].

Таким образом, по вещественному составу, породным и минеральным ассоциациям, наличию или отсут-

ствию признаков проявлений гипергенных и инфильтрационных процессов в разрезах скважин устанавливается тенденция, проявляющаяся в смене неизменных и малоизмененных пород; вторичных доломитов, доломитов с признаками карста и глинизации и неизменных преимущественно известняковых пород.

Влияние инфильтрационных процессов подтверждается также распределением в породах стабильных изотопов углерода и кислорода, данные о которых представлены в табл. 1.

В разрезах конкретных скважин (табл. 1) величина изотопного уплотнения $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ демонстрирует резкое смещение от положительных значений, колеблющихся от 3.67 до 1.18 ‰ в известняках, отобранных выше верхней границы зоны брекчированных и глинизированных доломитов (зоны влияния размыва), до -2.32 ... -6 ‰ во вторичных доломитах ниже этой границы. Положительное смещение величины $\delta^{18}\text{O}$ фиксируется на этой же границе. Величина $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$, составляющая в известняках 24.54–25.77 ‰, возрастает до значений 27.59–27.98 ‰ во вторичных доломитах ниже несогласия. Можно отметить, что подобное распределение значений $\times^{13}\text{C}$ характерно для разрезов с субэвральными несогласиями первого типа [13].

Наиболее наглядно отличие пород выделенных зон можно наблюдать на стандартной диаграмме изотопного состава (рис. 6). Породы различных зон достаточно четко обособляются по изотопным характеристикам, группируя три кластера: 1 — неизменных пород; 2 — пород зоны гипергенных и инфильтрационных преобразований и 3 — залегающих ниже этой зоны вторичных доломитов.

Изотопный состав неизменных пород известняковых пачек разрезов, куда вошли пробы известняков, залегающих выше зоны измененных пород из разреза скважины 3, в котором интервалы изменений отсутствуют, в целом соответствует изотопному составу для палеозойских морских карбонатных пород ($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ — 0.39–3.67 ‰; $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ — 24.33–25.82 ‰). Хотя относительно легкий изотопный состав кислорода может свидетельствовать о несколько опресненном составе вод бассейна и теплом влажном климате во время седиментации осадка.

Облегченный состав изотопов углерода доломитовой пачки ($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ -4.6 ... -6.3 ‰) подтверждает учас-

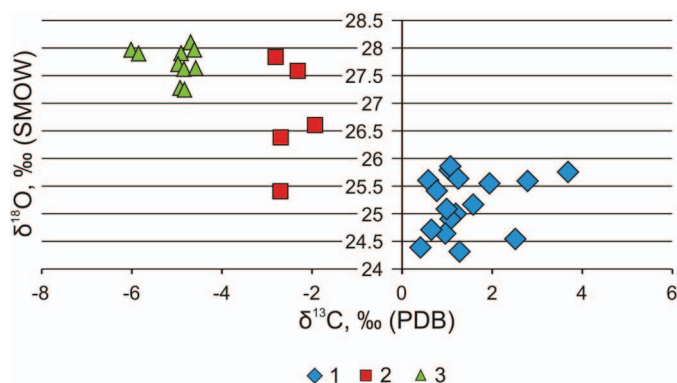


Рис. 7. Диаграмма изотопного состава углерода и кислорода в породах зоны несогласия: 1 — неизменные породы; 2 — породы с признаками инфильтрационных преобразований, карста и глинизации; 3 — инфильтрационные вторичные доломиты

Fig. 7. Diagram of isotope composition of carbon and oxygen in the rocks of the unconformable zone: 1 — unaltered rocks; 2 — rocks with signs of infiltration transformation, karst and argillization; 3 — infiltration secondary dolomites

тие в доломитизации пресных вод, однако величины $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ демонстрируют довольно высокие значения: 27.26–28.12 ‰. Объяснением этому, вероятно, является механизм пресноводной инфильтрационной доломитизации пород. Как было отмечено выше, в пресноводных инфильтрационных системах преобладают процессы активного образования карста, доломитовой муки и «пассивной» доломитизации, увеличивающих долю доломита в результате растворения и выноса кальцита [6].

Известно также, что экзогенное выщелачивание, рассматриваемое как многократное повторение актов растворения-осаждения карбонатного вещества, приводит к существенному облегчению углерода новообразованных карбонатов по сравнению с субстратом [8].

Участие инфильтрационных вод в процессе вторичной доломитизации подтверждается также крайне низкими содержаниями стронция во вторичных доломитах (80–100 г/т) по сравнению с неизменными или менее измененными известняками (300–600 г/т) [11].

Более тяжелый изотопный состав кислорода вторичных доломитов по сравнению с породами известняковых пачек обусловлен, вероятно, их первичным известково-доломитовым составом и повышенной соленостью бассейна.

Породы с признаками гипергенных и инфильтрационных преобразований также образуют на диаграмме особый кластер, группирующийся между кластерами известняков, не затронутых инфильтрационными процессами, и испытавшими их влияние вторичными доломитами. Значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб.}}$ в этой группе менее изменчивы и колеблются в пределах –1.95 ... –2.81 ‰, величина $\delta^{18}\text{O}$ меняется от 25.41 до 27.85 ‰. Расположение кластеров на диаграмме демонстрирует определенный тренд изотопного фракционирования, направленного на облегчение изотопного состава углерода в процессе инфильтрационного эпигенеза.

Выводы

Таким образом, проведенные геохимические исследования пород предполагаемых пограничных нижнедевонских–верхнедевонских интервалов разрезов

скважин 2 и 3, а также интервала верхнедевонского разреза скажины 1 позволяют говорить о наличии определенной геохимической зональности. Сверху вниз выделяются: а) зона морских слабоизмененных известняков (отмечена в скв. 2); б) зона проявления процессов гидролиза и инфильтрации в глинизированных доломитах с признаками палеокарста, в той или иной мере совпадающая с в) — зоной вторичных доломитов.

Установленная зональность является характерным проявлением процессов регрессивного инфильтрационного эпигенеза, связанных с выводом толщ на поверхность с последующим погружением. Она предполагает наличие субаэрального несогласия между зонами а и б, за поверхность несогласия может быть принята кровля глинизированных вторичных доломитов.

Литература

1. Анализ взаимосвязи минерального состава и палеоклиматических сигналов в осадках Охотского моря / Н. А. Пальчик, Э. П. Солотчина, Е. Л. Гольдберг, С. А. Горбаренко // Теория, история, философия и практика минералогии. Сыктывкар, 2006. С. 265–267.
2. Богатырев Б. А., Жуков В. В. Геохимические и физико-химические условия образования и закономерности распространения минералов семейства каолинита // Глины, глинистые минералы и слоистые материалы: Материалы I Российского рабочего совещания, посвященного 90-летию со дня рождения Б. Б. Звягина. М.: ИГЕМРАН, 2011. С. 73–74.
3. Иноземцев С. А., Таргульян В. О. Верхнепермские палеопочвы: свойства, процессы, условия формирования. М.: ГЕОС, 2009. 188 с.
4. Лебедев Б. А. Геохимия эпигенетических процессов в осадочных бассейнах. Л.: Недра, 1992. 239 с.
5. Малышев Н. А. Тектоника, эволюция и нефтегазоносность осадочных бассейнов Европейского Севера России. Екатеринбург, 2002. 269 с.
6. Махнач А. А. Стадиальный анализ литогенеза. Минск: БГУ, 2000. 255 с.
7. Региональные несогласия и хроностратиграфия палеозойских отложений Печорского бассейна / Е. О. Малышева и др. // Геология горючих ископаемых Европейского Севера России: Тр. Ин-та геологии КНЦ УрО РАН. Вып. 92. Сыктывкар, 1998. С. 16–34.
8. Силаев В. А., Хазов А. Ф. Изотопное диспропорционирование карбонатного углерода в процессах гипергенно-экзогенной перегруппировки вещества земной коры. Сыктывкар: Геопринт, 2003. 41 с.
9. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Основы литохимии. СПб.: Наука, 2000. 479 с.
10. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Геохимические индикаторы литогенеза. Литологическая геохимия. Сыктывкар: Геопринт, 2011. 742 с.
11. Юдович Я. Э., Майдль Т. В., Иванова Т. И. Геохимия стронция в карбонатных отложениях: (В связи с проблемой геохимической диагностики рифов). Л.: Наука, 1980. 152 с.
12. Bethke C. M., Altaner S. P. Layer-by-layer mechanism of smectite illitisation and application to a new rare law // Clays and Clay Minerals, 1986, v. 34, p. 136–145.
13. Wagner P. D., Tasker D. R., Wahlman G. P. Reservoir Degradation and Compartmentation below Subaerial Unconformities / Unconformities and Porosity in Carbonate Strata. AAPG Memoir 63, 1995. P. 177–195.

References

1. *Analiz vzaimosvyazi mineralnogo sostava i paleoklimaticheskikh signalov v osadkah Okhotskogo moray* (Analysis of relations between mineral composition and paleoclimate signals in sediments of Okhotskoe more). N. A. Palchik, E. P. Solotchina, E. L. Goldberg, S. A. Gorbarenko. *Teoriya, istoriya, filosofiya i praktika mineralogii* (Theory, history and practices of mineralogy). Syktyvkar, 2006, pp. 265–267.
2. Bogatyrev B. A., Zhukov V. V. *Geologicheskie i fiziko-himicheskie usloviya obrazovaniya i zakonmernosti rasprostraneniya mineralov semeistva kaolinita* (Geological and physical-chemical conditions of formation and rules of distribution of kaolinite minerals). *Gliny, glinistye mineraly i sloistye materialy* (Clays, clay minerals and layered materials): Proceedings of 1st conference dedicated to 90th Anniversary of Zvyagin. Moscow: IGERAN, 2011, pp. 73–74.
3. Inozemtsev S. A., Targulyan V. O. *Verhnepermские paleopochvy: svoystva, protsessy, usloviya formirovaniya* (Upper Permian paleosoils: features, processes, formation conditions). Moscow: GEOS, 2009, 188 pp.
4. Lebedev B. A. *Geohimiya epigeneticheskikh protsessov v osadochnykh basseynakh* (Geochemistry of epigenetic processes in sedimentary basins). Leningrad: Nedra, 1992, 239 pp.
5. Malyshev N. A. *Tektonika, evolyutsiya i neftegazonosnost osadochnykh basseynov Evropeiskogo Severa Rossii* (Tectonics, evolution and oil and gas content of sedimentary basins of European North of Russia). Ekaterinburg, 2002, 269 pp.
6. Mahnach A. A. *Stadialnyi analiz litogeneza* (Stadial analysis of lithogenesis). Minsk: BGU, 2000, 255 pp.
7. *Regionalnye nesoglasiya i hronostratigrafiya paleozoiskikh otlozhenii Pechorskogo basseina*. E. O. Malysheva et al. *Geologiya goryuchih iskopaemykh Evropeiskogo Severa Rossii* (Geology of combustible reserves of European North of Russia): Proceedings of Institute of geology, Komi SC UB RAS, 92, Syktyvkar, 1998, pp. 16–34.
8. Silaev V. A., Hazov A. F. *Izotopnoe disproportsonirovanie karbonatnogo ugleroda v protsessah gipergenno-ekzogennoi peregrupirovki veshchestva zemnoi kory* (Isotope disproportioning of carbonate carbon in hypergene-exogene regrouping of Earth crust matter). Syktyvkar: Geoprint, 2003, 41 pp.
9. Yudovich Ya. E., Ketris M. P. *Osnovy litohimii* (Basics of lithochemistry). St. Petersburg: Nauka, 2000, 479 pp.
10. Yudovich Ya. E., Ketris M. P. *Geohimicheskie indikatory litogeneza. Litologicheskaya geohimiya* (Geochemical indices of lithogenesis. Lithological geochemistry). Syktyvkar: Geoprint, 2011, 742 pp.
11. Yudovich Ya. E., Maidl T. V., Ivanova T. I. *Geohimiya strontsiya v karbonatnykh otlozheniyah: (V svyazi s problemoi geohimicheskoi diagnostiki rifov)* (Geochemistry of strontium in carbonate sediments: due to problem of geochemical diagnostics of reefs). Leningrad: Nauka, 1980, 152 pp.
12. Bethke C. M., Altaner S. P. Layer-by-layer mechanism of smectite illitisation and application to a new rare law. *Clays and Clay Minerals*, 1986, V. 34, pp. 136–145.
13. Wagner P. D., Tasker D. R., Wahlman G. P. Reservoir Degradation and Compartmentation below Subaerial Unconformities. *Unconformities and Porosity in Carbonate Strata. AAPG Memoir 63*, 1995, pp. 177–195.



НОВЫЕ ДАННЫЕ ОБ ИЗОТОПНОМ СОСТАВЕ УГЛЕРОДА И КИСЛОРОДА РАКОВИН ЮРСКИХ АММОНИТОВ (КОСТРОМСКОЕ ПОВОЛЖЬЕ)

О. С. Ветошкина

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

vetoshkina@geo.komisc.ru

Рассматриваются причины, оказывающие влияние на результаты определения изотопного состава кислорода и углерода карбонатных раковин аммонитов, с учетом того, что они оставались открытыми для постседиментационных процессов. Объектом изучения стали раковины родов *Ringsteadia*, *Eurasenia*, *Perisphinctes*, *Dichotomoceras*, *Cardioceras* из отложений, вскрывающихся на правом берегу р. Унжи, у г. Макарьева (Костромская обл.). Наиболее вероятная причина отличия значений $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ и $\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}}$ раковин аммонитов от одновозрастных ростров белемнитов, кроме минеральной принадлежности (кальцит, арагонит), связана с присутствием в составе даже «чистых» раковин кальцита аутигенного происхождения. Показатель изотопного состава карбонатов, как правило, определяется не только характером и происхождением веществ, послуживших их источником, но также фракционированием изотопов в различных процессах при их формировании. Не исключено, что многоступенчатая сульфатредукция представляет собой процесс, который может производить изменение изотопных показателей карбоната раковин.

Ключевые слова: аммониты, кальцит, изотопный состав, сульфатредукция.

NEW DATA ON ISOTOPE COMPOSITION OF CARBON AND OXYGEN OF JURASSIC AMMONITE SHELLS (KOSTROMA VOLGA REGION)

O. S. Vetoshkina

Institute of Geology, Komi SC UB RAS, Syktyvkar

We have studied conditions influencing the results of the isotopic composition analysis of oxygen and carbon of carbonate skeletons of fossil ammonites, taking into account that they had been open for post-sedimentation processes. The object of study was shells of *Ringsteadia*, *Eurasenia*, *Perisphinctes*, *Dichotomoceras*, *Cardioceras* ammonites from outcrops on the right bank of the Unzhi River, near the city of Makaryev of Kostroma Region. The most probable reason for the difference in $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ values of ammonite shells from coeval belemnites, except for mineral affinity (calcite, aragonite), was the presence of «pure» authigenic calcite shells. The indicator of the isotopic composition of carbonates was determined not only by the nature and origin of source substances, but also by the fractionation of the isotopes in various processes during their formation. We supposed that the multistage sulfate reduction could have changed isotopic characteristics of the carbonate of the shells.

Keywords: ammonites, calcite, isotope composition, sulfate reduction.

Введение

Реконструкции, основанные на вариациях изотопов кислорода и углерода в биогенном карбонате, привлекают устойчивое внимание исследователей с середины прошлого столетия [11]. Эти показатели крайне важны для характеристики палеоклимата, палеогеографии Земли. Измерение соотношения стабильных изотопов кислорода в биогенном карбонате, например, позволяет говорить о количественных показателях тепла. Но большинство этих работ для юрского и мелового периодов проведены по рострам белемнитов [7, 13]. При интерпретации результатов изотопных исследований карбонатных палеонтологических объектов необходимо учитывать образ жизни и условия обитания организмов, минеральный состав скелета, а также особенности процессов их захоронения и консервации в осадке. Фоссилизация по-разному влияла на ископаемый материал. Раковины аммонитов, в отличие от белемнитов, оставались более открытыми для постседиментационных процессов, нередко приводивших к изменению их химического, минерального и изотопного составов.

Цель работы — рассмотреть причины, оказывающие влияние на результаты определения изотопного состава кислорода и углерода карбонатных раковин аммонитов и возможность их использования в изотопных исследованиях, которые оказываются полезными в стратиграфии и стали важным инстру-

ментом для палеоэкологических, палеоклиматических (геотермометрия) и палеогеографических реконструкций.

Методы и подходы

Объектом изучения стали раковины аммонитов родов *Ringsteadia*, *Eurasenia*, *Perisphinctes*, *Dichotomoceras*, *Cardioceras* из отложений, вскрывающихся на правом берегу р. Унжи, у г. Макарьева (Костромская обл.). Здесь на дневную поверхность выходят отложения средней и верхней юры, от нижнего келловоя до нижнего кимериджа включительно [12]. Толща, представленная серыми известковыми глинами и битуминозными сланцами, включающая горизонт, высокообогащенный ОВ, детально охарактеризована нами в ранее опубликованной работе [1].

Один фрагмент стенки раковины аммонитов перетирался для проведения рентгеноструктурного и химического анализов. Другой фрагмент использовался для изучения внутреннего строения на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 3 LMN. Образцы, предназначенные для наблюдения в СЭМ, предварительно готовились. Отобранные фрагменты стенок раковин погружались в эпоксидную смолу, затем шлифовывались и отполировывались. Далее шлифовка напылялась в вакуумном напылителе углеродной пленкой. Образцы помещались в СЭМ и рассматривались разные участки стенки раковин.

Измерение содержания химических элементов выполнено электронным микрозондовым анализом и РФА. Минеральная принадлежность ископаемых остатков определялась рентгеновским дифракционным анализом (дифрактометр Shimadzu XRD-6000 Cu-анод, ток — 30 mA, напряжение — 30 kV, фильтр Ni, шаг сканирования 2θ — 0.05, скорость съемки — 1 гр./мин). Определение отношения изотопов кислорода и углерода органических карбонатов основано на выделении CO_2 из образца при взаимодействии с 100%-й фосфорной кислотой с использованием масс-спектрометра DELTA V Advantage (ThermoFinnigan, Bremen, Germany) и устройства пробоподготовки GasBench II в непрерывном потоке гелия (continuous-flow isotope ratio mass spectrometry (CF-IRMS). Величины $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ представлены относительно международного стандарта V-PDB. Воспроизводимость величин $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ не хуже ± 0.2 ‰. Все исследования выполнены на базе ЦКП «Геонаука» ИГ Коми НЦ УрО РАН. Полученные результаты исследований приведены в таблице.

Результаты и обсуждения

По данным рентгеноструктурного анализа, все остатки раковин аммонитов имеют преимущественно арагонитовый состав. Результаты химических анализов выявили, что раковины родов *Perisphinctes* и *Dichotomoceras* из слоя битуминозных глин (оксфордский ярус) практически не содержат примеси Fe и Mn (таблица), а значит, характеризуются хорошей сохранностью.

Микроскопические исследования также показали, что остатки аммонитов сохранили первичное строение и не претерпели значительных постседиментационных изменений. На СЭМ-изображении поперечного среза стенок раковин наблюдается слоистая структура (рис. 1).

Видны тонкие пластинки перламутрового вещества. Существенная пористость стенок также отражает хорошо сохранившийся ископаемый материал. Тем не менее обращает на себя внимание, что даже эти «чистые» раковины включают вторичный кальцит, который заполняет пустоты или залечивает трещины (рис. 2).

Данные химического анализа (таблица) других раковин родов *Cardioceras*, *Ringsteadia*, *Eurasenia*, отобранных из слоев, залегающих ниже битуминозных глин, свидетельствуют о присутствии относительно высокого содержания Fe в составе основного вещества. На их СЭМ-изображении наблюдаются впадины, сформированные в результате растворения карбоната. В этих образцах присутствуют пирит, барит, аутигенные силикатные (рис. 3, а) и фосфатные образования (рис. 3, б).

Высокое содержание Fe в раковинах аммонитов связано с присутствием пирита, как неоднократно ука-

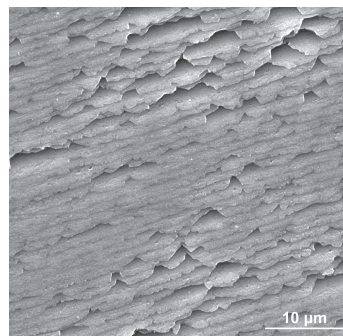


Рис. 1. Фрагмент стенки раковины аммонита *Perisphinctes* хорошей сохранности. Слоистое строение. СЭМ

Pic. 1. The fragment of the shell wall of the Ammonite *Perisphinctes* good state of preservation. Layered structure. SEM

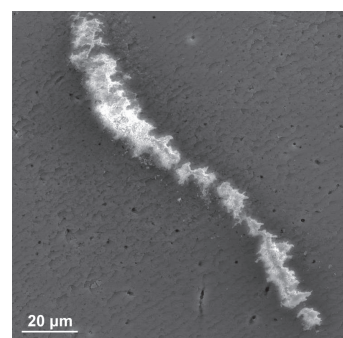


Рис. 2. Новообразованный кальцит, заполняющий трещины в стенке раковины аммонита. СЭМ. Режим упругоотраженных электронов

Pic. 2. Newly formed calcite that fills cracks in the wall of the Ammonite shell. SEM. Mode of elastically reflected electrons

зывали ранее [3, 4]. Пирит чаще всего заполняет пустоты (рис. 4).

Он представлен единичными зернами размером до 8 мкм и агрегатами, среди которых существенную роль играют фрамбоиды (рис. 5, а). Фрамбоидные формы представляют собой неплотные шаровидные скопления мельчайших кристаллов пирита размером не более 2 мкм (рис. 5, б), приблизительно равные по форме и размеру в пределах одного фрамбоида. Диаметр отдельных фрамбоидов колеблется от менее 6 до 10 мкм. Иногда отмечаются окисленные формы пирита, сложенные гидроксидами железа.

Диапазон величин $\delta^{18}\text{O}$ карбонатного вещества (арагонита) остатков раковин составляет $-2.2 \div 1.8$ ‰ (см. таблицу). Значения $\delta^{13}\text{C}$ в них варьируют от 2.6 до 4.4 ‰. Данные изотопного анализа почти всех остатков раковин аммонитов показали относительно высокие величины $\delta^{13}\text{C}$ и низкие $\delta^{18}\text{O}$ (что соответствует

Изотопный и химический состав раковин аммонитов

Isotope and chemical composition of ammonite shells

№ п/п	Обозначение образца Sample	Название раковины Shell name	Fe_2O_3 , %	MnO , %	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	Основная минеральная фаза Main mineral phase
1	М-1-1-09	<i>Perisphinctes</i>	0.0	0.0	4.4	-2.2	арагонит / aragonite
2	М-2-4-09	<i>Perisphinctes</i>	0.0	0.0	3.6	-0.65	арагонит / aragonite
3	М-2-5-09	<i>Dichotomoceras</i>	0,0	0.0	3.8	-1.05	арагонит / aragonite
4	М-16-12-1-09	<i>Cardioceras</i>	0.34	0.0	3.6	1.8	арагонит / aragonite
5	М-16-3-1-09	<i>Ringsteadia</i>	0.30	0.0	3.3	-2.1	арагонит / aragonite
6	М-16-20-2-09	<i>Eurasenia</i>	0.29	0.0	2.6	-1,5	арагонит / aragonite

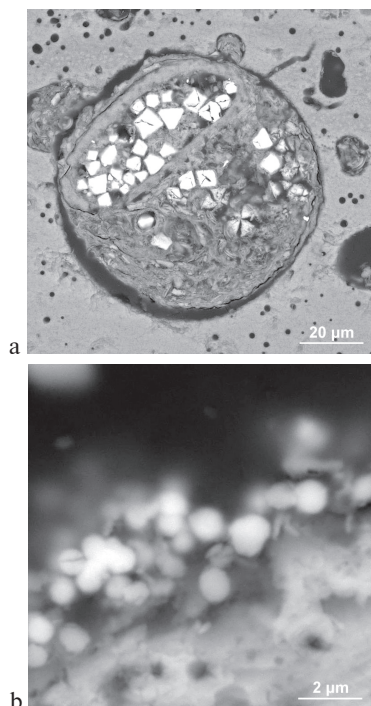


Рис. 3. Аутигенные минеральные образования в раковине аммонита: а — силикатные, б — фосфатные. СЭМ

Pic. 3. Autigenic mineral formations in the Ammonite shell: a — silicate, b — phosphate. SEM

довольно высоким расчетным температурам) по сравнению с одновозрастными белемнитами [1]. Явным исключением является единственная раковина, имеющая сравнительно высокую величину $\delta^{18}\text{O}$ (1.8 ‰).

Наиболее вероятной причиной отличия значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ раковин аммонитов от белемнитов, кроме минеральной принадлежности (кальцит, арагонит), является присутствие в составе раковин кальцита аутигенного (постседиментационного) происхождения.

Разложение органического вещества в обстановках восстановления, как правило, является причиной понижения величин не только $\delta^{13}\text{C}$, но и $\delta^{18}\text{O}$ [2]. Как было показано ранее [1], биогенные карбонаты из отложений, обогащенных $\text{C}_{\text{орг}}$, могут в итоге характеризоваться низкими величинами $\delta^{13}\text{C}$, и $\delta^{18}\text{O}$ благодаря разложению ОВ при восстановительных условиях. Так, карбонаты из битуминозных сланцев в этом же разрезе характеризуются наиболее низкой величиной $\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}}$ –5.1 ‰. Таким образом, прослеживается связь между отрицательными экскурсами изотопного состава углерода и кислорода и накоплением битуминозных сланцев, обогащенных органическим веществом. Ранее при интерпретации подобных результатов изотопных определений углерода и кислорода в карбонатах даже предполагали метеорную природу раствора, из которого они сформировались, поскольку в морских осадках может происходить смешивание морских и метеорных вод [9]. Кроме того, источником относительно легкого кислорода могли быть ионы сульфата. Величина $\delta^{18}\text{O}$ в морских сульфатных ионах постоянна и составляет примерно +9.7 ‰ [8].

В природных условиях, как правило, показатель изотопного состава аутигенного карбоната есть суммарный результат разных процессов. Изотопный состав карбонатов определяется не только характером и происхождением веществ, послуживших их источни-

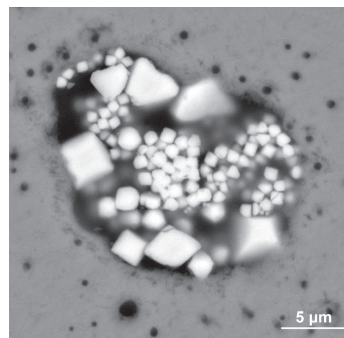


Рис. 4. Пирит в раковине аммонита. Скопления пирита, заполняющего пустоты. СЭМ

Pic. 4. Pyrite in the ammonite shell. Clusters of pyrite filling the void. SEM

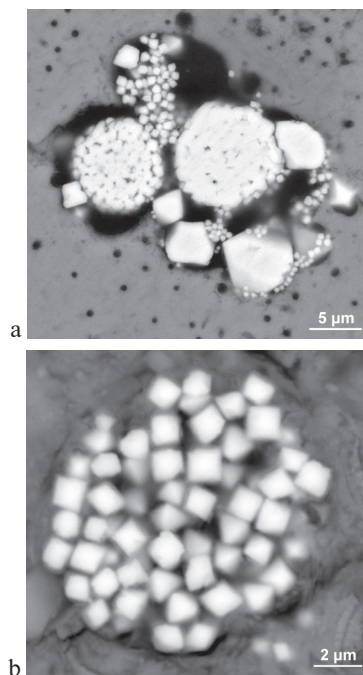


Рис. 5. Фрамбониды пирита в стенке раковины аммонита: а — общий вид скоплений фрамбонидов, б — неплотно упакованные микрокристаллы в фрамбоидах. СЭМ

Pic. 5. Framboidal pyrite in the wall of the shell of the Ammonite. a — general view of the clusters of framboids, b — not tightly packed microcrystals in framboids. SEM

ком, но и фракционированием изотопов в различных процессах при их формировании [6].

Похоже, что аутигенное образование пирита, в том числе и фрамбонидного, в наших образцах происходило в местах разложения органики. Известно, что пирит является продуктом различных реакций, включая бактериальное восстановление сульфата [5, 10, 14]. Процесс восстановления сульфатных ионов до сероводорода под воздействием сульфатредуцирующих бактерий (сульфатредукция) в отсутствие кислорода и в присутствии органических веществ идет по схеме: $2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{C} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{HS}^- + \text{CO}_2\uparrow + 3\text{HCO}_3^-$ и сопровождается подщелачиванием поровых растворов [10]. Органическое вещество, расходуемое при этом, превращается в окисленные органические соединения, свободную CO_2 и карбонаты. При развитом процессе сульфатредукции в поровых водах, пропитывающих осадок, могут присутствовать также последовательно сформированные сульфиты, полиитионаты, тиосуль-



фаты, свободный сероводород. Ллойд [8] показал, что в процессе сульфатредукции происходит преимущественное (на 4.5 % больше) поглощение ^{16}O сульфатредуцирующими бактериями.

Необходимо более детальное экспериментальное исследование, но предположительное объяснение дополнительного изменения изотопного состава кислорода и углерода карбоната в раковинах — формирование новообразованного карбоната при многоступенчатой сульфатредукции. Не исключено, что данное явление представляет собой процесс, который также может производить изменение изотопных показателей карбонатов, например повышать изотопные показатели углерода (за счет удаления легкого изотопа с CO_2) и понижать изотопные показатели кислорода (за счет многоэтапности процесса сульфатредукции).

Выводы

Процесс фоссилизации происходит под влиянием многочисленных факторов, ответственных за изменения $\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}}$ и $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ раковин. Необходимо учитывать, что раковины аммонитов по захоронению в донном осадке оставались открытыми для постседиментационных процессов. Даже при отсутствии Fe и Mn (критерий сохранности) наблюдается присутствие новообразованного карбоната. Изученные раковины аммонитов характеризуются относительно низкими значениями $\delta^{18}\text{O}$, что иногда отражает, в числе прочих, влияние эффекта фракционирования при формировании вторичных карбонатов в процессе многоступенчатой бактериальной сульфатредукции.

Автор выражает благодарность В. В. Митте за определение ископаемых, а С. В. Лыжову и Л. А. Сельковой — за помощь в экспедиционных работах.

Литература

1. Ветoshкина О. С., Лыжов С. В. Реконструкция палеофаций в оксфорде по изотопным данным (на примере обнажения Макарьев-Южный) // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2014. № 9. С. 29–33.
2. Галимов Э. М. Природа биологического фракционирования изотопов углерода. М.: Наука, 1981.
3. Каткова В. И., Лыжов С. В., Филиппов В. Н. Состав и структура ископаемых аммонитов (*Cadoceras elatmae*) // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2008. № 10. С. 6–8.
4. Каткова В. И., Голубева И. И., Бондаренко Е. В. Аллотигенная и аутигенная минерализация в юрских аммонитах // Юшкинские чтения: Матер-лы минерал. семинара с междунар. участием. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2014. С. 202.
5. Кизильштейн Л. Я. Как возникают окаменелости // Химия и жизнь. 2003. № 3. С. 30–35.
6. Силаев В. И., Хазов А. Ф. Изотопное диспропорционирование карбонатного углерода в процессах гипергенно-экзогенной перегруппировки вещества земной коры. Сыктывкар: Геопринт, 2003. 41 с.
7. Тейс Р. В., Найдин Д. П., Сакс В. Н. Определение позднеюрских и раннемеловых палеотемператур по изотопному составу кислорода в рострах белемнитов // Мезозойские морские фауны Севера и Дальнего Востока СССР и их стратиграфическое значение / Под ред. В. Н. Сакса. М.: Наука, 1968. С. 51–71.
8. Фор Г. Основы изотопной геологии. М.: Мир, 1989. 590 с.
9. Хёфс Р. Геохимия стабильных изотопов. М.: Мир, 1986.
10. Berner R. A. Sulphate reduction, organic matter decomposition and pyrite formation. Phil. Trans. R. Soc. London, 1985. A315:25–3
11. Bowen R. Palaeotemperature analysis of Belemnoida and Jurassic palaeoclimatology // J. Geol., 1961, v. 69, p. 309–320.
12. Hantzpergue P., Baudin F., Mitta V., Olfieriev A., Zakharov V. Le Jurassique supérieur du bassin de la Volga: biostratigraphie des faunes d'ammonites et corrélations avec les zonations standards européennes // C. R. Acad. Sci., 326, 1998. P. 633–640.
13. Podlaha O. G., Mutterlose J., Veizer J. Preservation of ^{18}O and ^{13}C in belemnite rostra from the Jurassic, Cretaceous successions // Amer. J. Sci., 1998, v. 298, p. 324–347.
14. Raiswell R. Pyrite texture, isotopic composition and the availability of iron. Am. J. Sci., 1982. 282:1244–1263.

References

1. Vetoshkina O. S., Liyurov S. V. *Rekonstrukciya paleofacii v oksforde po izotopnim dannim na primere obnageniya Makar'ev-yujnii* (Reconstruction of paleofaces in Oxford by isotopic data (for example, Makar-South outcrop). Vestnik of Institute of geology Komi SC UB RAS, 2014, No. 9, pp. 29–33
2. Galimov E. M. *Priroda biologicheskogo frakcionirovaniya izotopov ugleroda* (Nature of biological fractionation of carbon isotopes). Moscow: Nauka, 1981.
3. Katkova V. I., Liyurov S. V., Filippov V. N. *Sostav i struktura iskopaemih ammonitov (Cadoceras elatmae)* (The composition and structure of fossil Ammonites (*Cadoceras elatmae*)). Vestnik of Institute of geology Komi SC UB RAS, 2008, No. 10, pp. 6–8
4. Katkova V. I., Golubeva I. I., Bondarenko E. V. *Allotigen-naya i autigen-naya mineralizatsiya v yurskih ammonitah* (Allogenic and autigenic mineralization in Jurassic Ammonites). Proceedings of seminar «Yushkin Readings». Syktyvkar: Institute of geology Komi SC UB RAS, 2014, pp. 202
5. Kizilshstein L. Ya. *Kak voznikayut okamenelosti* (How fossils occur). Himiya I Jizn. 2003, No. 3, pp. 30–35
6. Silaev V. I., Hazov A. F. *Izotopnoe disproporcionirovanie karbonatnogo ugleroda v processah gipergenno-ekzogennoi peregrup-pirovki veshstva zemnoi kori* (Isotopic disproportion of carbonate carbon in the processes of hypergenic-exogenous rearrangement of the earth's crust). Syktyvkar: Geoprint, 2003, 41 pp.
7. Teis R. V., Naidin D. P., Saks V. N. *Opredelenie pozdneyur-skih i rannemelovih paleotemperatur po izotopnomu sostavu kisloroda v rostrakh belemnitov. Mezozoiskie morskije fauni Severa i Dal'nego Vostoka SSSR i ih strategicheskoe znachenie* (Determination of late Jurassic and early Cretaceous paleotemperatures from the isotopic composition of oxygen in rostrakh belemnites. The Mesozoic marine fauna of the North and Far East of the USSR and their stratigraphic significance). Ed. V. N. Saks. Moscow: Nauka, 1968, pp. 51–71.
8. For G. *Osnovi izotopnoi geologii* (Fundamentals of isotope geology). Moscow: Mir, 1989, 590 pp.
9. Hefs R. *Geohimiya stabilnih izotopov* (Geochemistry of stable isotopes), 1986.
10. Berner R. A. Sulphate reduction, organic matter decomposition and pyrite formation. Phil. Trans. R. Soc. London, 1985. A315:25–3
11. Bowen R. Palaeotemperature analysis of Belemnoida and Jurassic palaeoclimatology. J. Geol., 1961, v. 69, p. 309–320.
12. Hantzpergue P., Baudin F., Mitta V., Olfieriev A., Zakharov V. Le Jurassique supérieur du bassin de la Volga: biostratigraphie des faunes d'ammonites et corrélations avec les zonations standards européennes. C. R. Acad. Sci., 326, 1998, pp. 633–640.
13. Podlaha O. G., Mutterlose J., Veizer J. Preservation of ^{18}O and ^{13}C in belemnite rostra from the Jurassic, Cretaceous successions. Amer. J. Sci., 1998, v. 298, pp. 324–347.
14. Raiswell R. Pyrite texture, isotopic composition and the availability of iron. Am. J. Sci., 1982, 282:1244–1263.



ТРИ ТЕЗИСА В ПРОДОЛЖЕНИЕ ДИСКУССИИ: КАКУЮ СИСТЕМУ МИНЕРАЛОГИИ МЫ СТРОИМ?

Ю. Л. Войтеховский

Геологический институт ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты
woyt@geoksc.apatity.ru

В статье продолжено обсуждение фундаментальных концепций минералогии: минерального индивида, минерального вида, системы минералогии. Чтобы сохранить методологическое единство этой науки, следует принять, что минеральный индивид должен быть упорядочен. Но порядок может быть разным: транслируемым, локальным, строгим, нестрогим, квазипорядком, фрактальным и пр. Определение минеральных видов целесообразно пересмотреть в сторону их синтеза в непрерывные минеральные серии, границы которых в заданных Р-Т-Х-условиях определены лишь природой вещества. Для представления системы минералогии следует осознанно использовать отличные от классификаций логические конструкции: пространства толерантности, структуры и др.

Ключевые слова: минеральный индивид, минеральный вид, система минералогии.

THREE POINTS TO CONTINUE THE DISCUSSION: WHAT SYSTEM OF MINERALOGY DO WE BUILD?

Yu. L. Voytekhsy

Geological Institute KSC RAS, Apatity

Summary. The article continues the discussion on the fundamental concepts of mineralogy: mineral individual, mineral species, system of mineralogy. To maintain the methodological unity of this science, it should be accepted that the mineral individual must be ordered. The order may be different: translated, local, strict, weak, quasiorder, fractal... The definition of mineral species should be reviewed towards their synthesis in continuous mineral series, the boundaries of which in the given P-T-X conditions are determined only by the nature of the substance. To represent the system of mineralogy, it is necessary to consciously use logical constructions other than classifications: tolerance spaces, structures, etc.

Keywords: mineral individual, mineral species, system of mineralogy.

Введение

Несколько поводов побуждают вернуться к обозначенной теме [2] хотя бы в тезисной форме. Три конференции этого года — «Ферсмановская научная сессия» (Апатиты, ГИ КНЦ РАН, 2–3.04.2018) [6], «Роль технологической минералогии в рациональном недропользовании» (Москва, ВИМС, 15–16.05.2018) [10] и «Юшкинские чтения: современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии» (Сыктывкар, ИГ Коми НЦ УрО РАН, 22–24.05.2018) [12] — насыщенные интересными докладами по специальным темам, в ходе дискуссий показали падение интереса к главным методологическим вопросам нашей науки: что есть минеральный индивид, минеральный вид, система минералогии в целом. Разрыв традиции тем более странен, что случился на фоне экспансии минералогии во все пограничные и наноразмерные области. Минералогические исследования становятся всё более физическими. При этом определения минерального индивида и минерального вида размываются, становятся всё более неопределёнными. Вопрос о минеральных индивидах недавно был поднят в статьях [3, 9]. К нему следует добавить вопрос о системе минералогии в целом. Выход в свет монографии [5] красноречиво свидетельствует о продолжающихся стихийных поисках иных логических конструкций, нежели классификации, для представления системы минералогии. Скорее всего, в будущем они потребуют пересмотра определения минеральных видов в сторону их объединения в непрерывные минеральные серии, границы которых в заданных Р-Т-Х-условиях определены лишь природой вещества.

О минеральном индивиде

Проблема определения минерального индивида, доселе известного как кристалл или зерно, в обоих случаях обладающего диагностируемой кристаллической

структурой и стабильной формой, связана с размыванием обеих характеристик: и структуры (квазикристаллы — бесконечные нетранслируемые структуры, стабильные фуллерены — конечные полиэдрические молекулярные структуры с высокими, в том числе икосаэдрическими и другими некристаллографическими симметриями), и формы (кватароны — динамические атомные кластеры, квазистабильные фуллерены — полиэдрические молекулярные структуры с низкими симметриями, стабилизируемые допирующими атомами). В такой ситуации полезно помнить, что даже совершенный природный минерал есть неизбежно дефектная реализация (платоновой, математической) идеи кристалла — трансляционно упорядоченной системы атомов, кластеров, молекул. Чтобы сохранить методологическое единство минералогии, сегодня следует относить к минеральным индивидам — *ex necessitate, non ex voluntate* — природные объекты, в которых определён какой-либо порядок: трансляционный, локальный, строгий, нестрогий, фрактальный (масштабно-инвариантный), квазипорядок и т. д.

О минеральном виде

Минеральные виды как природные кристаллические химические соединения сегодня — не кирпичики в иерархии природы, коль скоро их составы определены весьма искусственными правилами «50 %» и «преобладания одного из химических элементов в данной структурной позиции». Формально удобные в применении, они опустили категорию минерального вида с фундаментального уровня на операциональный. Минеральные виды сегодня не того статуса, что элементарные частицы, атомы и биологические виды (впрочем, здесь ситуация не идеальна). В заданных Р-Т-Х-условиях границы между минеральными видами должны отвечать разрывам смесимости твёрдых растворов, определённым только



природой вещества. «Минеральная серия» Дж. Д. Дэна и др. и «генеральный минеральный вид» Д. П. Григорьева более естественны. Наряду с принятым сегодня (аналитическим, «хирургическим») подходом, когда на минеральные виды разрезаются даже совершенные минеральные серии, по меньшей мере нужен параллельный (синтетический) подход, объединяющий минеральные виды в максимальные связные серии, которые и следовало бы понимать как минеральные виды.

Строго говоря, сегодняшний минеральный вид не может иметь филогении, хотя такая аналогия с биологическим термином Д. П. Григорьевым проведена. Закономерно, что нет ни одной монографии с этим ключевым словом в заголовке в отличие от нескольких «онтогений». В истории планеты минеральный вид — как он определён сегодня — не эволюционирует в другой минеральный вид, приспособляясь к меняющимся условиям. Он либо есть (в поле стабильности), либо его нет (с учётом фазы квазистабильного состояния). Что касается изменчивости составов минералов при их образовании в разных физико-химических условиях единого поля стабильности, то она соответствует не филогении, а внутривидовой экологической изменчивости биологических видов. Но возникает вопрос: нельзя ли так определить категорию минерального вида, чтобы он обладал филогенией, понимаемой как качественное изменение структуры (конфигурации) в меняющихся физико-химических условиях?

О системе минералогии

Кажется парадоксальным, но по размышлению оказывается закономерным, что система тех или иных природных объектов обычно сводится авторами к классификации. Таковы система природы К. Линнея [13], система минералогии Дж. Д. Дэна и др. [4], периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева [7], система рыбообразных и рыб Л. С. Берга [1]. Есть ряд минералогических классификаций, различающихся акцентами на химической (от Берцелиуса) или структурной (после Фёдорова и Шёнфлиса) составляющих конституционной парадигмы. Но классификация не система. Как логическая процедура она делит многообразие объектов на классы с непроходимыми границами. Она лишь фундамент системы, но не сама система, которая должна связать многообразие строго определённых и разделённых в классификации сущностей в новое целое некими отношениями. Топтание на фундаменте уже не удовлетворяет исследователей. Первые стихийные догадки об иных логических возможностях — пространствах толерантности [11] и структурах с разными отношениями порядка [5, 8] — оповещают о будущих тектонических подвижках в представлениях о системе минералогии.

Заключение

Легко видеть, что одновременно допустимы различные представления о системе минералогии — в форме классификаций (их уже много), пространств толерантности и структур (их пока мало). Внимательный анализ периодической системы химических элементов показывает, что в ней классификация сочетается со структурой — строгим упорядочением химических элементов по возрастанию заряда ядра. Классификации организмов чаще всего подразумевают другую структуру — эволюционное древо, в

которой организмы тем более родственны, чем ближе находятся к общему предку. По-видимому, будущее минералогии тоже состоит в творческом согласовании различных логических (математических) конструкций, объективно выявляющих различные стороны минерального мира.

Литература

1. Берг Л. С. Система рыбообразных и рыб, ныне живущих и ископаемых. М.-Л.: АН СССР, 1955. 286 с.
2. Войтеховский Ю. Л. О системе минералогии: классификации, пространства толерантности, структуры // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2011. № 6. С. 17–19.
3. Войтеховский Ю. Л. Замечания к статье В. А. Попова «О современной парадигме минералогии как отражении законов анатомии кристаллов» // Минералогия (Миасс). 2018. № 4(2). С. 69–71.
4. Дэна Дж. Д., Дэна Э. С., Пэлач Ч. и др. Система минералогии. М.: Иностр. лит. Т. 1, 1951. 608 с.; т. 2, 1953, 773 с.
5. Кривовичев В. Г., Чарыкова М. В. Классификация минеральных систем. СПб.: СПбГУ, 2013. 196 с.
6. Материалы XV Всероссийской Ферсмановской научной сессии. Апатиты, ГИ КНЦ РАН, 2–3 апр. 2018 г. Апатиты: КНЦ РАН, 2018. 525 с.
7. Менделеев Д. И. Периодический закон. М.: АН СССР, 1958. 831 с.
8. Петров Т. Г., Краснова Н. И. R-словарь-каталог химических составов минералов. СПб.: Наука, 2010. 150 с.
9. Попов В. А. О современной парадигме минералогии как отражении законов анатомии кристаллов // Минералогия (Миасс). 2018. № 4(2). С. 62–68.
10. Роль технологической минералогии в рациональном недропользовании: Материалы всероссийского совещания (Москва, ВИМС, 15–16 мая 2018 г.) М.: ВИМС, 2018. 234 с.
11. Смирнова Н. Л. О системе минералов. Уровни // Вестник МГУ. Сер. геол. 1979. № 2. С. 59–63.
12. Юшкинские чтения—2018: современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии: Материалы IV Всероссийского семинара. (Сыктывкар, ИГ Коми НЦ УрО РАН, 22–24 мая 2018 г.) Сыктывкар: Геопринт, 2018. 278 с.
13. Linnae C. Systema naturae sive regna tria naturae systematice proposita per classes, ordines, genera, species. Leyden: T. Haak; 1735. 823 p.

References

1. Berg L. S. *Sistema ryboobraznykh i ryb, nyne zhivuschikh i iskopaemykh* (The system of fish-like and fishes, now living and fossil). Moscow-Leningrad: Rus. Acad. Sci., 1955, 286 pp.
2. Voytekhoyskiy Y. L. *O sisteme mineralogii: klassifikatsii, prostranstva tolerantnosti, struktury* (On the system of mineralogy: classifications, tolerance spaces, structures). Vestnik of Institute of geology, Komi SC UB RAS, 2011, No 6, pp. 17–19.
3. Voytekhoyskiy Y. L. *Zamechaniya k statye V. A. Popova «O sovremennoy paradigme mineralogii kak otrazhenii zakonov anatomii kristallov»* (Comments on the article by V. A. Popov «On the modern paradigm of mineralogy as a reflection of the laws of crystal anatomy»). Mineralogy (Miass), 2018, No. 4(2), pp. 69–71.
4. Dana J. D., Dana E. S., Palache Ch. *et al. Sistema mineralogii* (The system of mineralogy). Moscow: Inostr. lit., V. 1, 1951, 608 pp; V. 2, 1953, 773 pp.
5. Krivovichev V. G., Charykova M. V. *Klassifikatsiya mineralnykh sistem* (Classification of mineral systems). St-Petersburg: SPbSU, 2013, 196 pp.



6. *Materialy XV vserossiyskoy Fersmanovskoy nauchnoy sessii* (Materials of the XV all-Russian Fersman scientific session. Apatity, GI KSC RAS, April 2–3, 2018). Apatity: KSC RAS, 2018, 525 pp.
7. Mendeleev D. I. *Periodicheskiy zakon* (Periodical law). Moscow: RAS, 1958, 831 pp.
8. Petrov T. G., Krasnova N. I. *R-slovar-katalog khimicheskikh sostavov mineralov* (R-dictionary-catalogue of chemical compositions of minerals). Sankt-Petersburg: Nauka, 2010, 150 pp.
9. Popov V. A. *O sovremennoy paradigme mineralogii kak otrazhenii zakonov anatomii kristallov* (On the modern paradigm of mineralogy as a reflection of the laws of crystal anatomy). Mineralogy (Miass), 2018, No. 4(2), pp. 62–68.
10. *Materialy vserossiyskogo soveschaniya «Rol' tekhnologicheskoy mineralogii v ratsionalnom nedropolzovanii»* (Materials of the all-Russian meeting «The role of technological mineralogy in rational subsoil use»). Moscow: VIMS, May 15–16, 2018). Moscow: VIMS, 2018, 234 pp.
11. Smirnova N. L. *O sisteme mineralov. Urovni* (On the system of minerals. Levels). Vestnik MSU, Ser. Geol, 1979, No. 2, pp. 59–63.
12. *Materialy IV vserossiyskogo seminara «Yushkinskiye chteniya 2018: sovremennye problemy teoreticheskoy, eksperimental'noy i prikladnoy mineralogii»* (Materials of the IV all-Russian seminar «Yushkin memorial readings 2018: modern problems of theoretical, experimental and applied mineralogy»). Syktyvkar, IG Komi SC UD RAS, May 22–24, 2018). Syktyvkar: Geoprint, 2018, 278 pp.
13. Linnaeus C. *Systema naturae sive regna tria naturae systematice proposita per classes, ordines, genera, species*. Leyden: T. Haak; 1735, 823 p.

НАУЧНАЯ ДИСКУССИЯ



Отзыв о статье Ю. Л. Войтеховского «Три тезиса в продолжение дискуссии: какую систему минералогии мы строим?», представленной для публикации в «Вестник института геологии Коми НЦ УрО РАН»

В статье продолжается обсуждение фундаментальных вопросов минералогии, начатое автором в предыдущих публикациях.

Рецензируемая статья достаточно лаконична и одновременно академична.

Однако, утверждая неоспоримое, что минералогические исследования становятся «более физическими», автор статьи полагает, что именно этим объясняется размывание границ некоторых терминов и понятий. С таким взглядом можно было бы согласиться, если уточнить, что с «экспансией» физических методов анализа

увеличивается чувствительность физико-минеральных аналитических методов с уменьшением их локальности. Это неизменно приводит к некоторой потере «представительности» анализируемых объемов или площади. Прежние привычные определения складывались для наблюдений в диапазоне видимой (микроскопической, но не нано) области. Не вызывает возражений авторский подход к определению минерального индивида как любому виду трансляции, но представляется необходимым дополнить его наличием границы индивида или зерна как самостоятельной структурной фазы.

Остальные тезисы рецензируемой статьи не вызывают ни редакционных, ни дискуссионных замечаний. Приведенное выше имеет целью только призвать к размышлениям.

Вед. н. с. ВСЕГЕИ д. г.-м. н. Р. Л. Бродская



OSCILLATION OF BONDS IN SOLID AND LIQUID PHASES OF SUBSTANCE AND PHASE TRANSITIONS

V. N. Cheredov¹, A. M. Askhabov²

¹Syktvykar State University named after Pitirim Sorokin, Syktvykar
cyn@rambler.ru

Institute of Geology, Komi SC UB RAS, Syktvykar

We propose a new approach to describe the structure of substance suggesting an oscillatory nature of interatomic (intermolecular) bonds. This approach develops a model of thermal oscillations and significantly expands possibilities for analysis and understanding of phase transitions. We revealed a temperature dependence of dynamics of the lattice of the bonds and its change in the process of phase transitions. By example of water we obtained data for the quantitative characterization of stable bonds at various temperatures.

Keywords: *intermolecular bonds, phase transitions, crystallization, lattice structure, model of oscillating bonds.*

ОСЦИЛЛЯЦИЯ СВЯЗЕЙ В ТВЕРДОЙ И ЖИДКОЙ ФАЗАХ ВЕЩЕСТВА И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

В. Н. Чередов¹, А. М. Асхабов^{1,2}

¹СГУ им. Питирима Сорокина, Сыктывкар,

²Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Предложен новый подход к описанию структуры вещества, предполагающий осциллирующий характер межатомных (межмолекулярных) связей. Этот подход развивает модель тепловых колебаний и существенно расширяет возможности анализа и понимания фазовых переходов. Выявлена температурная зависимость динамики решетки связей и ее изменение в процессе фазовых переходов. На примере воды получены данные для количественной характеристики устойчивых связей при различных температурах.

Ключевые слова: *межмолекулярные связи, фазовые переходы, кристаллизация, структура решетки, модель осциллирующих связей.*

Introduction

The problems of the structural organization of substance attract attention of physicists, chemists and material scientists. These problems are particularly relevant because of recent intervention of science into the world of nanostructures and need to develop new ideas to describe the nanoscale substance. In recent years, original models of the organization of substance at the nanoscale have been developed to solve a wide range of problems in crystallography, mineralogy and related sciences. Such an approach proved to be especially effective to analyze a wide range of problems associated with phase transitions, nucleation and growth of crystals [1].

In this paper we suggested a model of intermolecular oscillating bonds to study the bond structure of crystalline and liquid phases of substance, the first order phase transitions. This model significantly expands our ability to analyze phase transitions, to understand the nature and structure of the condensed state of substance.

Oscillating bond model

We shall consider a homogeneous section of a solid or liquid phase in a hypothetical state, when all bonds between molecules (atoms) are stable. Let this area of the substance receives a certain small amount of heat ΔQ . Then the internal energy of the molecules increases by the same amount $\Delta E_i = \Delta Q$. It is quite natural to assume that the increase of the internal energy of molecules can lead to breaking certain intermolecular bonds.

Generally the breaking of a bond can be represented as a temporary redistribution of the electron density of the atoms, forming molecules and participating in the bond, to the state of lack of bond. For example, for hydrogen and van der Waals bonds, the breaking of bonds between molecules means a temporary change of the electron density, at which one of the molecules, participating in the bond, loses dipole properties for some time [2].

A situation may occur, when a part of the bonds between molecules in the structure of substance is in a stable state, and a part — in a broken state. If the substance is in a state with constant temperature and pressure, i. e. with the same total internal energy of the molecules, the part of the intermolecular is always in a broken state. Broken bonds are restored and transit into a stable state, and other stable bonds are broken at the same time. There is, as it were, a «flickering» of breaking bonds or oscillation of bonds within the substance. Earlier, we considered the oscillating character of interatomic bonds as a property inherent only to nanoscale clusters and impossible for the macrostate of substance [1, 2].

From the homogeneity of space it follows that the distribution of broken bonds in space and time should be homogeneous. Each intermolecular bond in the volume of substance breaks from time to time and then occurs again, i. e. oscillates.

With further increasing internal energy of the molecules, the number of broken bonds of H molecule increases and, accordingly, the number of stable bonds of F molecule decreases ($F + H = K_m$, where K_m is the coordination number of the molecule).

A specific intermolecular bond is in two states. Part of the time τ_f the bond is stable, while part of the time τ_g it is unstable or broken, while the bond flickering time $\tau_m = \tau_f + \tau_g$. In this model, all intermolecular bonds oscillate. The internal energy of substance at a specific moment of time is determined solely by the number of stable or the number of broken bonds, and the state of substance itself or its internal energy is determined by the instantaneous «snapshot» of all lattice bonds (Fig. 1). At each subsequent moment of time, the structure of the bonds of substance changes.

This model presents objects of substance, which entire volume is in the same thermodynamic state, excluding heterogeneities of both the substance and its state. In other words, if the entire object is heated (or cooled), then all

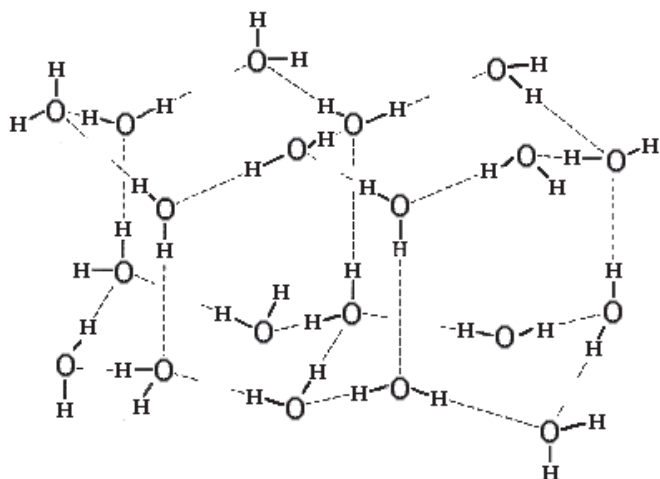


Fig. 1. Instantaneous structure of ice with a hexagonal lattice with oscillating bonds. Intramolecular, intermolecular and broken intermolecular bonds are shown by a straight line, dotted and broken by a dashed line, respectively. This figure has been taken from minor work [3]

Рис. 1. Мгновенная структура льда с гексагональной решеткой с осциллирующими связями. Внутримолекулярные, межмолекулярные и разорванные межмолекулярные связи показаны прямой, пунктирной и разорванной пунктирной линией соответственно. Данный рисунок с небольшими изменениями взят из работы [3]

parts of the object are heated (or cooled) equally. If the object moves from one phase of substance to another, then each part of it simultaneously moves from the same phase to another. This limits the objects of consideration to areas of one phase during phase transitions or to the value of thickness of the phase transition boundary (crystallization front), i. e. to nanoscale.

On the surface of a solid and liquid phase of substance, the number of broken bonds of molecules is much greater than in the volume of substance. Accordingly, the number of stable bonds of molecules in the surface layer of a substance is less than that of volume molecules. This results in the difference in the thermodynamic properties of substance on surface and in volume. In particular, the melting point of thin films is lower than in the volume of substance. Accordingly, the solid body begins to melt on its surface.

In the solid aggregate state of substance, each molecule (atom) has at least 3 stable intermolecular bonds at a given time. Three unbroken intermolecular bonds for one molecule is quite sufficient for its stable position in the structure of a solid and for the structure to maintain a stable lattice. If there are molecules with a number of stable intermolecular bonds of less than 3, a phase transition from the solid state to the liquid state can occur and vice versa. Generally the converse is not true.

In the liquid aggregate state of substance, each molecule (atom) has at least 2 stable intermolecular bonds. If there are molecules with the number of stable intermolecular bonds of less than 2, a phase transition of the liquid aggregate state of substance into the gaseous one occurs and vice versa.

Depending on how many bonds of the molecule at a given time are in the stable and how many are in the broken state, the molecule occupies a more or less excited equilibrium state (position in the structure), characterized, respectively, by a greater or smaller value of the internal energy of the molecule. At that under the influence of remain-

ing bonds of the neighboring molecules, the molecule itself slightly shifts in space. When restoring the bond, i. e. when acquiring a stable bond, the molecule again occupies its original spatial position and transits into a less excited state with less energy.

The same happens when all the other bonds of the given molecule oscillate. It should be considered that the molecules, which the selected molecules have bonds with, also oscillate around the equilibrium position during oscillation of their bonds. This gives the vibrations of a molecule a chaotic character with degrees of freedom corresponding to the degrees of freedom of thermal vibrations.

The temperature of substance affects the oscillation of bonds of molecules of the liquid and solid phases. Hence we assume that the number of oscillating bonds in the broken state in the total number of bonds is constant and determined, first of all, by temperature T and, accordingly, by internal energy of molecule E_i . The more T , the more H and the less F .

For molecules of substance at $T = 0$ K, to be released from intermolecular bonds, it is necessary to impart energy, referred to as sublimation energy E_s and equal to:

$$E_s = \frac{i}{2} k_B T_b + \Delta Q_m + \Delta Q_b = K_m \frac{E_m}{2}, \quad (1)$$

where i — number of degrees of freedom of the sublimated molecule, k_B — Boltzmann constant, T_b — boiling point, ΔQ_m — heat of fusion per one molecule, ΔQ_b — heat of vaporization per one molecule, K_m — coordination number of the molecule in the solid phase, E_m — energy of breaking of one bond at $T = 0$ K.

Formula 1 shows what energy the substance in the solid phase should gain at the absolute zero temperature, so that all molecules become free and the molecule from the solid phase transits into gaseous, that is, it becomes free from intermolecular bonds. The sublimation energy is equal to the bond energy of the molecule at zero temperature. The division by 2 on the right side of Formula 1 arises due to breaking of one bond refers directly to two molecules. According to Formula 1 we can calculate energy of breaking of one bond of a molecule.

The binding energy of molecule $E_b = FE_m = (K_m - H) E_m$ will be determined by the formula:

$$F \frac{E_m}{2} = E_b = E_s - E_i = K_m \frac{E_m}{2} - E_i \quad (2)$$

For the solid phase the internal energy of molecules is determined by the energy of their thermal vibrations (energy of formation and dynamics of defects in the crystal lattice [4] are neglected, since it is much less than the latter). To determine the energy of thermal vibrations of molecules we use the Debye model [5].

Then, the bond energy of molecules of the solid phase is determined by the following formulas:

$$F^{sp} \frac{E_m}{2} = K_m \frac{E_m}{2} - 9k_B T \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}, \quad (3)$$

where F^{sp} — amount of stable molecular bonds in the solid phase at temperature T , Θ_D — Debye temperature.

At the melting temperature $T = T_m$ Formula 3 allows calculating the number of stable bonds of the molecule in the solid phase at the melting temperature F_m^{sp} from the expression for the bond energy:

$$F_m^{sp} \frac{E_m}{2} = K_m \frac{E_m}{2} - 9k_B T_m \left(\frac{T_m}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T_m} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}, \quad (4)$$

where F_m^{sp} — number of stable bonds of the molecule in the solid phase at the melting temperature $T = T_m$.

Substituting the constants and known data into Formula 4 we obtain the number of stable bonds of the molecule in the solid phase at the melting point F_m^{sp} . At the melting point in the solid phase the molecule has F_m^{sp} stable bonds, and therefore $K_m - F_m^{sp}$ bonds are broken.

In the liquid phase at the melting point (crystallization), the heat of melting (reduced to one molecule) should be subtracted from the expression of the bond energy in Formula 4. Accordingly we obtain the number of stable bonds of the molecule in the liquid phase at the melting point F_m^{lp} :

$$F_m^{lp} \frac{E_m}{2} = K_m \frac{E_m}{2} - 9k_B T_m \left(\frac{T_m}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T_m} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} - \Delta Q_m, \quad (5)$$

where F_m^{lp} — number of stable bonds of the molecule in the liquid phase of water at the melting point T_m .

For the gaseous phase it is necessary to take into account the heat of vaporization, reduced to one molecule. To do this we substitute Formula 1 into Formula 2. We obtain the formula for the bond energy of the gaseous phase molecule at the boiling point $T = T_b$:

$$F_b^{gp} \frac{E_m}{2} = K_m \frac{E_m}{2} - \frac{i}{2} k_B T_b - \Delta Q_m - \Delta Q_b = 0, \quad (6)$$

where F_b^{gp} — number of stable bonds of the molecule in the gaseous phase at the boiling point $T = T_b$ ($F_b^{gp} = 0$).

In the liquid phase at boiling point:

$$F_b^{lp} \frac{E_m}{2} = K_m \frac{E_m}{2} - \frac{i}{2} k_B T_b - \Delta Q_m = \Delta Q_b, \quad (7)$$

where F_b^{lp} — number of stable bonds of the molecule in the liquid phase at the boiling point $T = T_b$.

In the liquid phase, for $T_m < T < T_b$ the number of stable bonds of the molecule varies in the following range $F_b^{lp} < F^{lp} < F_m^{lp}$, at that with increasing temperature the number of bonds decreases. Since thermodynamics lacks a complete model of the internal energy of liquid molecules, therefore we approximate the function of the internal energy of the liquid phase with temperature by a linear dependence, especially since in real liquids, for example, water, it is close to linear. Then for the number of stable bonds of the molecule we obtain the following formula:

$$F^{lp} = F_m^{lp} - \frac{T - T_m}{\Delta \theta_{ch}^{lp}}, \quad (8)$$

where F^{lp} — number of stable bonds of the molecule in the liquid phase at temperature $T_m < T < T_b$, $\Delta \theta_{ch}^{lp}$ — characteristic temperature difference of the liquid phase of substance equal to $(T_m + \Delta \theta_{ch}^{lp}) - T_m$.

Formula 8 introduces the value of characteristic temperature difference of the liquid phase of substance, which is determined by the following relationship:

$$\Delta \theta_{ch}^{lp} = \frac{T_b - T_m}{F_m^{lp} - F_b^{lp}}. \quad (9)$$

The characteristic temperature difference of the liquid phase of substance $\Delta \theta_{ch}^{lp}$ is the temperature difference, with the increase by which the temperature of liquid from

the temperature of melting, exactly one intermolecular bond of the molecule should break. This characteristic temperature difference is also introduced in the present work and is a unique parameter for each substance.

For convenience and clarity we introduce two indicators: fraction of stable bonds of molecules $f = F/K_m$ and fraction of broken bonds of molecules $h = H/K_m$. The coordination number corresponds to the coordination number of molecules in the corresponding phase, i. e. for molecules of the solid phase K_m , in the liquid phase K_m^{lp} (may be more and less than K_m), in the gaseous phase $K_m^{gp} = 0$. The range of change of the indices f and h is defined from 0 to 1. At that always $f + h = 1$.

The results for water are presented in the graph (Fig. 2).

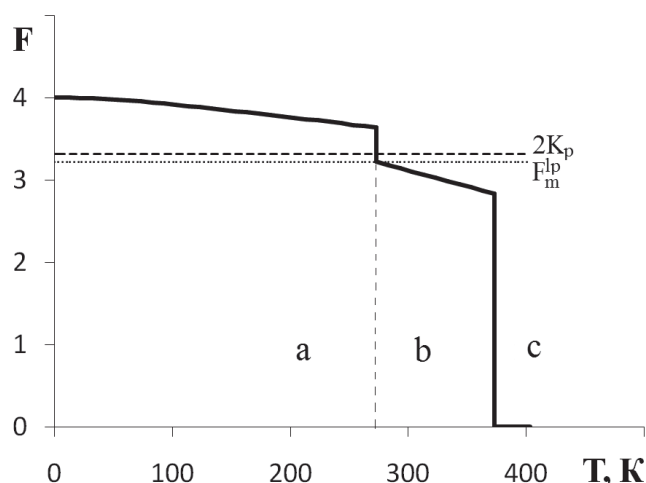


Fig. 2. Phase transitions and temperature dependence of the number of stable bonds of F molecules for H_2O molecules: a — crystals of hexagonal ice, б — water, в — pairs, where K_p is the percolation threshold of water molecules, F_m^{lp} — the number of stable molecular bonds in liquid phase of water at the melting temperature T_m

Рис. 2. Фазовые переходы и температурная зависимость количества устойчивых связей молекул F для молекул H_2O : а — в твердой фазе, б — в жидкой фазе, в — в газообразной фазе, где K_p — порог перколяции молекул воды, F_m^{lp} — количество устойчивых связей молекулы в жидкой фазе воды при температуре плавления T_m

The necessary quantitative data on water are taken from [6–8]. Calculations on formulas 4, 5, 7 give for water the following values of number of stable bonds for ice at the melting temperature $F_m^{sp} = 3.64$. At the melting temperature in ice, the molecule has 3.64 stable bonds, and therefore 0.36 bonds are broken. In the liquid phase at the melting temperature (crystallization) for water, we get $F_m^{lp} = 3.22$. In the liquid phase, at boiling point for water, value $F_b^{lp} = 2.84$ is obtained.

Conclusion

For the first time we present a model of oscillating bonds, within which a model of the structure of a crystal and liquid is constructed as a continuous oscillating network of bonds, which is homogeneous by the number of stable intermolecular bonds.

We revealed the temperature dependence of number of stable molecular bonds for the solid and liquid phases, changes during the first order phase transitions «solid-liquid» and «liquid-gas». By example of water we showed the dependence of number of stable intermolecular bonds on the temperature and phase of substance, its change during phase transitions.



References

1. Ashabov A. M. *Nanoklasternaya model obrazovaniya zhidkoi vody* (Nano-cluster model of formation of liquid water). Proceedings of Komi Science Center UB RAS, 2016, No. 1(25), pp.62–67.
2. Kaplan I. G. *Mezhmolekulyarnye vzaimodeistviya. Fizicheskaya interpretatsiya, komp'yuternye raschety i model'nye potentsial* (Intermolecular interactions. Physical interpretation, computer calculations and model potentials) Moscow: BINOM. Laboratorija znaniy, 2012, 400 pp.
3. Finkelstein A. V., Ptitsin O.B. *Fizika belka* (Physics of the protein). Moscow: KDU, 2012, 456 pp.
4. Cheredov V.N. *Statika i dinamika defektov v sinteticheskikh kristallakh flyuorita* (Statics and dynamics of defects in synthetic fluorite crystals) Saint-Petersburg: Nauka, 1993, 112 pp
5. Landau L. D., Lifshitz E. M. *Statisticheskaya fizika* (Statistical physics). Part 1. Moscow: Fizmatlit, 2010, 616 pp.
6. Enochovich A. S. *Spravochnik po fizike i tehnike* (Reference book on physics and techniques) Moscow: Prosveshenie, 1989, 224 pp
7. Zatsepina G. N. *Fizicheskie svoystva i struktura vody* (Physical properties and structure of water) Moscow: Moscow State University, 1998, 184 pp.

8. Eisenberg D., Kautzman V. *Struktura i svoystva vody* (Structure and properties of water). Moscow: Direct-Media, 2012, 284 pp.

Литература

1. Асхабов А. М. Нанокластерная модель образования жидкой воды // Известия Коми научного центра УрО РАН. 2016. № 1 (25). С. 62—67.
2. Каплан И. Г. Межмолекулярные взаимодействия. Физическая интерпретация, компьютерные расчёты и модельный потенциал. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. 400 с.
3. Финкельштейн А. В., Птицин О. Б. Физика белка. М.: КДУ, 2012. 456 с.
4. Чередов В. Н. Статика и динамика дефектов в синтетических кристаллах флюорита. СПб: Наука, 1993. 112 с.
5. Ландау Л. Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Физматлит, 2010. Ч.1. 616 с.
6. Енохович А. С. Справочник по физике и технике. М.: Просвещение, 1989. 224 с.
7. Зацепина Г. Н. Физические свойства и структура воды. М.: МГУ, 1998. 184 с.
8. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. М.: Директ-медиа, 2012. 284 с.



ЦЕОЛИТОВОЕ И ГЛИНИСТОЕ СЫРЬЕ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ БИОГЕОСОРБЕНТОВ

Т. Н. Щемелинина¹, О. Б. Котова², Е. М. Анчугова¹, Д. А. Шушков², Г. В. Игнатьев²

¹Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
tatyanakomi@mail.ru

²Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
kotova@geo.komisc.ru

Сорбенты, предлагаемые мировой индустрией для решения экологических проблем, недостаточно эффективны по многим параметрам (избирательность, устойчивость и др.). Необходим активный поиск природных материалов — доступных, дешевых, с высокой сорбционной емкостью к загрязняющим веществам. Информация о вещественном составе, структурных параметрах и сорбционных свойствах исходного минерального сырья и разработанных биогеосорбентов получена с использованием аналитических центров Института геологии и Института биологии Коми НЦ УрО РАН. На основе выявленных особенностей физико-химических свойств глинистых и цеолитовых пород и иммобилизованных на них микроорганизмов-нефтедеструкторов, входящих в состав биопрепарата «Биотрин», и экспериментального моделирования микрокосмов (минеральный сорбент — штаммы микроорганизмов) разработаны новые материалы с улучшенными параметрами, дана оценка их сорбционных и деструктивных свойств. Отмечена высокая биодеструкция нефтепродуктов клетками микроорганизмов.

Ключевые слова: биогеосорбенты, цеолиты, глины, «Биотрин», нефтепродукты, сорбция.

ZEOLITE AND CLAY RAW: EXPERIMENTAL MODELING OF BIOGEOSORBENTS

T. N. Shchemelinina¹, O. B. Kotova², E. M. Anchugova¹, D. A. Shushkov², G. V. Ignatiev²

¹Institute of Biology, Komi SC UB RAS, Syktyvkar, Russia

²Institute of Geology, Komi SC UB RAS, Syktyvkar, Russia

The sorbents, offered by the world industry for solving environmental problems, are not effective enough by many parameters (selectivity, sustainability, etc.). It is necessary to search for natural materials, which are affordable, cheap, with a high sorption capacity for pollutants. We obtained information on the material composition, structural parameters and sorption properties of initial mineral raw and biogeosorbents using analytical centers of the Institute of Geology and the Institute of Biology (Komi Science Center, UB RAS). On the basis of the determined features of the physical and chemical properties of clay and zeolite rocks and microorganisms-oil destructors immobilized on them, which are part of BIOTRIN biological preparation, and experimental modeling of microcosms (mineral sorbent - strains of microorganisms), new materials with improved parameters were developed; their sorption characteristics and destructive properties were evaluated. We observed a high biodegradation of oil products by microbial cells.

Keywords: biogeosorbents, zeolites, clays, Biotrin, oil products, sorption.

Введение

Технологии очистки почвенных и водных объектов с применением сорбентов широко практикуются во всем мире, что доказывает их экономическую и экологическую целесообразность и эффективность наравне с другими способами очистки. На сегодняшний день известно множество различных сорбентов [3], которые подразделяют на неорганические, природные органические и органоминеральные, а также синтетические. Качество сорбентов определяется главным образом их емкостью по отношению к загрязнителю, степенью гидрофобности, плавучестью после сорбции (в случае удаления загрязнения на водной поверхности), возможностью десорбции, регенерации или утилизации сорбента. К неорганическим сорбционно-фильтрующим материалам относят различные виды глин, диатомитовые породы, песок, цеолиты, туфы, пемзу и др. Именно глина и диатомиты составляют большую часть товара на рынке сорбентов в силу их низкой стоимости и возможности крупнотоннажного производства. Считается, что неорганические сорбенты имеют очень низкую емкость и совершенно не удерживают легкие фракции типа бензина, керосина, дизельного топлива. При ликвидации разливов нефти, нефтеподобных и жироподобных веществ на воде неорганические сорбенты тонут вместе с адсорбированным загрязнителем, не решая проблемы очистки воды от загрязнений. Методами утилизации этих сорбентов является их про-

мывка экстрагентами или водой с поверхностно-активными веществами и выжигание, что в измененном виде возвращает загрязнение в природу [1].

Биопрепараты представляют собой массу жизнеспособных клеток микроорганизмов-биодеструкторов и различаются используемыми для их получения штаммами. Они характеризуются различными физиолого-биохимическими свойствами, такими как термотолерантность, осмофильность, оптимальные для роста значения pH, способность включать в метаболические процессы различные классы углеводов и спектры n-алканов.

Свойства штаммов-биодеструкторов определяют эффективность применения биопрепаратов в разных почвенно-климатических зонах для удаления различных по химическому составу загрязнений [2]. Изготовление биопрепаратов предполагает использование лиофильной суши, которая имеет ряд недостатков. Во-первых, удаляется надосадочная жидкость, содержащая пул внеклеточных ферментов; во-вторых, в процессе лиофильной суши может происходить гибель большей части микроорганизмов. Кроме того, не все ассоциации микроорганизмов обладают способностью восстановления деструктивной активности после воздействия отрицательных температур, что исключает целесообразность применения многих биопрепаратов в зимнее время [7].

В настоящее время биосорбенты не получили широкого распространения. Недостаточная эффективность их связана с технологией изготовления и заклю-



чается в механическом смешении сорбента-носителя с сухой или жидкой формой биопрепарата. Впоследствии при контакте с водой или почвой большая часть микроорганизмов-деструкторов уходит в водную часть, попросту смывается с сорбента. В данном случае сорбент выступает только в качестве переносчика микроорганизмов до загрязненных объектов, а сорбированный загрязнитель не подвергается деструкции [1].

При получении биогеосорбентов на основе минерального сырья решаются проблемы как повышения эффективности закрепления (удержания) клеток микроорганизмов, сохранения их жизнеспособности и жизнеспособности внеклеточных ферментов путем замены лиофильной сушки на иммобилизацию микроорганизмов на сорбент, так и утилизации сорбирующих материалов. В экологически неблагоприятных условиях сорбенты выступают в качестве базы-транспорта для бактерий, позволяющей жить в анабиозе до 10 лет. Еще одним преимуществом по сравнению с биопрепаратами является экономическая эффективность, связанная со снижением количества используемого биогеосорбента в процессе биорекультивации [16].

В качестве сорбента-носителя возможно использование цеолитового и глинистого сырья. Благодаря высоким ионообменным и сорбционным свойствам глины и цеолиты широко применяют в области охраны окружающей среды: для очистки питьевых и промышленных сточных вод, регенерации почвы, удаления вредных газов из промышленных выбросов [14, 15, 17].

Способность глины и цеолитов поглощать и удерживать воду позволяет эффективно иммобилизовать на поверхности микроорганизмы и их метаболиты. При этом сорбционное связывание углеводов способствует снижению токсичности среды для микроорганизмов и фиксирует субстрат в непосредственной близости к микробному сообществу. Еще одно преимущество заключается в том, что глины и цеолиты увеличивают диффузию кислорода и влаги в почве, обеспечивая оптимальный водный, газовоздушный и тепловой режим для роста иммобилизованных микроорганизмов. При этом усиливается активность метаболических ферментов и значительно увеличивается энергия всех биохимических процессов. В итоге данное сырье представляет собой минеральное удобрение, и в результате применения биогеосорбента отпадает необходимость его утилизации [5].

Цель работы — моделирование биогеосорбентов на основе глинистых и цеолитовых пород как материала-носителя биопрепарата «Биотрин» и исследование сорбционных и деструктивных свойств биогеосорбентов в отношении нефтепродуктов.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования выступали:

1. Минеральные носители на основе цеолитовых и глинистых пород Республики Коми (табл. 1). Для сравнения в качестве контрольного образца был взят кварц-глауконитовый песок Бондарского месторождения Тамбовской области с торговой маркой «Ionsorb».

Таблица 1. Коллекция минеральных носителей на основе цеолитовых и глинистых пород

Table 1. Description of mineral carriers samples

Номер образца Sample No.	Описание Description	Месторождение/проявление Deposit/occurrence
Анальцимсодержащие породы / Analcime-bearing rocks		
551	Аргиллит коричневато-серый Brownish-gray argillite	Проявление «Весляна», Коинская цеолитоносная площадь Occurrence «Veslyana», Koinskaya zeolite area
56403	Аргиллит серый Gray argillite	Проявление «Веслянское-1», Коинская цеолитоносная площадь Occurrence «Veslyanskoe-1», Koinskaya zeolite area
1/83	Аргиллит серовато-коричневый известковистый Grayish-brown calcareous argillite	Проявление «Эшмесское», Коинская цеолитоносная площадь Occurrence «Eschmesкое», Koinskaya zeolite-bearing area
58603	Аргиллит коричневый с серыми пятнами Brown argillite with gray spots	Проявление «Чернореченское», Коинская цеолитоносная площадь Occurrence «Chernorechenskoe», Koinskaya zeolite area
Клиноптилолитсодержащие глины / Clinoptilolite-bearing clays		
538-35	Глина темно-серая со светлыми вкраплениями Dark gray clay with light limpregnation	Чим-Лоптюгское месторождение горючих сланцев, Яренский сланценосный район Chim-Loptyugskoe oil shale deposit, Yarengsky shale area
541-31	Глина темно-серая Dark gray clay	
Глауконитсодержащие породы / Glauconite-bearing rocks		
539-40	Глина зеленая известковистая Green calcareous clay	Чим-Лоптюгское месторождение горючих сланцев, Яренский сланценосный район Chim-Loptyugskoe oil shale deposit, Yarengsky shale area
531-56	Глина зеленая Green clay	
315-10	Песчаник зеленый известковистый Green calcareous sandstone	
ТГ	Песок кварц-глауконитовый Quarz-glauconite sand	Бондарское месторождение, Тамбовская область Bondarskoe deposit, Tambov region



2. Штаммы микроорганизмов, входящие в состав биопрепарата «Биотрин» [4]:

- бактерии *Pseudomonas yamanorum* VKM В-3033D, выделенные из сильно загрязненного грунта железно-дорожного полотна в районе г. Сыктывкара [9];
- дрожжи *Rhodotorula glutinis*, VKM Y-2998D [10];
- микроводоросли *Chlorella vulgaris* Beijer. f. *globosa* V. Andr. A1123.

Характеристика минеральных носителей

Химический состав пород определяли методом силикатного анализа на 12/14 компонентов. Фазовый состав диагностировали методом рентгеновской дифракции (Shimadzu XRD 6000, излучение CuK_α , Ni фильтр, 30kV/30mA) в диапазоне $2-65^\circ 2\theta$ со скоростью $2^\circ 2\theta/\text{мин}$. Фазовый состав глинистой фракции определяли методом рентгеновской дифракции ориентированных и неориентированных образцов, подвергнутых стандартным диагностическим обработкам. Исследование поверхности минеральных носителей после иммобилизации микроорганизмов осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3 LMN с энергодисперсионной приставкой Oxford Instruments X-Max при ускоряющем напряжении 5 кВ. Удельную площадь поверхности, объем микро- и мезопор, общий объем пор необработанных сорбентов определяли методом низкотемпературной физической сорбции азота с помощью анализатора площади поверхности и размера пор NOVA 1200e, Quantachrome при температуре 196°C с предварительной дегазацией при 350°C в вакууме в течение 2 ч. Удельную площадь поверхности рассчитывали методом BET (кривая адсорбции азота), объем мезопор — методом ВJН (кривая десорбции азота), объем микропор — методом Дубинина — Астахова.

Моделирование биогеосорбентов

Биомассу бактерий нарабатывали на среде МПА: на 1000 мл воды: пептона — 20 г, NaCl — 3.0 г; KCl — 1.0 г; $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ — 0.5 г — при температуре $15-25^\circ\text{C}$ в течение 3–5 суток в условиях жидкофазной ферментации.

Биомассу дрожжей — на среде Чапека: на 1000 мл воды: сахарозы — 20 г, NaNO_3 — 3.0 г; KH_2PO_4 — 1.0 г; KCl — 0.5 г; $\text{MgSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ — 0.5 г — при температуре $15-25^\circ\text{C}$ в течение 3–5 суток в условиях жидкофазной ферментации.

Биомассу микроводорослей — на среде Тамия: на 1000 мл воды: KNO_3 — 5.0; $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ — 0.003 г; $\text{MgSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ — 2.5 г; KH_2PO_4 — 1.25 г — при температуре $15-25^\circ\text{C}$ в течение 3–5 суток в условиях жидкофазной ферментации.

Полученные суспензии объединяли в биопрепарат «Биотрин».

Биосорбенты получали обработкой минеральных носителей крупностью 0.1–0.25 мм биопрепаратом «Биотрин» (титр клеток 10^9) в соотношении 1 часть биопрепарата к 6 частям сорбента.

Подготовка загрязненной нефтью воды (контроль)

0.5 г нефти добавляли в 100 мл среды Чапека без сахарозы. Аэрировали на шейкере при 180 об/мин в течение 4 суток при комнатной температуре и естественном освещении. Воду отфильтровывали.

Условия эксперимента

В колбы объемом 250 мл разливали подготовленную загрязненную нефтью воду и добавляли 1 г исходных сорбентов (без «Биотрина») и биогеосорбентов по схеме (табл. 2). Эксперимент проводили в течение 4 суток при комнатной температуре, естественном освещении, аэрации на шейкере (180 об/мин).

Содержание нефтепродуктов в образцах модельной воды, отфильтрованных исходных сорбентах и биогеосорбентах анализировали методом флуориметрии на анализаторе жидкости «Флюорат-02» в соответствии с ПНД Ф 16.1.21-98 [6].

Результаты и обсуждение

Минеральный и химический состав исходных образцов представлены в табл. 3 и 4.

Анальцимсодержащие породы Веслянской группы проявлений (Коинская цеолитоносная площадь) представлены верхнепермскими алевролитами и аргиллитами, значительно реже мергелями. Породы характеризуются высоким содержанием глинистой составляющей (50–70 %), пропитаны оксидами и оксигидроксидами железа, также присутствуют кварц, анальцим, полевые шпаты, карбонаты (табл. 3). Глинистые минералы представлены неупорядоченной, в основном разбуха-

Таблица 2. Схема эксперимента
Table 2. Scheme of the experiment

Экспериментальная вода Experimental water + 551	Экспериментальная вода Experimental water + 551-Б
Экспериментальная вода Experimental water + 54603	Экспериментальная вода Experimental water + 54603-Б
Экспериментальная вода Experimental water + 1/83	Экспериментальная вода Experimental water + 1/83-Б
Экспериментальная вода Experimental water + 58603	Экспериментальная вода Experimental water + 58603-Б
Экспериментальная вода Experimental water + 538-35	Экспериментальная вода Experimental water + 538-35-Б
Экспериментальная вода Experimental water + 541-31	Экспериментальная вода Experimental water + 541-31-Б
Экспериментальная вода Experimental water + 539-40	Экспериментальная вода Experimental water + 539-40-Б
Экспериментальная вода Experimental water + 531-56	Экспериментальная вода Experimental water + 531-56-Б
Экспериментальная вода Experimental water + 315-10	Экспериментальная вода Experimental water + 315-10-Б
Экспериментальная вода Experimental water + ТГ	Экспериментальная вода Experimental water + ТГ-Б
Контроль (загрязненная нефтью вода) Control (oil polluted water)	

Примечание. Обозначение образцов: пример, исходный сорбент — 551; сорбент, обработанный «Биотрином» — 551-Б.

Note. Sorbents labels: example, initial sorbent — 551; Biotrin processed sorbent — 551Б.



ющей, смешанослойной фазой (иллит-сметит, иллит-хлорит), в незначительном количестве присутствуют каолинит и хлорит. Агрегаты аналцита инкрустируют округлые и овальные полости, а также выполняют микротрещины в породах. Содержание аналцита в породе варьирует от 1 до 30 % [14].

Клиноптилолитсодержащие глины слагают пачку (мощность 0.3–4.5 м), служащую маркирующим горизонтом верхнеюрских отложений Яренгского сланцевого района (Чим-Лоптюжское месторождение горючих сланцев, Мезенская синеклиза). Глины характеризуются ассоциациями глинистых минералов исключительно смектитовой группы: хлорит-иллит-сметитовой и иллит-сметитовой (табл. 3). Цеолиты замещают остатки радиолярий рода *Parvicingula*, их содержание достигает 25–30 %. По отношению Si/Al, равному 4.01–4.33, цеолит относится к клиноптилолиту. Основными обменными катионами являются Ca, K и Mg; в незначительном количестве присутствуют Na, Sr и Ba [11].

Глауконитовые породы слагают зеленоцветную пачку мощностью до 7.5 м, которая также является маркирующим горизонтом для верхней юры Яренгского сланцевого района. Пачка сложена преимущественно глинами с прослоями кварц-глауконитовых песчаников, переходящих иногда в песчаные известняки, содержащие остатки микро- и макрофауны [12]. Глобулярные слоистые силикаты представлены разноокрашенными зернами: от темно- до светло-зеленых. Зеленые зерна сложены дефектным слюдяным минералом, близким по составу к глаукониту с низким межслоевым зарядом. Светло-зеленые зерна помимо глауконита содержат значительную смектитовую составляющую. Выявлено низкое содержание калия, что говорит о слабой степени диагенетического созревания глауконита. Глинистая фракция глауконитсодержащих пород представлена в основ-

ном смешанослойными минералами иллит-сметитового и хлорит-сметитового состава. Преобладает иллит-сметитовая фаза с содержанием слюдяной компоненты 5–20 % [13].

Изотермы сорбции-десорбции азота сорбентов (рис. 1) относятся к IV(a) типу по классификации IUPAC [18], характерному для мезопористых сорбентов. Изотермы имеют петлю гистерезиса близкую к типу H3, что свидетельствует о существовании щелевидных капилляров с параллельными пластинами. Подъем в области низких давлений характеризует присутствие в образцах микропор. На изотермах образцов аналцитсодержащих пород (551, 1/83) при относительном давлении, близком к 1, наблюдается резкий подъем кривой сорбции, указывающий на наличие крупных пор. Отметим, что сорбционно-структурные параме-

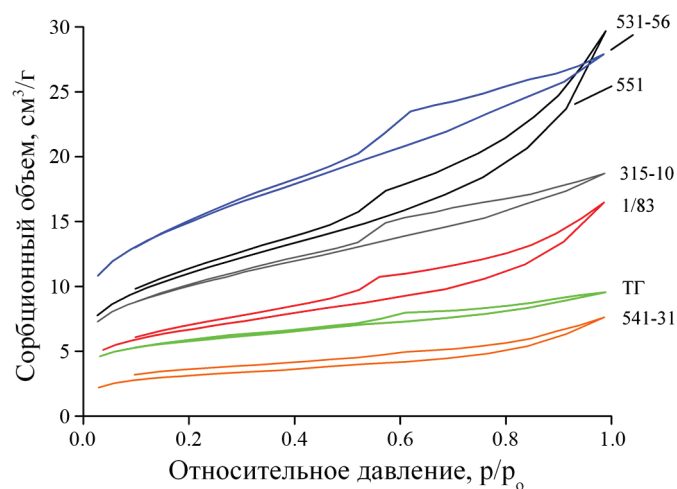


Рис 1. Изотермы сорбции-десорбции азота некоторых образцов минеральных носителей

Fig.1. Isotherms of sorption-desorption of nitrogen of some samples of mineral carriers

Таблица 3. Минеральный состав пород по данным рентгенофазового анализа

Table 3. Mineral composition of the rocks by X-ray phase analysis

№ образца Sample No.	Qtz	Ill	Chl	Mlm	Glt	An	Clp	Clc	Fsp	Goe	Другие фазы / Other phases
551	+	+	+	+		+			+	+	доломит, каолинит dolomite, kaolinite
56403	+	+	+	+		+			+	+	
1/83	+	+	+	+		+		+	+		
58603	+	+	+	+		+		+	+	+	
538-35	+	+	+	+			+				апатит / apatite сидерит / siderite
541-31	+	+	+	+			+	+	+		
539-40	+	+	+		+			+			
531-56	+		+	+	+			+	+	+	
315-10	+		+	+	+			+	+		мусковит / muscovite
ТГ	+	+			+				+		

Примечание. Qtz – кварц, Ill – иллит, Chl – хлорит, Mlm – смешанослойная фаза, Glt – глауконит, An – аналцит, Clp – клиноптилолит, Clc – кальцит, Fsp – полевошпат, Goe – гетит; * – измененный, гидратированный минерал; ? – минерал определен недостаточно или присутствует в незначительном количестве.

Note. Qtz – quartz, Ill – illite, Chl – chlorite, Mlm – mixed-layer minerals, Glt – glauconite, An – analcime, Clp – clinoptilolite, Clc – calcite, Fsp – feldspar, Goe – goethite; * – modified, hydrated mineral; (?) – mineral is not determined correctly or present in small quantities.

тры минеральных носителей отличаются друг от друга (табл. 5). Так, удельная площадь поверхности исходных сорбентов варьирует от 10.38 до 51.69 м²/г, общий объем пор от 0.0147 до 0.0459 см³/г, объем мезопор от 0.0068 до 0.0406 см³/г, объем микропор от 0.010 до 0.028 см³/г.

Проведены эксперименты по закреплению целых микроорганизмов-нефтедеструкторов на минеральных носителях с последующим сравнением сорбционных и деструктивных свойств исходных сорбентов и биогеосорбентов. Культивированные штаммы микроорганизмов иммобилизовывали на сорбенты и из-

учали их поверхность с помощью сканирующего электронного микроскопа. Как видно на рис. 2, наблюдаются скопления микроорганизмов «Биотрина», закрепленные на поверхности минеральных носителей.

Сорбция и деструкция нефтепродуктов

Нормативы предельно допустимых концентраций (ПДК) нефтепродуктов в водах водных объектов рыбохозяйственного значения составляют 0.05 мг/дм³ [8]. Содержание нефтепродуктов в контрольном образце воды в 2.4 раза превышает ПДК (табл. 6).

Таблица 4. Химический состав пород, мас. %

Table 4. Chemical composition of the rocks, wt. %

Компонент Component	551	56403	1/83	58603	538-35	541-31	539-40	531-56	315-10	ТГ
SiO ₂	54.46	60.90	35.48	63.40	52.84	37.74	25.78	60.90	48.66	78.78
TiO ₂	0.92	1.13	0.56	0.91	0.67	0.53	0.13	0.76	0.39	0.34
Al ₂ O ₃	17.68	15.73	11.13	14.47	14.77	11.66	6.21	14.44	10.92	6.74
Fe ₂ O ₃ общ	8.42	6.52	7.48	5.81	5.30	3.91	14.64	5.56	5.96	5.17
MnO	0.049	0.024	0.53	0.025	0.059	0.027	0.47	0.03	0.15	<0.01
CaO	0.79	0.79	14.39	2.14	4.93	13.90	20.26	1.22	10.22	0.7
MgO	1.59	1.69	4.79	1.04	2.35	1.75	2.23	2.32	1.67	1.17
K ₂ O	2.16	2.20	1.69	1.43	2.63	2.13	0.79	2.85	1.43	2.58
Na ₂ O	4.34	3.49	1.83	3.28	0.72	0.49	0.29	0.67	0.49	0.53
P ₂ O ₅	0.13	0.079	0.073	1.09	0.12	0.31	2.55	0.072	0.075	0.13
п.п.п. / loi	8.92	7.13	21.94	6.01	14.15	25.75	22.77	10.86	18.85	4.61
SO ₃					0.36	0.32	0.93			
Сумма / Total	99.46	99.68	99.89	99.61	98.90	98.52	97.05	99.68	99.82	100.75
FeO	0.31	0.62	1.23	<0.25	1.28	2.59	0.69	0.98	0.64	0.39
H ₂ O ⁻	2.42	1.67	2.52	1.34	4.68	3.76	4.46	5.58	7.28	2.42
CO ₂	0.13	<0.1	15.34	0.42	2.40	9.67	12.58	0.58	7.22	<0.1

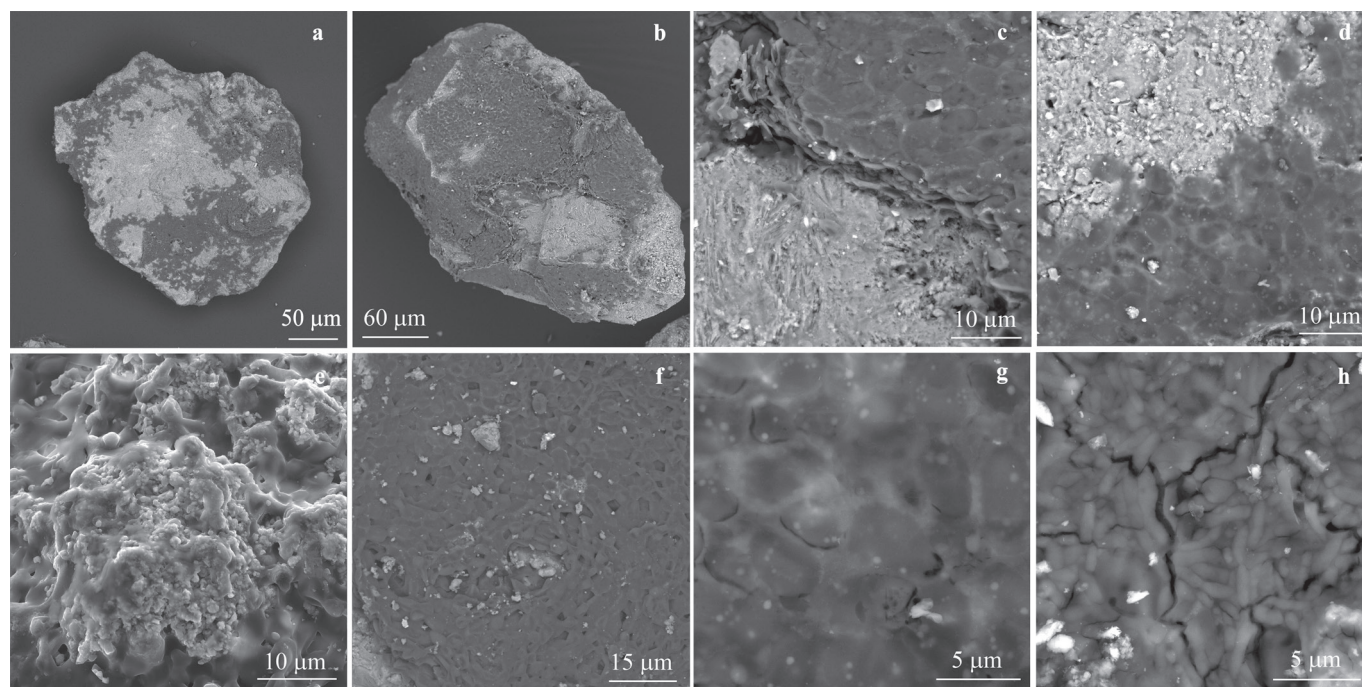


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности сорбентов с «Биотрином» (светлое — порода, темное — «Биотрин»), е — режим вторичных электронов, остальное — режим упруго-отраженных электронов

Fig. 2. SEM images of sorbent surfaces with Biotrin (light — rocks, dark — Biotrin), e — secondary electron image, the rest — backscattered electron images



Таблица 5. Удельная площадь поверхности и пористость минеральных носителей (без нанесения «Биотрина»), крупность 0.1–0.25 мм

Table 5. Specific surface area and porosity of mineral carriers (without application of Biotrin) particle size 0.1–0.25 mm

№ образца Sample No.	Удельная площадь поверхности Specific surface area, m ² /g	Общий объем пор Total pore volume ×10 ⁻² cm ³ /g	Объем мезопор Mesopore volume ×10 ⁻² cm ³ /g	Объем микропор Micropore volume ×10 ⁻² cm ³ /g
551	37.82	4.59	4.06	2.1
56403	18.54	2.27	1.85	1.0
1/83	22.35	2.55	2.19	1.3
58603	32.04	3.99	2.95	1.8
538-35	48.77	4.36	2.49	2.7
541-31	10.38	1.18	0.71	0.5
539-40	43.26	3.88	2.21	2.4
531-56	51.69	4.31	2.36	2.8
315-10	34.45	2.89	1.54	1.9
ТГ	18.66	1.47	0.68	1.0

Эксперименты показали (табл. 6), что образцы исходной аналитическим содержащей породы (551, 56403, 1/83) проявляют адсорбционную активность в отношении нефтепродуктов. В результате введения этих образцов в нефтезагрязненную воду содержание поллютанта в воде падает за 4 суток в 2.5–3 раза, до предельно допустимых концентраций. При внесении в загрязненную воду биогеосорбентов (551-Б, 56403-Б, 1/83-Б) эффективность очистки воды уменьшается и не достигает норм ПДК. Снижение сорбционных свойств биогео-

сорбентов вызвано уменьшением удельной поверхности за счет адгезионнозакрепленной биомассы микроорганизмов. При сравнении деструкционных свойств исходного и обработанного биопрепаратом «Биотрин» образцов установлено, что эффективность окисления нефтепродуктов в образцах 551-Б, 56403-Б, 1/83-Б повышается в 4.4, 3.5 и 1.14 раза, соответственно.

Сорбционные свойства клиноптилолитсодержащих пород наиболее привлекательны в образце 541-31 (табл. 6), однако с учетом высокой деструктивной ак-

Таблица 6. Изменение концентрации нефтепродуктов в воде в присутствии исходных минеральных носителей и биогеосорбентов

Table 6. Change in oil product concentration in water in presence of initial mineral carriers and biogeosorbents

№ образца Sample No.	Содержание нефтепродуктов* Oil product content*	№ образца Sample No.	Содержание нефтепродуктов* Oil product content*
551	$\frac{0.04 \pm 0.014}{250 \pm 60}$	551-Б	$\frac{0.11 \pm 0.04}{57 \pm 23}$
56403	$\frac{0.046 \pm 0.016}{130 \pm 50}$	56403-Б	$\frac{0.061 \pm 0.021}{37 \pm 15}$
1/83	$\frac{0.048 \pm 0.017}{250 \pm 60}$	1/83-Б	$\frac{0.071 \pm 0.025}{220 \pm 90}$
58603	$\frac{0.071 \pm 0.025}{250 \pm 60}$	58603-Б	$\frac{0.064 \pm 0.022}{90 \pm 40}$
538-35	$\frac{0.085 \pm 0.030}{50 \pm 20}$	538-35-Б	$\frac{0.037 \pm 0.013}{40 \pm 16}$
541-31	$\frac{0.035 \pm 0.012}{250 \pm 60}$	541-31-Б	$\frac{0.058 \pm 0.021}{100 \pm 40}$
539-40	$\frac{0.024 \pm 0.009}{58 \pm 23}$	539-40-Б	$\frac{0.072 \pm 0.025}{20 \pm 8}$
531-56	$\frac{0.027 \pm 0.009}{63 \pm 25}$	531-56-Б	$\frac{\text{д. о.}}{15 \pm 6}$
315-10	$\frac{0.09 \pm 0.03}{11 \pm 4}$	315-10-Б	$\frac{0.021 \pm 0.007}{17 \pm 7}$
ТГ	$\frac{0.035 \pm 0.012}{90 \pm 40}$	ТГ-Б	$\frac{0.045 \pm 0.016}{34 \pm 14}$
Загрязненная нефтью вода (контроль) Oil polluted water (control)	0.12 ± 0.041		

Примечание. * в числителе — содержание нефтепродуктов в экспериментальной воде, мг/дм³, в знаменателе — содержание нефтепродуктов в исходных сорбентах и биогеосорбентах после эксперимента, мг/г; д. о. — данные отсутствуют.

Note. * in the numerator — content of oil products in the experimental water, mg/dm³, in the denominator — content of oil products in initial sorbents and biogeosorbents after the experiment, mg/g; д. о. — no data.



тивности микроорганизмов в биогеосорбенте 538-35-Б однозначно его предпочтение при использовании в качестве ремедианта загрязненной нефтью воды.

Образцы исходных глауконитсодержащих пород обладают высокими сорбционными свойствами (539-40, 531-56, 315-10, ТГ). Содержание нефтепродуктов в экспериментальной воде снижается относительно контрольного образца в 3.4–5 раз за 4 суток. Биодеструкция нефтепродуктов в образцах глауконитсодержащих пород, иммобилизованных клетками биопрепарата «Биотрин» (539-40-Б, 531-56-Б, 315-10-Б, ТГ-Б), составляет от 62 до 76 % (табл. 6).

Выводы

Изучен вещественный состав глинистого и цеолитового сырья как минерального носителя биогеосорбентов и его сорбционные характеристики. Удельная площадь поверхности варьирует от 10.38 до 51.69 м²/г. Изотермы сорбции-десорбции азота сорбентов относятся к IV(a) типу, характерному для мезопористых сорбентов.

В результате экспериментов были смоделированы биогеосорбенты на основе глинистых и цеолитовых пород и иммобилизованных на них микроорганизмов-нефтедеструкторов, входящих в состав биопрепарата «Биотрин».

Образцы исходных сорбентов проявляют высокую адсорбционную активность в отношении нефтепродуктов. Содержание нефтепродуктов в воде уменьшается в 2.5–5 раз, до норм или существенно ниже норм ПДК. Выявлено, что клетки микроорганизмов при иммобилизации на минеральные носители могут снижать их сорбционную емкость, в то же время обеспечивая нефтедеструкцию. Биодеструкция нефтепродуктов смоделированными биогеосорбентами за 4 суток составляет 12–77 %.

Авторы выражают благодарность ЦКП «Геонаука» и экоаналитической лаборатории Института биологии Коми НЦ УрО РАН за помощь при проведении аналитических работ, а также И. Н. Бурцеву за предоставленные образцы клиноптилолитовых и глауконитовых пород.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программ УрО РАН (проект 18-5-5-44), проекта У.М.Н.И.К (12412ГУ/2017), государственных заданий № AAAA-A17-117121270025-1 «Разработка биокаталитических систем на основе ферментов, микроорганизмов и растительных клеток, их иммобилизованных форм и ассоциаций для переработки растительного сырья, получения биологически активных веществ, биотоплива, ремедиации загрязненных почв и очистки сточных вод» и № AAAA-A17-117121270037-4 «Научные основы эффективного недропользования, развития и освоения минерально-сырьевой базы, разработка и внедрение инновационных технологий, геолого-экономическое районирование Тимано-Североуральского региона».

Литература

1. Артюх Е. А., Мазур А. С., Украинцева Т. В., Костюк Л. В. Перспективы применения биосорбентов для очистки водоемов при ликвидации аварийных разливов нефти // Известия СПбГТИ(ТУ). 2014. № 26. С. 58–66.
2. Биопрепараты — деструкторы нефти и нефтепродуктов: Курс лекций НП «Учебно-курсовой комбинат». г. Бузулук. 2014. URL: <http://www.npuuk.ru/?q=node/252/>
3. Демкина Л. А. Как отмыть «черное золото»: О ликвидации нефтяных загрязнений // Энергия. 2011. № 10. С. 51–54.

4. Заключение по токсиколого-гигиенической оценке «БИОТРИН» консорциум штаммов нефтеокисляющих микроорганизмов / НИЦ ТБП филиал ФГБУ «ГНЦ Институт иммунологии» ФМБА России. Серпухов, 2017.

5. Левченко М. Л., Губайдуллина А. М. Глауконитовых пески для экологической защиты и восстановления природных свойств грунтов и водной среды // Экология и прогресс. Бурение и нефть. 2009. № 4. С. 56–57.

6. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв на анализаторе жидкости «Флюорат-02»: Отчет / Институт биологии Коми НЦ УрО РАН. ПНД Ф 16.1.21-98. М., 1998. 15 с.

7. Обзор рынка нефтяных сорбентов в России: Отчет / Инфомайн. Исследовательская группа. Отчет 2008. 142 с. URL: <http://www.infomine.ru/research/18/300/>

8. Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения: Приказ Министерства сельского хозяйства Российской Федерации от 13 декабря 2016 года № 552. // Кодекс: эл. фонд прав. и норм.-тех. документации. URL: <http://docs.cndt.ru>

9. Пат. 2615458 РФ. Штамм бактерий *Pseudomonas uamanorum* ВКМ В-3033D для активизации биодеструкции нефти и нефтепродуктов в воде, а также в масляных грунтах на участках железной дороги / ООО «БИОЭКОБАЛАНС»; С. М. Мешкелю, Т. Н. Щемелинина, Е. М. Анчугова, М. Ю. Маркарова, С. В. Желудкова. Заявлено 08.10.2016; Опубл. 04.04.2017, Бюл. № 10.

10. Пат. 2658134 РФ. Штамм дрожжей *Rhodotorula glutinis* для очистки нефтезагрязненных почв, водоемов и сточных вод от нефтяных углеводородов, в том числе для окисления полиароматических соединений / ООО «Биоэкобаланс»; С. М. Мешкелю, Т. Н. Щемелинина, М. Ю. Маркарова, Е. М. Анчугова. Заявлено 02.07.2016; Опубл. 20.06.2018, Бюл. № 17.

11. Салдин В. А., Бурцев И. Н., Симакова Ю. С., Филиппов В. Н. Цеолиты в верхнеюрских породах Чим-Лоптюгского месторождения горючих сланцев (Яренский сланценосный район) // Диагностика вулканогенных продуктов в осадочных толщах: Материалы российского совещания с международным участием. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2012. С. 112–116.

12. Салдин В. А., Бурцев И. Н., Машин Д. О., Шебошкин Д. Н., Инкина Н. С. Маркирующие горизонты в верхнеюрских отложениях Яренского сланценосного района (северо-восток Русской плиты) // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2013. № 11. С. 26–29.

13. Симакова Ю. С. Особенности глобулярных слоистых силикатов Чим-Лоптюгского месторождения горючих сланцев // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2016. № 9–10. С. 52–57.

14. Шушков Д. А., Котова О. Б., Капитанов В. М., Игнатьев А. Н. Анальцитсодержащие породы Тимана как перспективный вид полезных ископаемых. Сыктывкар, 2006. 40 с. (Научные рекомендации — народному хозяйству / Коми научный центр УрО РАН. Вып. 123).

15. Шушков Д. А., Шуктомова И. И. Сорбция радиоактивных элементов цеолитсодержащими породами // Известия Коми научного центра Уральского отделения РАН. 2013. № 1. С. 69–73.

16. Щемелинина Т. Н., Котова О. Б., Харжа М., Анчугова Е. М., Пеловский И., Кретеску И. Новые тренды в механизмах повышения производительности материалов на минеральной



основе // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2017. № 6. С. 40–42.

17. Kotova O. B., Harja M., Cretescu I., Noli F., Pelovski Y., Shushkov D. A. Zeolites in technologies of pollution prevention and remediation of aquation systems // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2017. № 5. С. 49–53.

18. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // Pure and Applied Chemistry. 2015. V. 87, Issue 9–10. Pp. 1051–1069.

References

1. Artyuh E. A., Mazur A. S., Ukraintseva T. V., Kostyuk L. V. *Perspektivy primeneniya biosorbentov dlya ochistki vodoemov pri likvidatsii avariinykh razlivov nefi* (Prospects for the use of biosorbents for cleaning water bodies in the event of oil spill). Proceedings of Technological Institute, 2014, No. 26, pp. 58–66.

2. *Biopreparaty — destruktory nefi i nefteproduktov* (Biological products — destructors of oil and oil products). Lectures. Buzuluk, 2014, Rezhim dostupa: <http://www.npu.kk.ru/?q=node/252/>

3. Demina L. A. *Kak otmyt' «Chernoe zoloto»: O likvidatsii neftyanykh zagryaznenii* (How to wash "Black Gold": On the elimination of oil pollution). *Energiya*, 2011, No. 10, pp. 51–54.

4. *Zaklyuchenie po toksikologo-gigienicheskoi otsenke «Biotrin» konsortsium shtammov nefteokislyayushchikh mikroorganizmov* (Conclusion of the Biotrin toxicological and hygienic assessment by a consortium of oil-oxidizing microorganism strains). Institute of immunology. Serpuhov, 28.09.2017.

5. Levchenko M. L., Gubaidullina A. M. *Glaukonitovykh peski dlya ekologicheskoi zaschity i vosstanovleniya prirodnkh svoystv gruntov i vodnoi sredy* (Glauconitic sands for environmental protection and restoration of the natural properties of soils and the aquatic environment). *Ekologiya i progress. Burenie i nefi*. 2009, No. 4, pp. 56–57.

6. *Metodika vypolneniya izmerenii massovoi doli nefteproduktov v probakh pochv na analizatore zhidkosti «Flyuorat-02»* (Methods for measuring the mass fraction of petroleum products in soil samples on a Fluorat-02 fluid analyzer). Institute of biology Komi SC, UB RAS. 16.1.21-98, 1998, 15 pp.

7. *Obzor rynka neftyanykh sorbentov v Rossii* (Review of the market of oil sorbents in Russia). Report 2008, 142 pp. access: <http://www.infomine.ru/research/18/300/>

8. *Prikaz Ministerstva sel'skogo hozyaistva Rossiiskoi Federatsii ot 13 dekabrya 2016 goda № 552. Ob utverzhdenii normativov kachestva vody vodnykh ob'ektov rybohozyaistvennogo znacheniya, v tom chisle normativov predel'no dopustimyykh kontsentratsii vrednykh veschestv v vodakh vodnykh ob'ektov rybohozyaistvennogo znacheniya* (Order of the Ministry of Agriculture of the Russian Federation of December 13, 2016 No. 552. On approval of water quality standards for water bodies of fisheries significance, including standards for maximum allowable concentrations of harmful substances in waters of water bodies of fisheries significance).

9. Patent 2615458 of the Russian Federation. Bacterial strain *Pseudomonas yamanorum* VKM B-3033D for activating the biodegradation of oil and petroleum products in water, as well as in

oil soils on railway sections BIOEKOBALANS; S.M. Meshkelo, T.N. Schemelinina, E. M. Anchugova, M. Yu. Markarova, S.V. Zheludkova. 08.10.2016; published. 04.04.2017, No. 10.

10. Patent 2658134 of the Russian Federation. The strain of the yeast *Rhodotorula glutinis* for the purification of oil-contaminated soils, water bodies and wastewater from petroleum hydrocarbons, including for the oxidation of polyaromatic compounds. BIOEKOBALANS; S.M. Meshkelo, T.N. Schemelinina, M.Yu. Markarova, E.M. Anchugova. 02.07.2016; Published. 20.06.2018, No. 17.

11. Saldin V. A., Burtsev I. N., Simakova Yu. S., Filippov V. N. *Tseolity v verkhneyurskikh porodakh Chim-Loptyugskogo mestorozhdeniya goryuchikh slantsev* (Yarenskii slantsenosnyi raion) (Zeolites in the Upper Jurassic rocks of the Chim-Loptyugsky field of combustible shale (Yarensky shale-bearing area)). *Diagnostika vulkano-gennykh produktov v osadochnykh tolschah: Materialy rossiiskogo soveschaniya s mezhdunarodnym uchastiem* (Diagnostics of volcano-genic products in sedimentary strata: Proceedings of the Russian meeting with international participation). Syktyvkar: Institute of geology Komi SC UB RAS, 2012, pp. 112–116.

12. Saldin V. A., Burtsev I. N., Mashin D. O., Shebolkin D. N., Inkina N. S. *Markiruyushchie gorizonty v verkhneyurskikh otlozheniyakh Yarenskogo slantsenosnogo raiona (severo-vostok russkoi plity)* (Marking horizons in the Upper Jurassic sediments of the Yarensky shale-bearing area (northeast of the Russian plate)). *Vestnik of Institute of geology Komi SC UB RAS*, 2013, No. 11, pp. 26–29.

13. Simakova Yu. S. *Osobennosti globulyarnykh sloistyykh silikatov Chim-Loptyugskogo mestorozhdeniya goryuchikh slantsev* (Features of globular layered silicates of the Chim-Loptyugskoye oil shale deposit). *Vestnik of Institute of geology Komi SC UB RAS*, 2016, No. 9–10, pp. 52–57.

14. Shushkov D. A., Kotova O. B., Kapitanov V. M., Ignatev A. N. *Analtsimsoderzhaschie porody Timana kak perspektivnyi vid poleznykh iskopaemykh* (Alcaline rocks of Timan as a promising type of minerals). Syktyvkar, 2006, 40 pp. (*Nauchnye rekomendatsii - narodnomu hozyaistvu. Komi nauchnyi tsentr UrO RAN*. Issue 123).

15. Shushkov D. A., Shuktomova I. I. *Sorbsiya radioaktivnykh elementov tseolitsoderzhashchimi porodami* (Sorption of radioactive elements by zeolite-containing rocks). Proceedings of Komi Science Center UB RAS, 2013, No. 1, pp. 69–73.

16. Schemelinina T. N., Kotova O. B., Harzha M., Anchugova E. M., Pelovskii I., Kretesku I. *Novye trendy v mekhanizmah povysheniya proizvoditel'nosti materialov na mineral'noi osnove* (New trends in the mechanisms for improving the performance of mineral-based materials). *Vestnik of Institute of geology Komi SC UB RAS*, 2017, No. 6, pp. 40–42.

17. Kotova O. B., Harja M., Cretescu I., Noli F., Pelovski Y., Shushkov D. A. Zeolites in technologies of pollution prevention and remediation of aquation systems. *Vestnik of Institute geology Komi SC UB RAS*, 2017, No. 5, pp. 49–53.

18. Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J. P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 2015, V. 87, Issue 9–10, pp. 1051–1069.



Хроника

4 сентября — 60-летний юбилей специалиста по гражданской обороне В. А. Литошко

С 4 по 5 сентября к. г.-м. н. Н. Н. Тимонина приняла участие в Международной научно-практической конференции «Моделирование геологического строения и процессов разработки — основа успешного освоения нефтегазовых месторождений», г. Казань.

6 сентября — делегация во главе с министром архитектуры и строительства Республики Беларусь Анатолием Чёрным посетила Геологический музей им. А. А. Чернова.

С 11 по 17 сентября к. г.-м. н. Д. В. Пономарев принял участие в работе совещания «Карст и стратиграфия четвертичных пещерных отложений» («Quaternary Stratigraphy in Karst and Cave Sediments») г. Постойна, Словения.

С 13 по 26 сентября к. г.-м. н. О. В. Удоратина проводила совместные научные исследования цирконов из гранитных массивов Северного Урала в Стэнфордском университете, США.

15 сентября — 80-летний юбилей А. З. Паневой. С 1976 по 1993 гг. работала в Институте геологии младшим научным сотрудником, позднее — исполняющей обязанности научного сотрудника.

С 17 по 21 сентября д. г.-м. н. О. Б. Котова приняла участие в работе XXIX Международного конгресса по обогащению полезных ископаемых (XXIX International Mineral Processing Congress), г. Москва.

С 17 по 21 сентября д. х. н. Л. С. Кочева приняла участие в работе VI Международной научно-практической конференции «Биотехнология: наука и практика», г. Ялта.

21 сентября — 90 лет со дня рождения д. г.-м. н., профессора, заслуженного деятеля науки РСФСР В. П. Якутени. С 1978 по 1985 гг. работала в Институте геологии заведующей лабораторией природных газов.

25 сентября — главный научный сотрудник лаборатории литологии и геохимии осадочных формаций д. г.-м. н. Я. Э. Юдович награжден орденом Дружбы (Указ Президента РФ № 542) за заслуги в развитии науки и многолетнюю добросовестную работу.

Chronicle

September 4 — Civil Defense specialist V. A. Litoshko's 60th Anniversary.

September 4 — 5, PhD N. N. Timonina took part in the International Scientific and Practical Conference «Modeling of the geological structure and development processes — basis for the successful development of oil and gas fields», Kazan.

September 6 — Delegation, headed by Minister of Architecture and Construction of the Republic of Belarus, Anatoly Cherny, visited the Geological Museum named after A. A. Chernov.

September 11 — 17, PhD D. V. Ponomarev took part in the conference «Quaternary Stratigraphy in Karst and Cave Sediments», Postojna, Slovenia.

September 13 — 26, PhD O. V. Udoratina conducted joint scientific studies of zircons from granite massifs of the Northern Urals at Stanford University, USA.

September 15 — A. Z. Paneva's 80th Anniversary. From 1976 to 1993 she worked at the Institute of Geology as a junior researcher, and later as an acting researcher.

September 17 — 21, DSc O. B. Kotova took part in XXIX International Mineral Processing Congress, Moscow.

September 17 — 21, DSc L. S. Kocheva took part in VI International Scientific Practical Conference «Biotechnology: science and practice», Yalta.

September 21 — the 90th Anniversary of DSc, Professor, Honored Worker of Science of the RSFSR V.P. Yakutseni. From 1978 to 1985 she worked at the Institute of Geology as the head of the Laboratory of natural gases.

September 25 — Chief Researcher of the Laboratory of Lithology and Geochemistry of Sedimentary Formations, DSc Ya. E. Yudovich was awarded the Order of Friendship (Decree of the President of the Russian Federation No. 542) for his merits in the development of science and many years of diligent work.



14-й Международный конгресс по прикладной минералогии

Белгород | 23–27 сентября 2019

www.geo.komisc.ru/icam2019

Научная программа ICAM-2019 по направлениям

1. Геометаллургия, технологическая минералогия и процессы переработки минерального сырья.
2. Индустриальные минералы, драгоценные камни, руды и добыча полезных ископаемых.
3. Нефтяные и газовые коллекторы, в том числе газовые гидраты.
4. Аналитические методы, приборы и автоматизация.
5. Перспективные материалы с улучшенными характеристиками, в том числе техническая керамика и стекло.
6. Строительное материаловедение.
7. Биомиметические материалы на минеральной основе, биоминералогия.
8. Окружающая среда и энергетические ресурсы.
9. Культурное наследие, артефакты и их сохранность.

Контрольные сроки подачи докладов: 1 декабря 2018 г.



Материалы конгресса

Материалы Конгресса будут опубликованы издательством Springer отдельным сборником (международная библиографическая база данных Scopus).

Участники представляют материалы доклада с оригинальными научными результатами на английском языке в рамках тем научной программы. Ссылка для подачи материалов доклада доступна в личном кабинете участника после оплаты регистрационного взноса. Материалы доклада оформляются по шаблону, размещённому на сайте Конгресса.

Регистрационный взнос Конгресса, который предусматривает издание трудов, участие во всех мероприятиях Конгресса (заседания, выставка), кофе-брейки, обеды, экскурсию на Лебединский ГОК, до 1 декабря 2018 года составляет льготную сумму в размере 300 евро (для российских участников в рублёвом эквиваленте на день оплаты). Студенты, аспиранты и докторанты, а также неработающие пенсионеры могут принять участие в Конгрессе, заплатив специальный регистрационный взнос в размере 150 евро при представлении документа, подтверждающего указанный статус.

Планируется проведение **научных школ** ведущих ученых в области прикладной минералогии на платформе конгресса.

Для получения дополнительной информации о спонсорстве, пожалуйста, свяжитесь с нами.

Подробная информация на geo.komisc.ru/icam2019

По всем вопросам можно обращаться:
kotova@geo.komisc.ru

Транспорт



Конгресс состоится на базе Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова.

Добраться до Белгорода из Москвы и Санкт-Петербурга можно самолётом (показано на карте) и по железной дороге: из Москвы два ежедневных высокоскоростных поезда отправляются с Курского вокзала, время в пути около 7 часов.

В рамках Конгресса будет работать **выставка** аналитического оборудования известных в мире фирм, нацеленных на потребности горнодобывающих, научно-исследовательских и других организаций, деятельность которых связана с прикладной минералогией.

На книжной **выставке** участники смогут приобрести продукцию ведущих издательств.

Организаторы



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ
И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ





14th International Congress for Applied Mineralogy

Belgorod, Russia | 23–27 Sept 2019

www.geo.komisc.ru/icam2019

ICAM 2019 themes

- T1: Geometallurgy, technological mineralogy and processing of mineral raw.
- T2: Industrial minerals, precious stones, ores and mining.
- T3: Oil and gas reservoirs, including gas hydrates.
- T4: Analytical methods, instrumentation and automation.
- T5: Advanced materials with improved characteristics, including technical ceramics and glass.
- T6: Building materials.
- T7: Biomimetic materials on a mineral basis, biomineralogy.
- T8: Environment and energy resources.
- T9: Cultural heritage, artifacts and their preservation.

Deadline for paper submission: December 1, 2018



Call for papers

ICAM-2019 Proceedings will be published by Springer Science in a fully indexed volume (Scopus).

Delegates are invited to submit original manuscripts not published elsewhere before, within the themes of the ICAM 2019. Manuscripts **MUST** be submitted through the online editorial system; submissions via postal mail or email will **NOT** be considered. Manuscripts are strictly limited to four (4) typeset pages, including title, authors and affiliations, keywords, main text, literature references, figures, and tables. For students, postgraduates and retired, paying a fee of 150 euros, manuscripts are strictly limited to two (2) typeset pages. A template for manuscript preparation is available at the Congress web-page.

The Congress registration fee includes Congress Proceedings (to be published by Springer Science), access to all Congress events (technical sessions, meetings, exhibition), coffee and tea breaks, lunches, technical visit to the Lebedinsky Processing Plant. Until December 1, 2018, the early registration fee is 300 EUR. A reduced registration fee of 150 EUR applies for students, postgraduates and doctoral students, as well as non-working retirees (proof of status required with registration).

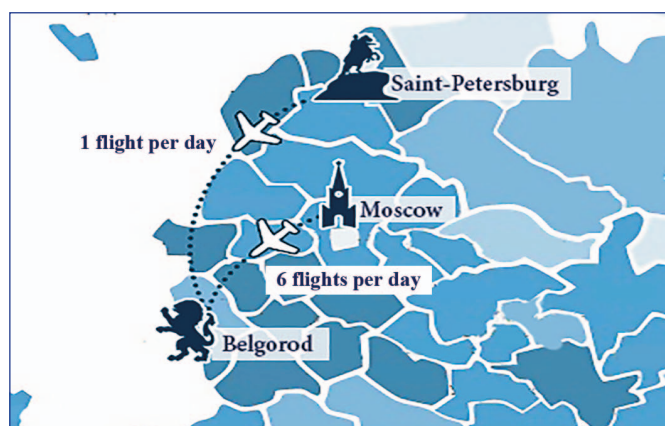
Delegates are invited to submit **workshop** proposals.

For additional information regarding sponsorship please contact us.

Detailed information on geo.komisc.ru/icam2019

If you have any questions, please contact:
kotova@geo.komisc.ru

Transport



14th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM2019) will be held at Belgorod State Technological University named after V. G. Shukhov, Russia, Belgorod.

You can reach Belgorod from Moscow and St. Petersburg by plane (shown on the map), from Moscow by rail: two daily high-speed trains depart from Kursk railway station. Travel time is around 7 hours.

Analytical equipment from world renowned companies aimed at the needs of mining, research and other organizations whose activities are related to applied mineralogy will be presented at ICAM-2019 **exhibition**.

At the book **exhibition**, participants will be able to purchase products from leading publishers.

Organizers



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ
И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ



Ответственный за выпуск:
Д. А. Шушков

Редакторы издательства:
О. В. Габова,
К. В. Ордин (английский)

Компьютерная верстка:
Р. А. Шуктомов

Свид. о рег. средства массовой информации
ПИ № ФС77-56817 от 29.01.2014
Подписано в печать 31.09.2018

Тираж 155
Заказ 1082
Адрес редакции и издательства:
167982, Сыктывкар, Первомайская, 54

Тел.: (8212) 24-51-60
Эл. почта: vestnik@geo.komisc.ru