



## Содержание

### Научные статьи

Геологическая позиция и возраст шокурбинской свиты на Приполярном Урале <i>А. М. Пыстин, Ю. И. Пыстина</i> .....	3	The Early Silurian <i>Ozarkodina Kozhimica</i> group (Conodonta) from the Subpolar Urals <i>L. V. Sokolova</i> .....	30
Пример использования структурных методов для корреляции и расчленения верхнерифейских и нижнепалеозойских отложений северной части Приполярного Урала <i>И. Л. Потапов, К. С. Попвасев</i> .....	10	Физико-химическая модель поведения титана в профиле выветривания <i>В. А. Копейкин</i> .....	35
Фациальная структура и количественные параметры плейстоценовых отложений подводной континентальной окраины Земли Уилкса и моря Росса (Антарктида) <i>М. А. Левитан, Т. Н. Гельви, Л. Г. Домарацкая</i> .....	17	Металлические микросферы в карбонатитах Южного Урала <i>В. Г. Кориневский, Е. В. Кориневский, И. А. Блинов, В. А. Котляров</i> .....	39
Палеогеографическая история <i>Lycopodiella Inundata</i> (L.) Holub на Европейском Севере <i>Т. И. Марченко-Ваганова, Ю. В. Голубева, Л. В. Тетерюк, Ю. А. Бобров</i> .....	23	Особенности определения остаточных напряжений в алмазе с помощью рамановской спектроскопии включений углеродных веществ <i>С. И. Исаенко, Т. Г. Шумилова</i> .....	47
		Образование Zn-содержащих фаз в результате микробиально обусловленной коррозии <i>Ю. С. Симакова, Л. В. Леонова</i> .....	56

### Хроника, события, факты

Наталья Николаевна Тимонина (К юбилею) .....	62	Хроника .....	64
Профессионал в области физики минералов (К 60-летию В. П. Лютоева) .....	63		

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:

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



## Content

### Scientific articles

- |  |    |   |    |
|--|----|---|----|
| Geological position and age of the Shchokurya suite on the Subpolar Urals<br><i>A. M. Pystin, Yu. I. Pystina</i> .....   | 3  | The Early Silurian Ozarkodina Kozhimica group (Conodonts) from the Subpolar Urals<br><i>L. V. Sokolova</i> .....  | 30 |
| An example of the use of structural methods for the correlation and separation of the upper riphean and lower paleozoic formation of the northern part of the Subpolar Urals<br><i>I. L. Potapov, K. S. Popvasev</i> ..... | 10 | Physical-chemical model of the behavior of titanium in a weathering profile<br><i>V. A. Kopeikin</i> .....  | 35 |
| Facies structure and quantitative parameters of Pleistocene sediments from submarine continental margin of Wilkes Land and the Ross Sea (Antarctica)<br><i>M. A. Levitan, T. N. Gelvi, L. G. Domaratskaya</i> .....        | 17 | Metallic microspherules in carbonatites of the Southern Urals<br><i>V. G. Korinevsky, E. V. Korinevsky, I. A. Blinov, V. A. Kotlyarov</i> .....                     | 39 |
| The paleogeographic history of the <i>Lycopodiella inundata</i> (L.) Holub (lycopodiaceae) in the European North<br><i>T. I. Marchenko-Vagapova, Y. V. Golubeva, L. V. Teteryuk, Y. A. Bobrov</i> .....                    | 23 | The features of determination of residual stress in the diamond by raman spectroscopy of carbon substance inclusions<br><i>S. I. Isaenko, T. G. Shumilova</i> ..... | 47 |
|  |    | Formation of Zn-containing phases as a result of microbial conditioned corrosion<br><i>Y. S. Simakova, L. V. Leonova</i> .....                                      | 56 |

### Chronicle, events, facts

- |   |    |                 |    |
|---|----|-----------------|----|
| Natalya Nikolaevna Timonina (For jubilee) .....                               | 62 | Chronicle ..... | 64 |
| Professional in area of physics of minerals (for V.P. Lyutov's Jubilee) ..... | 63 |                 |    |

**Chief Editor** A. M. Askhabov, **Deputy Chief Editor** O. B. Kotova,  
**Executive Director** 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. Voytekhovskiy</i> , Saint Petersburg, 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 Männik</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 ШОКУРЬИНСКОЙ СВИТЫ НА ПРИПОЛЯРНОМ УРАЛЕ

А. М. Пыстин<sup>1</sup>, Ю. И. Пыстина<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *pystin@geo.komisc.ru*

<sup>2</sup>СГУ им. Питирима Сорокина, Сыктывкар

Рассмотрены геологическая позиция и возраст шокурьинской свиты на Приполярном Урале, которая в современных стратиграфических схемах относится к ниже- или среднерифейским образованиям. Впервые полученные U-Pb-датировки цирконов указывают на раннепротерозойское время проявления ранних этапов метаморфизма шокурьинской свиты. Верхний возрастной рубеж формирования терригенно-карбонатного субстрата свиты предварительно можно ограничить минимальным возрастом основной популяции терригенных цирконов (около 2.5 млрд лет). Эти данные подтверждают результаты ранее выполненных структурно-петрологических и минералогических исследований, на основе которых сформировано представление о том, что шокурьинская свита вместе с маньохеинской свитой и няртинским комплексом относятся к образованиям одного (нижнедокембрийского) структурного этажа, а верхнепротерозойский разрез (верхнедокембрийского структурного этажа) на Приполярном Урале начинается с ошизской толщи пуйвинской свиты средне- или позднерифейского возраста.

**Ключевые слова:** Приполярный Урал, верхний докембрий, метаморфизм, циркон, изотопный возраст.

## GEOLOGICAL POSITION AND AGE OF THE SHCHOKURYA SUITE IN THE SUBPOLAR URALS

A. M. Pystin<sup>1</sup>, Yu. I. Pystina<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Geology of the Komi SC UB RAS, Syktyvkar

<sup>2</sup>Syktyvkar State University named after Pitirim Sorokin, Syktyvkar

The geological position and age of the Shchokurya suite in the Subpolar Urals are considered, which in modern stratigraphic schemes refers to the Lower or Middle Riphean formations. For the first time the U-Pb-dating of zircons indicates the Early Proterozoic time of the early stages of the metamorphism of the rocks of the Shchokurya suite. The upper age limit for the formation of the terrigenous-carbonate substrate of the suite may be previously limited to the minimum age of the main population of terrigenous zircons (about 2.5 Ga). These data confirm the results of previous structural, petrological and mineralogical studies, on the basis of which the idea was formed that the Shchokurya suite with the Manhobeyu suite and the Nyartin complex belonged to the structures of one (Lower Precambrian) structural story, and the Upper Proterozoic section (the Upper Precambrian structural story) in the Subpolar Urals began with the Oisez stratum of the Puyva suite of Middle or Late Riphean age.

**Keywords:** Subpolar Urals, Upper Precambrian, metamorphism, zircon, isotope age.

### Введение

На Приполярном Урале выделяется вулканогенно-терригенно-карбонатная шокурьинская свита. В схеме последнего (четвертого) Уральского межведомственного стратиграфического совещания [18] она расположена выше базальной терригенной маньохеинской свиты раннерифейского возраста и завершает разрез бурзяния. Юрмагинская эратема в этой схеме представлена вулканогенно-осадочной пуйвинской свитой, а каратавская (снизу вверх) — терригенной хобеинской, терригенно-карбонатной мороинской и существенно вулканогенной саблегорской свитами (рис. 1). При проведении геологических съемок в 80—90-е годы прошлого столетия и последующих картографических работ, а также различных тематических геологических исследований заключение о стратиграфической позиции свиты, закрепленное решением упомянутого совещания (ее положение между нижележащей маньохеинской и вышележащей пуйвинской свитами), не подвергалось сомнению, но вопрос о возрасте отложений оставался спорным. Возраст свиты, по представлениям разных исследователей, варьируется в интервале от раннего протерозоя до среднего рифея.

Статья является попыткой оценки возраста свиты на основе результатов впервые выполненных U-Pb-изотопных датировок цирконов, с учетом ранее полученных структурных, петрологических и минералогических данных.

### Стратиграфическая позиция и предполагаемый возраст шокурьинской свиты: современное состояние вопроса

Шокурьинская свита выделена К. А. Львовым [10] в доордовикском разрезе Приполярного Урала. При этом глубокометаморфизованные образования, залегающие в его основании (шагмагинская свита), были отнесены к верхнему протерозою, а все вышележащие стратиграфические подразделения (ошизская, пуйвинская, шокурьинская, хобеинская и маньинская свиты) — к кембрию. По К. А. Львову, шокурьинская свита представлена существенно карбонатными отложениями, завершающими нижний седиментационный цикл кембрия. В 50—60-е годы прошлого столетия при проведении региональных исследований коллективом Института геологии Коми филиала АН СССР (ныне Института геологии Коми НЦ УрО РАН) под руководством М. В. Фишмана глубокометаморфизованные толщи были

объединены в николайшорскую свиту и отнесены к нижнему докембрию, а более молодые стратиграфические подразделения, причисленные К. А. Львовым к кембрию, выведены на рифейский возрастной уровень [19]. При этом названия свит и их стратиграфическая последовательность были сохранены.

В эти же годы на крайнем северо-восточном участке развития шокурьинской свиты по сборам В. С. Шальных были установлены остатки трубчатых водорослей *Nelcanella* sp. и новый вид *Murandavia Magna* Vol., сходных по внешнему виду и строению с водорослями мурандавской свиты Мал. Хингана и гонамской свиты Саяно-Муйского района Сибири. На основании этих находок А. Г. Вологдин [2] датировал отложения шокурьинской свиты нижним протерозоем или низами верхнего протерозоя.

Л. Т. Белякова [1] на основе результатов собственных исследований и обобщения материалов крупномасштабных геологических съемок пришла к выводу, что шокурьинская свита подстилает ошизскую свиту (толщ — по Л. Т. Беляковой), а не наращивает пуйвинскую свиту, как считали предыдущие исследователи, и, основываясь на упомянутых выше находках водорослей, отнесла ее к нижнему рифею. Она показала, что в разрезе свиты кроме карбонатных пород существенная роль принадлежит терригенным отложениям, особенно в ее нижней части. Кроме того, Л. Т. Белякова выделила из состава нижележащей николайшорской свиты комплекс преимущественно низкотемпературных слюдястых кристаллических сланцев в качестве базальной маньхобеинской свиты нижнего рифея и предложила новую схему стратиграфического расчленения докембрийских толщ Приполярного Урала, сопоставимую со схемой стратиграфии докембрия Башкирского антиклинория на Южном Урале, где известен один из наиболее полных разрезов рифея. Эта схема, уже упомянутая во введении, была принята на Третьем (1977 г.) и затем одобрена на Четвертом (1991 г.) Уральском межведомственном стратиграфическом совещании [18].

При проведении геолого-съемочных работ в 80–90-е годы прошлого столетия с участием авторов настоящей статьи было подтверждено заключение Л. Т. Беляковой, что шокурьинская свита залегает ниже пуйвинской свиты и ошизской толщи [13, 15]. В вопросе о возможном возрасте свиты нами была поддержана позиция Ю. Р. Беккера [8], который на основании сопоставления уральских докембрийских комплексов с докембрием платформенных областей считал возможным корреляцию сланцево-кварцито-карбонатных отложений (шокурьинской свиты) Приполярного Урала с онежской серией Карелии, принадлежащей к верхам разреза нижнего протерозоя. Нами также было сделано заключение, что выделение так называемой базальной маньхобеинской свиты проблематично, так как она представляет собой нестратифицированный комплекс низкотемпературных диафоритов и катаклазитов по высокотемпературным метаморфитам, аналогичных тем, которыми сложен няргинский комплекс [12–14].

При геологическом доизучении масштаба 1 : 200000 [5] и издании листа Q—40, 41 Государственной карты Российской Федерации масштаба 1 : 1000000 [6] возраст отложений шокурьинской и маньхобеинской свит был определен как среднерифейский. Основанием для отнесения шокурьинской свиты к среднему рифею послужили данные Я. Э. Юдовича и его коллег [3], свидетельствующие об аномальной обогащенности пород барием, что по-

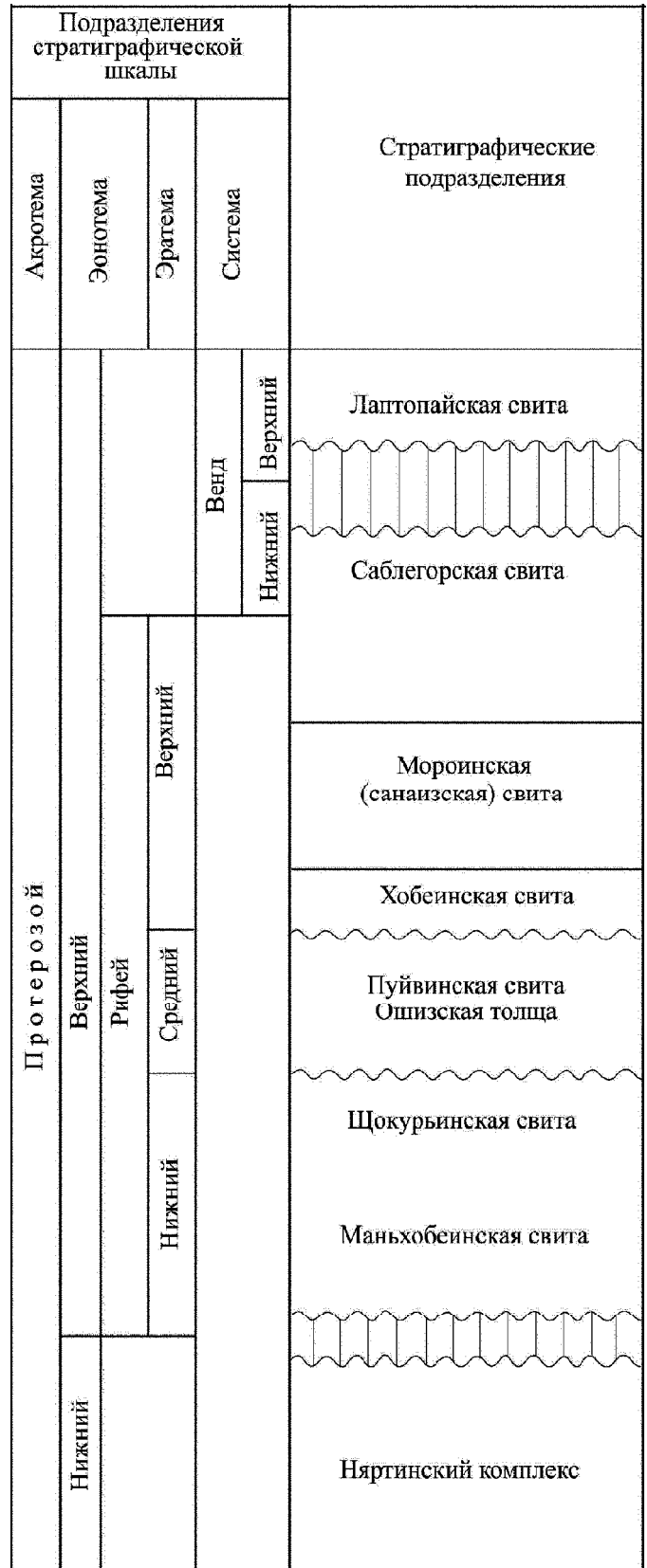


Рис. 1. Схема стратиграфии докембрийских образований Приполярного Урала (по [18])

Fig. 1. Scheme of stratigraphy of Precambrian formations of the Subpolar Urals (according to [18])



зволило сопоставлять ее с авзянской свитой среднего рифея в Башкирском антиклинории.

Таким образом, на сегодняшний день вопрос о возрасте шокуринской свиты остается нерешенным. Как следует из вышеизложенного, возраст свиты, по данным разных авторов, варьируется от раннего протерозоя до среднего рифея. Обоснованием раннерифейского возраста, как было отмечено выше, являются единичные находки протерозойских водорослей. Кроме того, эту точку зрения подтверждает факт залегания рассматриваемых отложений под пуйвинской свитой, возраст которой считается среднерифейским [1, 5, 18] или позднерифейским [6]. Предположение о принадлежности этих образований к дорифеидам основано на схожести геологической позиции и строения сланцево-кварцито-карбонатных толщ (шокуринской свиты) Приполярного Урала с онежской серией Карелии, принадлежащей к верхам разреза нижнего протерозоя [8]. Это мнение подтверждается результатами структурных исследований, общностью метаморфической эволюции шокуринской свиты и няргинского комплекса и минералогическими данными, в частности наличием в шокуринской свите типичных для раннедокембрийских комплексов Урала метаморфогенных цирконов «гранулитового» и «мигматитового» типов<sup>1</sup> [15, 16].

### Обоснование возраста шокуринской свиты

#### Геологические и палеонтологические данные

Наше предположение о том, что шокуринская свита относится к образованиям нижнего (дорифейского) структурного этажа, основывается на следующих данных [12–16]:

- низкий уровень метаморфизма пород обусловлен интенсивным проявлением диафтореза; среди низкотемпературных метаморфитов присутствуют реликты высокотемпературных минеральных парагенезисов;

- по степени и характеру пликативной деформации шокуринская свита аналогична няргинскому комплексу и резко отличается от вышезалегающих относительно слабо деформированных отложений;

- по составу, весовым соотношениям и морфологическим особенностям акцессорных минералов метатерригенные породы шокуринской свиты сопоставимы с аналогичными породами няргинского комплекса;

- в шокуринской свите, как и в метаморфитах няргинского комплекса и других нижнедокембрийских комплексах Урала, присутствует метаморфогенный циркон «гранулитового» типа.

Поскольку шокуринская свита сложена низкотемпературными диафоритами по высокотемпературным метаморфическим породам, и более того, для нее характерно наличие цирконов «гранулитового» типа, можно предположить, что метаморфизм пород, как и в няргинском комплексе, достигал условий гранулитовой фации. В таких условиях возможность сохранности трубчатых водорослей *Nelcanella* sp. и *Murandavia Magna* Vol., которые были обнаружены В. С. Шальных и описаны А. Г. Вологдиным [2], как и любых других органических остатков, весьма сомнительна. В процессе проведения геологичес-

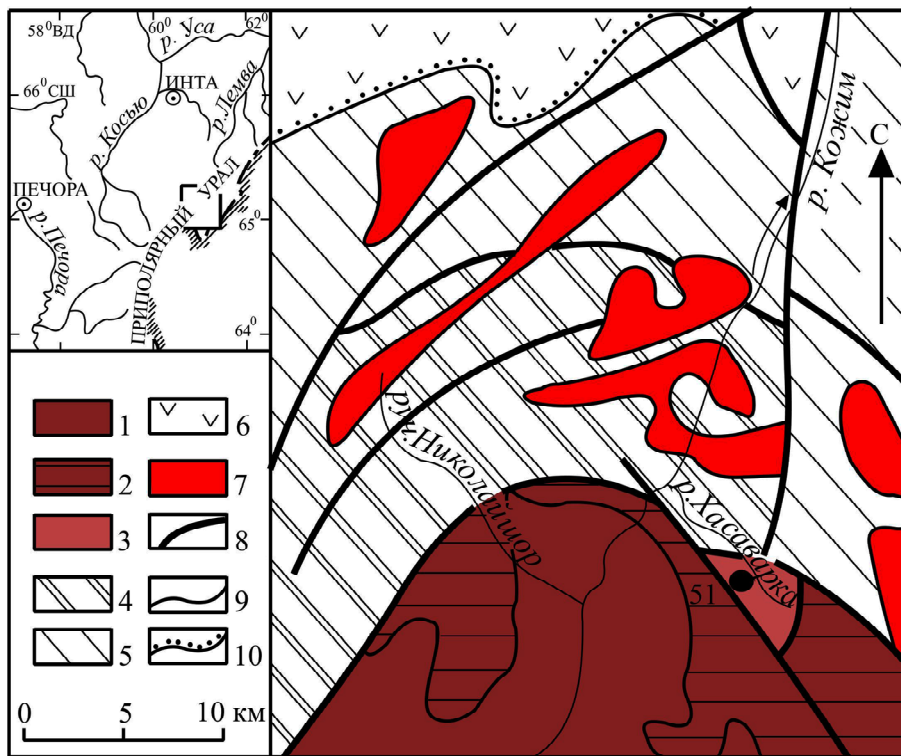
кой съемки северной части Приполярного Урала и многолетних специализированных геологических исследований на этой территории мы многократно пытались повторить находки ископаемых водорослей в карбонатных породах шокуринской свиты, но безуспешно. Не увенчались успехом предпринятые в этом направлении усилия и других геологов, например, В. Н. Иванова и его коллег [5]. Учитывая, что выходы шокуринской свиты в северо-восточном крыле Хобеизской антиклинали находятся в зоне интенсивного развития разрывных нарушений (рис. 2), в ее разрезе могут быть «чужеродные» линзы более молодых отложений. В частности, в непосредственной близости от крупного выхода шокуринской свиты в истоках рек Хасаварки и Балбанью обнажается широкая полоса слабометаморфизованной карбонатсодержащей мороинской свиты, фрагменты которой могут присутствовать в поле распространения шокуринских мраморов. Заключение А. Г. Вологдина о возрасте карбонатных пород, содержащих остатки трубчатых синезеленых водорослей (ранний протерозой или начало позднего протерозоя), не выглядит бесспорным. Так, в источнике [5] со ссылкой на отчетные материалы О. А. Кондияйна и его соавторов отмечается, что род *Murandavia* распространен в постраниферейских отложениях, а *Nelcanella* sp. является «сквозной» формой.

#### Геохронологические данные

Для уточнения возраста шокуринской свиты и основных возрастных рубежей метаморфического преобразования пород было выполнено изотопно-геохронологическое изучение цирконов из прослая кварцитов (проба 51), залегающих среди карбонатсодержащих слюдястых кристаллических сланцев на правом берегу р. Хасаварки в ее среднем течении (рис. 2). В породе циркон представлен тремя морфотипами. Первый из них составляют детритовые цирконы светло-розового цвета округлой, обычно шаровидной формы размером 50–250 мкм. Поверхность зерен равномерно шероховатая. Второй морфотип представлен цирконами «гранулитового» типа. Кристаллы размером 50–200 мкм также шаровидные, но с обилием граней и гладкой блестящей поверхностью. Цвет зерен темно-розовый. Оптическая зональность отсутствует. Третий преобладающий в пробе морфотип — бесцветные и бледно окрашенные розовые призматические цирконы «мигматитового» типа с хорошо выраженной оптической зональностью. Размер зерен по длинной оси 100–300 мкм.

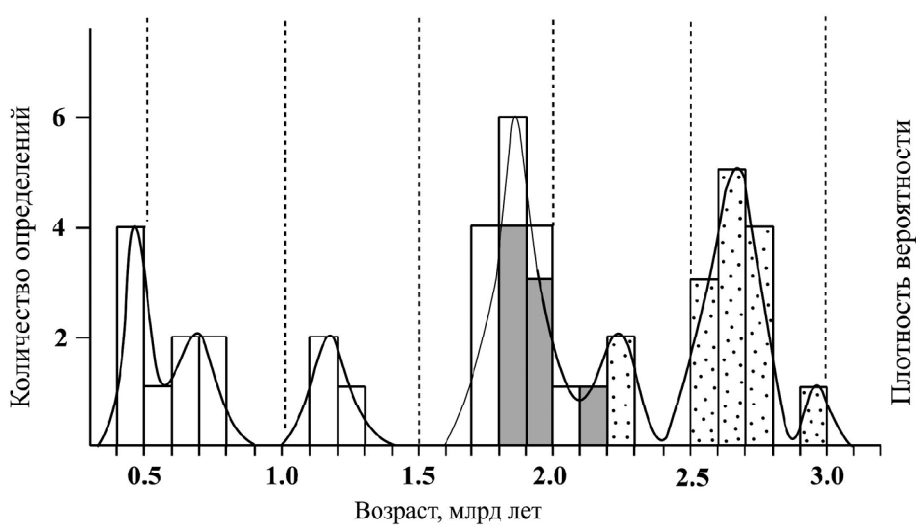
Изотопные датировки были получены по 50 зернам цирконов. Четыре возрастных определения с высокой степенью дискордантности ( $D \geq 10\%$ ) были исключены из рассмотрения. Изотопно-геохронологические данные по оставшимся 46 определениям приведены в таблице, а гистограмма распределения датировок цирконов показана на рис. 3. При этом за время кристаллизации цирконов нами был принят возраст, вычисленный по отношению  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ , так как для целей данной работы наибольший интерес представляют датировки, превышающие 1 млрд лет. Как видно из таблицы,  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -изотопный возраст детритовых цирконов находится в интервале  $(2901 \pm 30)$  —

<sup>1</sup> Типизация метаморфогенных цирконов дается по А. А. Краснобаеву [9] и Ю. И. Пыстиной [15]. Цирконы «гранулитового» типа — изометричные, часто шаровидные слабозональные или незональные кристаллы с обилием граней; цирконы «мигматитового» типа — отчетливо зональные призматические кристаллы. Подробно вопрос типизации метаморфогенных цирконов из гнейсомигматитовых комплексов Урала рассмотрен в монографии Ю. И. Пыстиной и А. М. Пыстина [16].



**Рис. 2.** Схема геологического строения северной части Приполярного Урала: 1 — няртинский гнейсомигматитовый комплекс (PR<sub>1</sub>); 2 — маньхобеинская свита (PR<sub>1</sub>); 3 — шокуринская свита (PR<sub>1</sub>); 4 — пуйвинская свита (RF<sub>2</sub>?); 5 — верхнерифейские отложения (RF<sub>3</sub>) нерасчлененные; 6 — палеозойские отложения (Є<sub>3</sub>—O) нерасчлененные; 7 — граниты; 8 — разломы; 9 — границы стратиграфических, интрузивных и метаморфических подразделений; 10 — границы стратиграфических несогласий; черный кружок — место отбора пробы 51

**Fig. 2.** Scheme of the geological structure of the northern part of the Subpolar Urals: 1 — Nyartin gneiss-migmatite complex (PR<sub>1</sub>); 2 — Manhobeyu suite (RF<sub>1</sub>?); 3 — Shshokurya suite (RF<sub>1</sub>?); 4 — the Puyva suite (RF<sub>2</sub>?); 5 — Upper Riphean deposits (RF<sub>3</sub>) undivided; 6 — Paleozoic deposits (Є<sub>3</sub>—O) undivided; 7 — granites; 8 — faults; 9 — boundaries of stratigraphic, intrusive and metamorphic divisions; 10 — boundaries of stratigraphic disagreements; Black mugs — sampling site 51



**Рис. 3.** Гистограмма распределения и график плотности вероятности  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  возрастов цирконов из кварцита шокуринской свиты (проба 51). На гистограмме показаны цирконы: детритовые — точками, «гранулитовые» — серым тоном, «мигматитовые» — без цветовой и штриховой нагрузки

**Fig. 3.** The histogram of distribution and the graph of the probability density of the  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  ages of zircons from the quartzite of the Shshokurya suite (sample 51). The histogram shows zircons: detritus — with dots, «granulite» — with a gray tone, «migmatite» — without color and stroke load



## Результаты U-Pb (LA-ICP-MS)-датирования цирконов из кварцита шокуринской свиты (проба 51)

## Results of U-Pb (LA-ICP-MS)-dating of zircons from quartzite of Shchokurya suite (sample 51)

Номер зерна Grain number	Изотопные отношения ± % (1σ) Isotope ratios ± % (1σ)		Rho	Возраст ± 1σ, млн лет Age ± 1σ, My		D, %	Th/U
	<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U	<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U		<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb		
	1	0.5972 ± 0.9		17.2343 ± 1.5	0.60		
2	0.5603 ± 1.1	15.1282 ± 2.3	0.47	2868 ± 25	2792 ± 38	-1.56	0.15
3	0.5439 ± 1.1	14.3316 ± 2.3	0.47	2800 ± 25	2752 ± 39	-0.99	0.10
4	0.5252 ± 1.2	13.6145 ± 2.5	0.47	2721 ± 26	2725 ± 41	0.08	0.84
5	0.5447 ± 1.2	14.0509 ± 2.7	0.45	2803 ± 28	2717 ± 44	-1.78	0.42
6	0.4954 ± 1.1	12.5864 ± 2.3	0.48	2594 ± 24	2692 ± 39	2.13	0.05
7	0.5067 ± 1.0	12.7579 ± 1.8	0.56	2642 ± 22	2677 ± 31	0.74	0.94
8	0.4931 ± 0.9	12.0733 ± 1.6	0.58	2584 ± 20	2631 ± 29	1.01	0.83
9	0.5177 ± 1.0	12.6571 ± 1.9	0.52	2689 ± 22	2628 ± 33	-1.30	0.75
10	0.4814 ± 1.2	11.4390 ± 2.5	0.46	2533 ± 24	2581 ± 42	1.04	0.48
11	0.4780 ± 1.1	11.2396 ± 2.2	0.48	2519 ± 22	2563 ± 37	0.98	0.04
12	0.5027 ± 1.1	11.5699 ± 2.2	0.49	2626 ± 23	2527 ± 37	-2.11	0.06
13	0.5602 ± 1.0	12.8817 ± 2.1	0.49	2868 ± 24	2525 ± 36	-6.85	0.35
14	0.4843 ± 0.9	9.7324 ± 1.7	0.55	2546 ± 20	2297 ± 31	-5.35	0.07
15	0.3949 ± 1.1	7.5958 ± 2.3	0.47	2145 ± 20	2221 ± 40	1.82	0.26
16	0.4069 ± 1.1	7.5372 ± 2.5	0.45	2201 ± 21	2156 ± 44	-1.06	0.31
17	0.4113 ± 0.9	6.7471 ± 1.6	0.58	2221 ± 17	1941 ± 30	6.41	0.25
18	0.3974 ± 0.8	6.4764 ± 1.6	0.57	2157 ± 17	1929 ± 31	-5.30	0.47
19	0.3547 ± 1.0	5.7564 ± 1.9	0.53	1958 ± 17	1921 ± 36	-0.91	0.34
20	0.3567 ± 1.0	5.6898 ± 1.7	0.56	1967 ± 16	1891 ± 33	-1.87	2.05
21	0.3258 ± 1.1	5.1535 ± 2.3	0.47	1817 ± 18	1877 ± 43	1.55	0.05
22	0.3562 ± 0.9	5.6132 ± 1.6	0.58	1964 ± 16	1869 ± 31	-2.35	0.25
23	0.3619 ± 1.2	5.6732 ± 2.6	0.44	1991 ± 20	1860 ± 47	-3.21	0.19
24	0.3053 ± 1.2	4.7760 ± 2.6	0.45	1718 ± 18	1856 ± 47	3.67	0.50
25	0.4101 ± 1.2	7.0541 ± 2.6	0.45	2216 ± 22	2026 ± 46	-4.39	1.03
26	0.3553 ± 1.0	5.7322 ± 1.9	0.52	1960 ± 17	1911 ± 36	-1.21	0.44
27	0.3670 ± 1.0	5.7362 ± 2.0	0.51	2015 ± 18	1854 ± 37	-3.89	0.48
28	0.3286 ± 1.1	5.0922 ± 2.5	0.45	1831 ± 18	1839 ± 45	0.19	0.30
29	0.33976 ± 1.0	5.1235 ± 1.9	0.52	1886 ± 16	1789 ± 37	-2.41	0.35
30	0.3524 ± 1.0	5.2496 ± 1.7	0.55	1946 ± 16	1767 ± 33	-4.38	1.11
31	0.2663 ± 0.9	3.9598 ± 1.6	0.58	1522 ± 12	1764 ± 31	6.84	0.19
32	0.2765 ± 1.0	4.0813 ± 2.0	0.51	1574 ± 14	1750 ± 37	4.88	0.05
33	0.2083 ± 1.0	2.3423 ± 1.9	0.52	1220 ± 11	1234 ± 38	0.43	0.43
34	0.1792 ± 1.0	1.9437 ± 2.2	0.47	1063 ± 10	1164 ± 45	3.18	0.35
35	0.2053 ± 1.0	2.2218 ± 2.1	0.49	1204 ± 11	1159 ± 43	-1.31	0.37
36	0.0795 ± 1.2	0.7011 ± 3.3	0.37	493 ± 6	740 ± 70	9.37	0.72
37	0.1178 ± 1.1	1.0335 ± 2.6	0.43	718 ± 8	729 ± 56	0.38	0.89
38	0.0749 ± 1.1	0.6299 ± 2.9	0.40	466 ± 5	639 ± 62	6.55	0.24
39	0.0805 ± 1.2	0.6706 ± 3.2	0.37	499 ± 6	617 ± 69	4.37	0.98
40	0.0818 ± 0.9	0.6558 ± 2.0	0.48	507 ± 5	535 ± 46	1.03	0.95
41	0.0792 ± 1.2	0.6221 ± 2.9	0.41	491 ± 6	491 ± 64	0.00	0.60
42	0.0800 ± 1.0	0.6240 ± 2.2	0.44	496 ± 5	476 ± 51	-0.73	0.93
43	0.0845 ± 1.0	0.6578 ± 2.1	0.48	523 ± 5	469 ± 48	-1.85	1.42
44	0.0841 ± 1.0	0.6448 ± 2.1	0.47	521 ± 5	437 ± 49	-2.92	0.56
45	0.0622 ± 1.5	0.4714 ± 4.8	0.31	389 ± 6	410 ± 106	0.74	0.77

Примечание. Мофогипы цирконов: детритовые (1–15), «гранулитовые» (15–24), «мигматитовые» (25–45).

Note. Zircon mofotypes: detritus (1–15), «granulite» (15–24), «migmatite» (25–45).

(2221 ± 40) млн лет. Основная возрастная популяция цирконов этого морфотипа (2792–2525 млн лет) включает двенадцать датировок. По цирконам «гранулитового» типа максимальное значение <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb-возраста (2156 ± 44 млн лет) в пределах погрешности совпадает с изохронным возрастом «гранулитовых» цирконов из гнейсов няртинского комплекса (2127 ± 31 млн лет). Более низкие цифры, полученные для цирконов «гранулитового» типа (1941–1856 млн лет), обусловлены, по-видимому, нарушением

изотопных систем и «омоложением» возрастных определений при повторном метаморфизме и гранитизации, время проявления которых фиксируется датировками цирконов «мигматитового» типа: 2026–1750, 1234–1159 и 740–410 млн лет.

Приведенные геохронологические данные указывают на раннепротерозойский возраст наиболее ранних эпизодов в истории метаморфизма шокуринской свиты (не менее 2.1 млрд лет назад). Этот рубеж может быть принят



за время завершения формирования терригенно-карбонатного субстрата свиты, а нижний возрастной рубеж, скорее всего, следует ограничить минимальным возрастом основной популяции терригенных цирконов (около 2.5 млрд лет), так как более молодые датировки этих цирконов ( $(2297 \pm 31)$  и  $(2221 \pm 40)$  млн лет) могут быть следствием их «омоложения» в связи с частичным нарушением изотопных систем в цирконах в условиях полиметаморфизма.

### Заключение

Таким образом, результаты изотопно-геохронологических исследований детритовых и метаморфогенных цирконов из кварцитов шокурьинской свиты, с учетом ранее проведенного сравнительного анализа структурных, петрографических и минералогических особенностей докембрийских образований Приполярного Урала, позволяют сделать заключение о том, что рассматриваемая свита относится к нижнепротерозойским стратонам и сформировалась в интервале около 2.5–2.1 млрд лет назад. Этим подтверждается возможность корреляции шокурьинской свиты с онежской серией Карелии, принадлежащей к верхам разреза нижнего протерозоя [8]. По недавно полученным данным, возраст базитов из субвулканических даек, залегающих в разрезе онежской серии, определенный U-Pb-изохронным методом по цирконам, равен  $(2150 \pm 60)$  и  $(2180 \pm 60)$  млн лет [7]. Приведенные датировки вполне вписываются в предполагаемый нами интервал формирования шокурьинской свиты. Провинциальной особенностью шокурьинской свиты, отличающей ее от онежской серии, является кальцитовый состав мраморов. Для онежской серии, как, впрочем, и для многих других докембрийских стратонов, содержащих карбонатные толщи, более характерны доломиты. На эту аномальную особенность шокурьинской свиты впервые обратил внимание Я. Э. Юдович и объяснил ее формированием пород в условиях сухого климата и ослабленного континентального выветривания [3]. Несомненно, этот факт необходимо учитывать в дальнейшем при проведении региональных палеоклиматических и палеогеодинамических реконструкций.

Новое представление о геологической позиции и возрасте шокурьинской свиты заставляет нас обратиться к схемам стратиграфии, разработанным в середине прошлого века [11, 19], где в качестве базального стратиграфического подразделения верхнедокембрийского разреза Приполярного Урала предлагалась ошизкая свита (в современном понимании ошизкая толща пуйвинской свиты) средне- или позднерифейского возраста. Уточнение в эти схемы вносит предлагаемое нами изменение стратиграфической позиции шокурьинской свиты, включение ее наряду с няртинским комплексом и маньхобеинской свитой (точнее, диафторитов по высокотемпературным метаморфитам) в состав дорифейского структурного этажа.

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. 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. ред. 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. Важенин и др. СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2001б. 342 с.
7. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1 000 000. Серия Балтийская. Лист Р-35, 36 — Петрозаводск. Объяснительная записка / А. В. Максимов, Ю. Б. Богданов, О. А. Воинова и др. СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2015. 400 с.
8. Докембрий континентов / В. П. Арсентьев, Ю. Р. Беккер, А. В. Благоднаров и др. Новосибирск: Наука, 1978. 320 с.
9. Краснобаев А. А. Циркон как индикатор геологических процессов. М.: Наука, 1986. 152 с.
10. Львов К. А. Стратиграфия протерозоя и нижнего палеозоя Приполярного Урала // Тр. Геол. ин-та АН СССР. Вып. 35. 1959. С. 51–73.
11. Пучков В. Н. Структурные связи Приполярного Урала и смежной части Русской платформы. Л.: Наука, 1975. 208 с.
12. Пыстин А. М. Карта метаморфизма Приполярного и южной части Полярного Урала / Коми НЦ УрО АН СССР. Сыктывкар, 1991. 20 с. (Научные доклады).
13. Пыстин А. М. Полиметаморфические комплексы западного склона Урала. СПб.: Наука, 1994. 208 с.
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. науч. конф. с международ. 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., Буянтубе 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.

## Reference

1. Belyakova L. T. *Geosinklinalnyy rifey severa Urala* (Geosynclinal Riphean of the North of the Urals). Author's abstract. Cand. Dis., Moscow, 1972, 26 p.
2. Vologdin A. G. *K otkrytiyu ostatkov proterozoysskikh 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-Severouralskogo regiona* (The deep structure of the Timan-Severouralsk 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. Obyasnitelnaya 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. Obyasnitelnaya 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. *Gosudarstvennaya geologicheskaya karta Rossiyskoy federatsii. Masshtab 1:1 000 000. Seriya Baltiyskaya. List P-(35), 36—Petrozavodsk. Obyasnitelnaya zapiska* (State Geological Map of the Russian Federation. Scale 1: 1 000 000. Series Baltic. Sheet P-35, 36 — Petrozavodsk. Explanatory note). A. V. Maksimov, Yu. B. Bogdanov, O. A. Voinova et al. St. Petersburg: Cartographic factory VSEGEI, 2015, 400 p.
8. *Dokembriy kontinentov* (Precambrian continents). V. P. Arsent'ev, Yu. R. Becker, A. V. Blagonravov et al. Novosibirsk: Nauka, 1978, 320 p.
9. Krasnobaev A. A. *Tsirkon kak indikator geologicheskikh protsessov* (Zircon as an indicator of geological processes). Moscow: Nauka, 1986, 152 p.
10. 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. Is. 35, 1959, pp. 51—73.
11. 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.
12. 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.
13. Pystin A. M. *Polimetamorficheskiye komplekсы zapadnogo sklona Urala* (Polymetamorphic complexes of the western slope of the Urals). St. Petersburg: Nauka, 1994, 208 p.
14. Pystin A. M., Pystina Yu. I. *Bazalnyye otlozheniya verkhnego dokembriya v Timano-Severouralskom regione* (Basal deposits of the Upper Precambrian in the Timan-Severouralsk region). Lithosphere, 2014, No. 3, 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 uralskogo dokembriya* (Zircon chronicle of the Ural Precambrian). Ekaterinburg: UB RAS, 2002, 167 p.
17. Pystina Yu. I., Pystin A. M. *Novyye dannyye o paleoproterozoysskom vozraste metamorfizma porod nyartinskogo kompleksa (Pripolyarnyy Ural)* (New data on the Paleoproterozoic age of the metamorphism of the rocks of the Nyartinsk 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 tsentralnoy 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 sopostavleniya s SHRIMP dannymi* (U-Pb-isotope dating of zircons from PZ3-MZ magmatic complexes of the Transbaikal 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.



## ПРИМЕР ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ КОРРЕЛЯЦИИ И РАСЧЛЕНЕНИЯ ВЕРХНЕРИФЕЙСКИХ И НИЖНЕПАЛЕОЗОЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ СЕВЕРНОЙ ЧАСТИ ПРИПОЛЯРНОГО УРАЛА

И. Л. Потапов<sup>1</sup>, К. С. Попвасев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *ilpotapov@geo.komisc.ru*

<sup>2</sup>Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина, Сыктывкар

В статье изложены результаты изучения макро- и микроструктурных особенностей метаморфизованных отложений, слагающих среднюю и верхнюю части верхнедокембрийского (хобеинская и мороинская свиты) и нижнюю часть палеозойского (обеизская свита) разрезов на севере Приполярного Урала. Общими структурными признаками для всех этих свит являются как наличие сланцеватости, падающей на СЗ под средними и пологими углами, так и наличие похожих друг на друга ориентировок оптических осей кварца, характерных для пород, зерна кварца которых испытывали трансляционное (дислокационное) скольжение в условиях сжатия и сдвига. Отличительными структурными признаками хобеинской и мороинской свит от обеизской свиты являются, во-первых, наличие в первых двух асимметричных складок с осевыми плоскостями СВ-падения под крутыми углами, во-вторых, наличие наблюдаемого в поляризационный микроскоп кренуляционного кливажа и в-третьих, существование в двух первых свитах ориентировок оптических осей кварца, характерных для пород, претерпевших интенсивные складчатые деформации. Все это позволяет предложить дополнительные критерии для расчленения и корреляции рассматриваемых в данной работе метаморфических образований бассейна р. Кожим.

**Ключевые слова:** Приполярный Урал, докембрий, верхний рифей, нижний ордовик, структурная геология, складки, микроструктурный анализ, оптические оси кварца.

## AN EXAMPLE OF THE USE OF STRUCTURAL METHODS FOR THE CORRELATION AND SEPARATION OF THE UPPER RIPHEAN AND LOWER PALEOZOIC FORMATION OF THE NORTHERN PART OF THE SUBPOLAR URALS

I. L. Potapov<sup>1</sup>, K. S. Popvasev<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Geology Komi SC UB RAS, Syktyvkar

<sup>2</sup>Pitirim Sorokin Syktyvkar State University, Syktyvkar

The paper presents the results of studying the macro- and microstructural features of the metamorphic rocks average and top Low Precambrian (Hobein and Moroya suits) and the Lower part Paleozoic (Obeiz suite) sections in the North of the Subpolar Urals.

The macro and microstructural features of the rocks of the northern part of the Subpolar Urals, such as the Hobein, Moroya and Obeiz suites are studied in the article. The common structural features for all these formations are both the presence of the falling on the NW at medium and low angles, and the presence of similar orientations of the optical c-axes quartz fabric for rocks which quartz grains experienced translational (dislocation) sliding under compression and shear conditions. The distinctive structural features for the rocks of the Hobein and Moroya formations from the rocks of the Obeiz suite are, firstly, the presence of the early two asymmetric folds with axial planes of of the NE-falling at steep angles, and secondly, the presence of crenulation cleavage observed in the polarization microscope, and thirdly, the existence in these two sets of orientations of optical quartz axes characteristic of rocks that underwent intensive folded deformations. All this allows us to propose additional criteria for the dismemberment and correlation of the metamorphic formations of the Kozhim river basin.

**Keywords:** Subpolar Urals, Precambrian, Upper Riphean, Lower Ordovician, structural geology, folds, microstructure analysis, c-axes of quartz.

### Введение

Северная часть Приполярного Урала сложена мощной толщей дислоцированных метаморфических пород, прорванных интрузиями различного состава и многочисленными жилами. Расчленение и картирование исследуемых метаморфических пород намного усложняются в связи с целым рядом особенностей, присущих таким образованиям. Эти особенности связаны с трудностью выделения в них опорных горизонтов в связи с глубокими и часто многократными преобразованиями их вещественного состава, сложностью их пликвативной тектоники, глобо-

кими и часто многократными преобразованиями их вещественного состава и структуры. Традиционные методы расчленения и корреляции, литологические и палеонтологические, для метаморфизованных отложений малоприменимы, и именно поэтому вопросы стратиграфии докембрия Приполярного Урала, основную часть которого слагают такие образования, являются относительно слабо разработанными [9].

Одним из широко применяющихся методов при изучении метаморфических толщ является структурный метод. Установление макро- и микроструктурных особен-



ностей метаморфических пород и их структурной эволюции позволяет предложить дополнительные критерии для расчленения и корреляции этих образований.

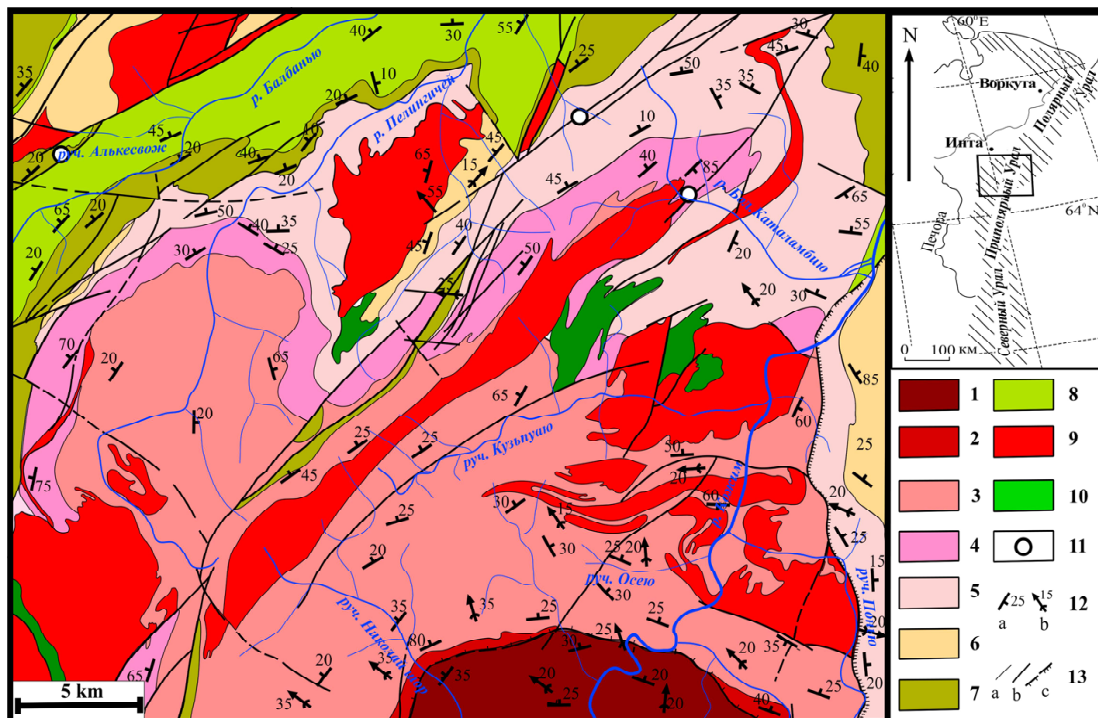
### Методы исследования

В работе используются данные, полученные авторами непосредственно при полевых наблюдениях в верховьях р. Кожим и по его многочисленным притокам, ручьям Бол. Каталамбию и Малая Каталамбию, р. Пеленгичей, р. Балбанью, а также по водоразделам. Для более подробного изучения структурных особенностей пород верхнего докембрия и нижнего палеозоя использовались методы морфолого-геометрического анализа [6] плоскостных и линейных элементов пород. Дополнительно нами был проведен микроструктурный анализ, который заключался в определении в шлифах ориентировок оптических осей кварца и спайностей слюд с применением универсального четырехосного столика Федорова на поляризационном микроскопе [5, 12]. Ориентированные образцы отбирались согласно контактам пород на крыльях складок для различных разновозрастных толщ, по ориентировке слоистости, а также сланцеватости и полосчатости в метаморфизованных породах. Результаты замеров микроструктур выносились на стереографические диаграммы (нижняя полусфера, равноугольная сетка) и анализировались с использованием компьютерной программы Sereonet [13].

### Геология, стратиграфия

В данной работе исследуются подразделения, относящиеся к верхнему рифею, такие как хобеинская и мороинская свиты, претерпевшие зеленосланцевый метаморфизм умеренных давлений [8]. Они рассматриваются как допалеозойское (RF<sub>3</sub>) обрамление няртинского комплекса (рис. 1) наряду с маньхобеинской, шокурьянской и пуйвинской свитами [9]. Выше залегают саблегорская (RF<sub>3</sub>-V) и лаптопайская (V) свиты, которые в данной работе не рассматриваются. Из нижнепалеозойского разреза нами рассмотрена обеизская свита.

*Хобеинская свита* (RF<sub>3</sub>hb) суммарной мощностью 700—1000 м залегает с разрывом на сланцах пуйвинской свиты [8]. Отложения свиты распространены по р. Пеленгичей, в бассейне руч. Еркусей и в районе горы Пон-из (рис. 1). Свита представлена светлыми зеленовато-серыми тонкополосчатыми хлорит-мусковит-альбит-кварцевыми и мусковит-альбит-кварцевыми сланцами, белыми и светло-серыми кварцитами и известковистыми кварцитопесчаниками, в подчиненном количестве встречаются темно-серые филлитовидные сланцы. В нижней части разреза присутствуют линзы и прослои конгломератов. Конгломераты по составу преимущественно кварцевые. Позднерифейский возраст хобеинской свиты устанавливается по её залеганию под охарактеризованными органическими остатками мороинской свиты [11].



**Рис. 1.** Геолого-структурная схема отложений северной части Приполярного Урала (геологическая основа составлена А. М. Пыстиним): 1 — няртинский метаморфический комплекс (PR<sub>1</sub>); 2 — шокурьянская свита (RF<sub>1</sub>?); 3 — пуйвинская свита (RF<sub>2</sub>); 4 — хобеинская свита (RF<sub>3</sub>); 5 — мороинская свита (RF<sub>3</sub>); 6 — саблегорская свита (RF<sub>3</sub>-V); 7 — обеизская свита (O<sub>1</sub>); 8 — нерасчлененные отложения нижнего палеозоя (Є-O); 9 — граниты; 10 — габбро; 11 — точки отбора ориентированных проб; 12 — элементы залегания плоскостных неоднородностей: слоистости, сланцеватости, полосчатости (а) и шарниров (b); 13 — границы стратиграфических и интрузивных подразделений (а), разломы (b), надвиги (с)

**Fig. 1.** Geological and structural scheme of the rocks of the northern part of the Subpolar Urals (geological basis compiled by A.M. Pystin): 1 — Nyartin metamorphic complex (PR<sub>1</sub>); 2 — Shokurya suite (RF<sub>1</sub>?); 3 — Puyva suite (RF<sub>2</sub>); 4 — Hobein suite (RF<sub>3</sub>); 5 — Moroya suite (RF<sub>3</sub>); 6 — Sablerogorsk suite (RF<sub>3</sub>-V); 7 — Obeiz suite (O<sub>1</sub>); 8 — undivided sediments of the Lower Paleozoic (Є-O); 9 — granites; 10 — gabbro; 11 — sampling points for oriented samples; 12 — elements of occurrence of planar inhomogeneities (a), since layering, schistosity, banding, and hinges (b); 13 — boundaries of stratigraphic and intrusive subdivisions (a), faults (b), thrusts (c)

*Мороинская свита* ( $RF_3mg$ ) залегают согласно на отложениях хобеинской свиты и характеризуется резкой изменчивостью литологического состава [11]. Свита представлена кварц-серицитовыми (филлитовидными), хлорит-серицит-кварцевыми, эпидот-альбит-кварцевыми, часто известковистыми, иногда кремнистыми тонкослоистыми серыми и зеленовато-серыми, изредка красноватыми или черноцветными сланцами, которым подчинены прослои и пачки слоистых алевролитов, «зеленых» аповулканогенных сланцев по базальтам, андезибазальтам и иногда андезитам [2]. В целом вверх по разрезу роль карбонатных пород увеличивается. Возраст мороинской свиты установлен на основании находок микрофитолитов и строматолитов на реках Бол. Каталамбию, Вангыр и ручье Еркусей [1]. На ручье Еркусей в линзе доломитов обнаружены микрофиллиты и строматолиты, позволяющие отнести данную толщу к верхнему рифею. Самые верхние слои могут относиться уже к венду [11].

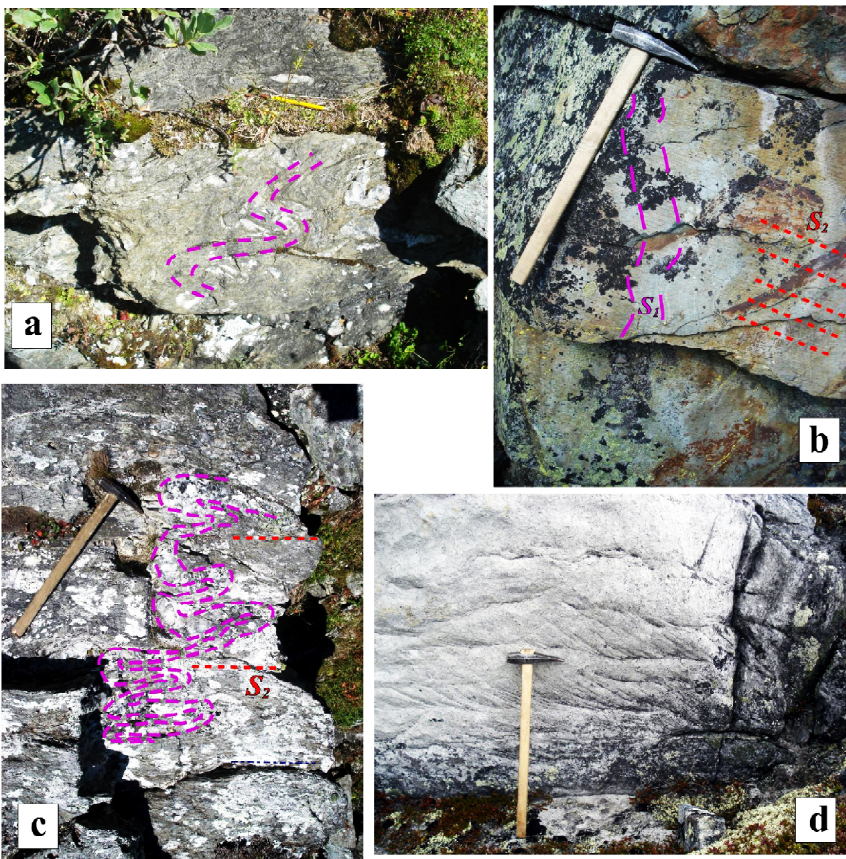
*Обеизская свита* ( $O_1ob$ ). Мощность ее меняется в пределах от 150 до 1300 м, распространена в западной и осевой частях Ляпинского антиклинория [3]. Это песчаники кварцевые, олигомиктовые и полимиктовые кварцитовидные, местами косослоистые (рис. 2, d), часто светло-малиновые. Иногда в верхней половине свиты содержатся редкие прослои алевролитов и серицит-кварцевых сланцев; в нижней части — гравелиты и конгломераты; в основании — конгломераты полимиктовые базальные. Нижнеордовикский возраст свиты установлен на основании находок В. В. Маркиным в кварцитовидных песчаниках беззамковых брахиопод. Залегают обеизская свита с угловым несогласием на размытой поверхности вендских и рифейских отложений. О несогласии также свидетельствует различная степень дислоцированности ордовикских и докембрийских отложений [10].

## Структура, деформации

Расчленение метаморфических толщ на структурные комплексы и этажи нередко сильно затрудняется в результате неоднократного проявления складчатых и разрывных деформаций, часто приводящих к нивелированию структурного плана различных комплексов и к маскировке разделяющих их несогласий. Поэтому в процессе сравнительного изучения дислокаций различных контактирующих метаморфических толщ важнейшее значение приобретает выявление складок различных генераций, их взаимного пространственного положения, позволяющее подойти к расшифровке и оценке степени соответствия структур рассматриваемых толщ, что необходимо для установления их соотношений [4, 6].

В грубообломочных породах хобеинской свиты устанавливаются элементы градационной слоистости. В относительно слабо измененных породах мороинской свиты нередко устанавливается первичная слоистость в терригенных и карбонатных образованиях и флюиальность в кислых вулканитах, метаморфическая полосчатость в слюдяных мраморах свиты выражается в чередовании полос с различным содержанием слюд, или обогащенных и обедненных кварцевым материалом, или прослоев с различной окраской или плотностью [9]. Сланцеватость упомянутых свит выражается в ориентированном распределении чешуйчатых минералов, в данном случае хлорита и мусковита. В породах обеизской свиты слоистость диагностируется достаточно уверенно: по переслаиванию разнотерригенных пород, по ритмичности, по наличию тонких слойков карбонатных или кварцитовых образований, в некоторых случаях по ориентировке галек в грубообломочных отложениях и другим признакам.

Складчатость хобеинской свиты изучена нами в среднем течении р. Бол. Каталамбию на северо-восточном



**Рис. 2.** Фото обнажений: а — фрагмент асимметричной складки в сланцах мороинской свиты; б — фрагмент крутопадающего короткого крыла асимметричной складки в полосчатых кварцитах хобеинской свиты, которое сечется поздней сланцеватостью  $S_2$ ; в — смятая в концентрические складки кварцевая жила в сланцах мороинской свиты; д — косая слоистость в кварцит-песчаниках обеизской свиты

**Fig. 2.** Photographs of outcrops: a — a fragment of an asymmetrical fold in the shale of the Moroya suite; b — fragment of a steeply dipping short wing of an asymmetrical fold in the banded quartzites of Hobein suite, which is cut by the late schistosity of  $S_2$ ; c — a quartz vein crumpled into concentric folds in the shale of Moroya suite; d — oblique lamination in the quartzite sandstones of Obeiz suite



выклинивании Хаталамба-Лапчинского гранитного массива. Фрагменты складок мороинской свиты были описаны на руч. Понью, где отмечены выходы кварц-серицитовых сланцев.

В наблюдаемых отложениях хобеинской и мороинской свит диагностируются две системы складок. Ранние складки асимметричные, подобные, закрытые (рис. 2, а), иногда сжатые, по осевым плоскостям развивается кливаж с крутым падением на север и северо-восток, шарниры погружаются на восток под углами от 15 до 25°. Короткие крылья субвертикальны, падают на северо-запад и юго-запад, секутся поздней сланцеватостью, падающей на северо-запад, реже на юго-восток, под углами от 10 до 50°. Данные складки аналогичны асимметричным складкам, встреченным в нижележащих отложениях [2, 7]. Поздние складки в основном лежачие, концентрические, чаще открытые, но встречаются и сжатые, развиваются по крутопадающим крыльям и осевым поверхностям ранних складок (рис. 2, б). Параллельно осевым плоскостям поздних складок развивается поздняя сланцеватость-кливаж осевой плоскости (рис. 2, с).

В кварцитах хобеинской свиты видимые ранние складки практически не наблюдаются, поскольку имеет место достаточно слабая обнаженность пород. В основном встречаются осыпи и курумники, реже моноклинально залегающие рассланцованные отложения. Однако по характеру полосчатости, предположительно параллельной слоистости, можно восстановить элементы ранних складок. Там, где падение более крутое, поздняя сланцеватость сечет раннюю полосчатость (рис. 2, с) параллельно осевым плоскостям пологих или открытых асимметричных концентрических складок, то есть, можно сказать, что сланцеватость представляет собой кливаж осевой плоскости. Там, где слоистость падает полого, поздняя сланцеватость субпараллельна слоистости. Падает слоистость на северо-восток и на юго-запад под крутыми и средними углами, плоскости поздней сланцеватости — на запад и северо-запад под пологими и средними углами.

В сланцах мороинской свиты ранние асимметричные складки наблюдаются в достаточной степени хорошо (рис. 2, а). Данные подобные складки главным образом закрытые или сжатые, в замках иногда наблюдаются седловидные кварцевые жилы, которые встречаются и в нижележащих свитах [2, 7]. Плоскости поздней сланцеватости, скорее всего, так же, как и для хобеинской свиты, представляют собой кливаж осевой плоскости. Они параллельны осевым плоскостям поздних концентрических складок, падающих на северо-запад под углами от 10 до 40°, образованным по крыльям ранних складок, иногда по ранним кварцевым жилам (рис. 2, с).

Обеизская свита изучалась на г. Еркусей и по берегам руч. Алькесвож. Здесь отмечаются выходы переслаивающихся косослоистых светло-серых песчаников (рис. 2, д) и серицит-кварцевых сланцев, в которых сланцеватость и совпадающая с ней слоистость обусловлены моноклинальным залеганием плоскостных элементов. Слоистость полого падает на запад под углами от 15 до 55°. Сланцеватость падает на северо-запад под углами от 45 до 70°.

### Микроструктурный анализ

Для более точного установления и сравнения структурных особенностей стратифицированных пород докембрия Приполярного Урала нами дополнительно был проведен микроструктурный анализ. Рассмотренные выше

макроструктурные особенности учитывались при выборе ориентировки каждого образца. Для уточнения ориентировки петроструктурных осей и плоскостей скольжения предварительно нами были проведены замеры ориентировок спайностей хлорита и мусковита для каждого из образцов. При этом выяснялось их соответствие ориентировкам плоскостных и линейных структурных элементов, таких как падение сланцеватости, полосчатости, слоистости, погружение шарниров. Диаграммы оптических осей кварца строились перпендикулярно плоскости скольжения  $S$  (предположительно параллельной сланцеватости) и оси удлинения  $L$ .

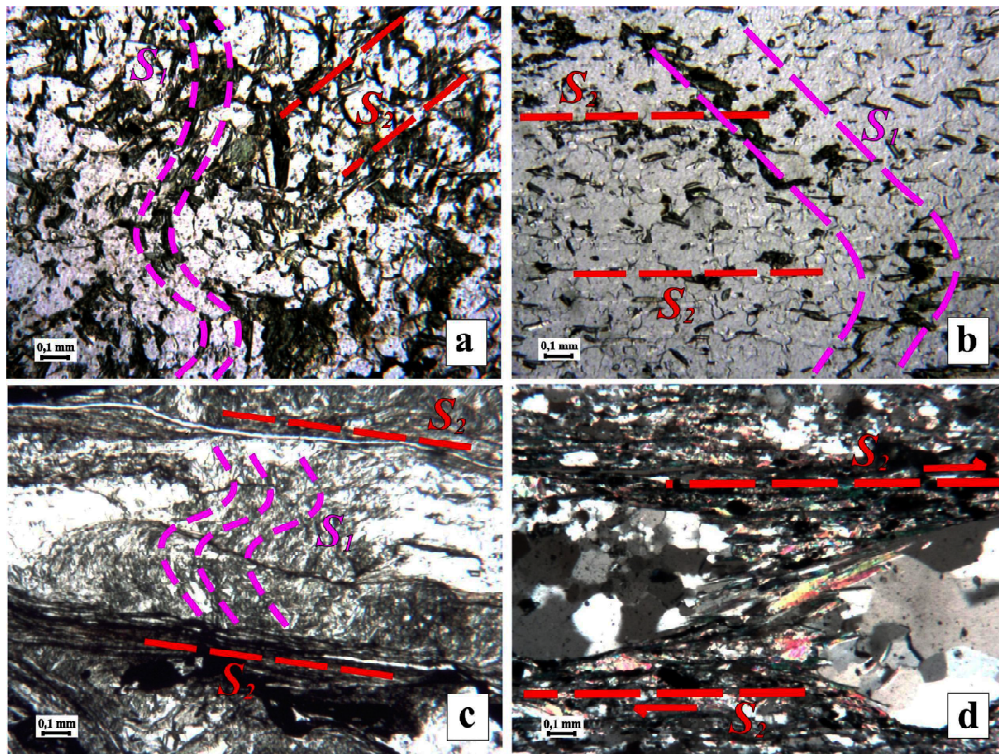
Для микроструктурного анализа хобеинской свиты нами взят образец НР-31-15-3 из кварцитов, точка отбора (рис. 1) расположена на правом берегу р. Большая Каталамбию, напротив устья левого безымянного притока, впадающего выше руч. Санашор. Распределение оптических осей кварца в породах мороинской свиты изучалось в мусковит-хлорит-альбит-кварцевых сланцах, образец НР-52-15 был взят на руч. Малая Каталамбию. Для проведения микроструктурного анализа пород обеизской свиты и сопоставления ее с рассмотренными выше стратиграфическими подразделениями докембрия из серицит-кварцевых сланцев отобран ориентированный образец НР-43-15 на левом борту руч. Алькесвож, в 940 м ниже по течению от устья первого левого притока.

На микроуровне также можно наблюдать сочетание различных этапов деформации. Так, на микрофотографии (рис. 3, а, б) можно увидеть, как в кварцитах хобеинской свиты поздняя сланцеватость пересекает слоистость и раннюю сланцеватость, то есть формируется кренуляционная сланцеватость (кливаж плейчатости). На микрофотографиях шлифа из сланцев мороинской свиты (рис. 3, с) видно формирование такого типа сланцеватости, где микроскладки образованы по слюдам, фиксирующим раннюю сланцеватость  $S_1$ , а поздняя сланцеватость  $S_2$  параллельна осевым плоскостям микроскладок (сланцеватость-кливаж осевой плоскости).

В образце из обеизской свиты ранние структуры отсутствуют, из поздних четко видно присутствие структур переотложения или растворения под давлением, таких как кливаж, бороды нарастания и тени давления при перекристаллизации порфинокласт кварца (рис. 3, д). Известно, что такие структуры главным образом формируются при наличии флюида и низкой скорости деформации в низкотемпературных условиях [4].

По данным замеров для  $c$ -осей кварца определены по два различающихся по характеру типа распределений узоров на сферических диаграммах оптических осей кварца (рис. 4). Один тип распределений оптических осей кварца (рис. 4, б, д, е) характерен для всех образцов, в том числе и обеизской свиты, характеризуется двумя перекрестными поясами по большим кругам, примерно под прямым углом один к другому, и максимумами, один из которых сконцентрирован вблизи оси удлинения, другие — по краям диаграммы, примерно 45° к плоскости скольжения, параллельной поздней сланцеватости  $S_2$ . Ориентировка объясняется дифференциальными скольжениями субзерен кварца в плоскости сланцеватости [11, 13], но в разных зернах в различных направлениях: или по призме в направлении  $c$ , или по ромбоэдру в направлении  $[r : m]$  параллельно  $a$ .

Для образцов хобеинской и мороинской свит встречается также другой тип распределения оптических осей



**Рис. 3.** Микрофотографии шлифов: а, б — образец из кварцита хобеинской свиты, ранняя слоистость ( $S_1$ ) сечется поздней сланцеватостью ( $S_2$ ); с — кренуляционный кливаж в слюдяном сланце мороинской свиты, ранняя сланцеватость образует микро-складки; d — серицит-кварцевый сланец обеизской свиты, между кливажными доменами в микролитонах — кварцевые порфи-рокласты, в тени давления которых кристаллизуются кристаллы кварца и мусковита. На f, b и с микрофотографии сделаны в проходящем свете, на d — николи скрещены

**Fig. 3.** Microphotographs of thin sections: a, b — sample from the quartzite of Hobein suite, early stratification ( $S_1$ ) is cut by late schistosity ( $S_2$ ); c — crenulation cleavage in the mica schist of Moroya suite, early shale forms microfolds; d — sericite-quartz slate of Obeiz suite, between the cleavage domains in microlitons quartz porphyroclasts, in the shadow pressure of which crystals of quartz and muscovite crystallize. At f, b and c, the microphotographs are made in transmitted light, on d — nikoli are crossed

кварца на сферических диаграммах (рис. 4, f, c), который не встречен в образце обеизской свиты. Распределение представлено в виде двух поясов по малым кругам, перпендикулярным оси вращения, и нескольких максимумов, лежащих в этих поясах. Аналогичная ориентировка оптических осей кварца наблюдается в породах пуйвинской свиты [7], подстилающей хобеинскую свиту. Такое распределение оптических осей на сферических диаграммах объясняется межзерновыми вращательными движениями вокруг этой оси [11]; максимумы объясняются дифференциальными скольжениями в породе по плоскости скольжения S, а в зернах кварца — по плоскостям ромбоэдра (1011) в направлении  $[g : z]$ .

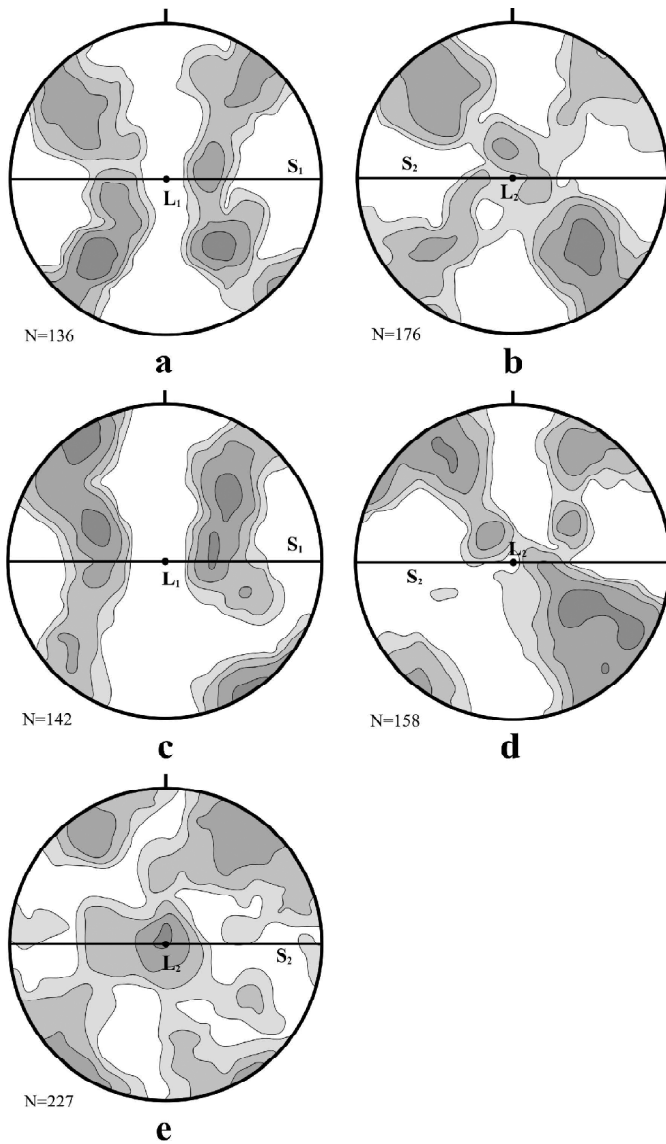
### Обсуждение

Исходя из анализа приведенных выше данных по микро- и макроструктурам, нужно отметить, что в истории развития хобеинской и мороинской свит имели место как минимум два деформационных этапа, в отличие от обеизской свиты, где четко различим один этап. Одним из отличительных структурных признаков для первых двух свит является наличие асимметричных складок, аналогичных складкам в пуйвинской свите [7], с крутопадающими на северо-запад осевыми плоскостями и полого погружающимися на восток шарнирами, сформированными по слоистости, полосчатости и параллельной им кристалли-

зационной сланцеватости на раннем этапе деформации. Еще одним отличительным признаком для упомянутых свит является наличие наблюдаемого непосредственно и в поляризационном микроскопе кренуляционного кливажа, являющегося результатом воздействия поздней сланцеватости на раннюю сланцеватость или полосчатость, что в сланцах обеизской свиты не обнаруживается.

Что касается распределения оптических осей кварца в породах хобеинской и мороинской свит, то существуют характерные распределения оптических осей кварца на сферических диаграммах в виде двух поясов по перпендикулярным оси вращения малым кругам. Такие распределения оптических осей кварца не характерны для пород обеизской свиты. Данное распределение можно объяснить тем, что зерна кварца фрагментировались и далее происходило вращение и рекристаллизация субзерен соответственно с переориентировкой с-осей кварца, при средних температурах (400–600 °C) [4, 15, 16]. В некоторых случаях имели место кристаллизация или переориентировка слюд параллельно осевым поверхностям складок. Таким образом, структурные и микроструктурные данные говорят о том, что отложения хобеинской и мороинской свит на ранних стадиях становления испытывали интенсивные складчатые деформации.

Общим для всех трех свит является наличие сланцеватости северо-западного и западного падения под сред-



**Рис. 4.** Сферические диаграммы ориентировок оптических осей кварца для хобеинской (а, b), мороинской (с, d) и обеизской (е) свит. S — плоскость скольжения, L — направление скольжения (линейность). Равноугольная сетка, нижняя полусфера. Изолинии плотности оптических осей кварца даны с шагом 1—2—4—8 %

**Fig. 4.** Spherical diagrams of orientations of quartz c-axes for Hobeysa (a, b), Morya (c, d) and Obeiz (e) suites. S — slip plane, L — slip direction (linearity). Equal grid, the bottom hemisphere. The iso-lines of the density of optical quartz axes are given in steps of 1—2—4—8 %

ними и крутыми углами; в рассматриваемых верхнерифейских породах она сечет ранние структуры. На микроуровне это выражается в концентрации слюды и других минералов в протяженных зонах (кливажных доменах). При этом в отложениях хобеинской и мороинской свит по ранее сформировавшимся крыльям, по сланцеватости и прочему образовывались концентрические лежащие складки с развитием кливажа параллельно осевым плоскостям, на микроуровне наблюдается кливаж плейчатости. В породах обеизской свиты помимо кливажа наблюдаются структуры растворения под давлением. Одинаковые ориентировки оптических осей кварца во всех рассмотренных в данной работе отложениях показывают распределение, получаемое при трансляционном (дислокационном)

скольжении в условиях сжатия и сдвига. Выявленные микроструктуры характерны для условий низкой скорости деформации в низкотемпературных условиях и при наличии флюида [4, 15, 65]. Все это в совокупности говорит о том, что на рассматриваемые в данной работе отложения оказывали влияние одинаковые деформации сжатия-сдвига, скорее всего связанные с формированием уралит.

### Заключение

Предложенные в данной работе методы морфолого-геометрического анализа и микроструктурного анализа оптических осей кварца позволяют предложить дополнительные способы определения принадлежности отложений к различным структурным этапам. Таким образом, уточнены макро- и микроструктурные особенности отложений хобеинской, мороинской и обеизской свит, их структурная эволюция, а также предложены дополнительные критерии для расчленения и корреляции верхнерифейских и нижнепалеозойских метаморфических образований бассейна р. Кожим.

*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. *Белякова Л. Т.* Геосинклинальный рифей севера Урала: Автореф. канд. дис. М., 1972. 26 с.
2. *Глубинное строение Тимано-Североуральского региона / А. М. Пыстин, В. Л. Андреичев, О. В. Удоратина и др.* Сыктывкар: Геопринт, 2011. 261 с.
3. *Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1000000 новая серия). Лист Q-40, 41 — Воркута. Объяснительная записка / О. А. Кондияйн и др.* СПб.: Изд-во СПб картофабрики ВСЕГЕИ, 2001. 342 с.+ 8 вкл.
4. *Кирмасов А. Б.* Основы структурного анализа. М.: Научный мир, 2011. 368 с.
5. *Лукин Л. И., Чернышев В. Ф., Кушнарев И. П.* Микроструктурный анализ. М: Наука, 1965. 123 с.
6. *Методы структурного анализа полиметаморфических комплексов / А. И. Мельников, Е. П. Васильев, Л. З. Резницкий и др.; под ред. А. И. Сизых.* М.: Интернет Инжиниринг, 2001. 160 с.
7. *Потапов И. Л., Повасев К. С.* Структурная эволюция докембрийских пород северной части Приполярного Урала // *Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН*, 2017. № 10. С. 9—20.
8. *Пыстин А. М.* Карта метаморфизма Приполярного и южной части Полярного Урала. Сыктывкар: Коми НЦ УрО РАН, 1991. 20 с. (Научные доклады).
9. *Пыстин А. М.* Полиметаморфические комплексы западного склона Урала. СПб.: Наука, 1994. 208 с.
10. *Пыстина Ю. И.* Минералогическая стратиграфия метаморфических образований Приполярного Урала. Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 124 с.
11. *Пыстина Ю. И., Пыстин А. М.* Цирконовая летопись уральского докембрия. Екатеринбург, УрО РАН, 2002. 168 с.
12. *Родыгин А. И.* Микроструктурный анализ кварца. Томск: Изд. ТГУ, 1994. 217 с.
13. *Cardozo N., Allmendinger R.W.* Spherical projections with OSXStereonet: Computers & Geosciences, v. 51, 2013. P. 193—205.



14. Hunter N. J. R., Weinberg R. F., Wilson C. J. L., Law R. D. A new technique for quantifying symmetry and opening angles in quartz c-axis polefigures: Implications for interpreting the kinematic and thermal properties of rocks // Jour. Struct. Geol. 2018. Vol. 112. P. 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.jsg.2018.04.006>

15. Law R. D. Deformation thermometry based on quartz c-axis fabrics and recrystallization microstructures: A review // Jour. Struct. Geol. 2014. Vol. 66. P. 129–161. <https://doi.org/10.1016/j.jsg.2014.05.023>

16. Passchier C. W., Trouw R. A. J. Microtectonics. Springer Science & Business Media, 2005. 366 p.

## References

1. Belyakova L. T. *Geosinklinalnyy rifey severa Urala* (Geosynclinal Riphean of the north of the Urals: Abstract of thesis. Cand. Dis. Moscow, 1972, 26 p.

2. *Glubinnoye stroyeniye Timano-Severoural'skogo regiona* (The deep structure in the Timan-Northern Ural region). A. M. Pystin, V.L. Andreychev, O.V. Udoratina, etc. Syktyvkar: Geoprint, 2011, 261 p.

3. *Gosudarstvennaya geologicheskaya karta Rossiyskoy Federatsii. Mashtab 1:1000000 novaya seriya. List Q-40, 41 – Vorkuta. Obyasnitelnaya zapiska.* (State Geological Map of the Russian Federation. Scale 1: 1000000 new series). Sheet Q-40, 41 – Vorkuta. Explanatory letter. Kondiain, O. A and others. St. Petersburg: Publishing house of St. Petersburg pottery factory VSEGEI, 2001, 342 p. + 8 inc.

4. Kirmasov A. B. *Osnovy strukturnogo analiza* (Fundamentals of structural analysis). Moscow: The scientific world, 2011, 368 p.

5. Lukin L. I., Chernyshev V. F., Kushnarev I. P. *Mikrostrukturnyy analiz* (Microstructural analysis). Moscow: Nauka, 1965, 123 p.

6. *Metody strukturnogo analiza polimetamorficheskikh kompleksov* (Methods of structural analysis of polymetamorphic complexes). Melnikov, E.P. Vasiliev, L.Z. Reznitsky and others. Ed. A.I. Szykh, Moscow: Internet Engineering, 2001, 160 p.

7. Potapov I. L., Popvasev K. S. *Strukturnaya evolyutsiya dokembriyskikh porod severnoy chasti Pripolyarnogo Urala* (Structural evolution of the precambrian rocks of the northern part of the subpolar urals) Vestnik of Institute of geology Komi SC UB RAS, Syktyvkar: Geoprint, 2017, No. 10, pp. 9–20.

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

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

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

11. Pystina Yu. I., Pystin A. M. *Tsirkonovaya letopis uralskogo dokembriya* (Zircon history for Ural Precambrian). Ekaterinburg, UB RAS, 2002, 168 p.

12. Rodygin A. I. *Mikrostrukturnyy analiz kvartsa* (Microstructural analysis of quartz). Tomsk: TSU, 1994, 217 p.

13. Cardozo N., Allmendinger R.W. Spherical projections with OSX Stereonet: Computers & Geosciences, v. 51, 2013, pp. 193–205.

14. Hunter N. J. R., Weinberg R. F., Wilson C. J. L., Law R. D. A new technique for quantifying symmetry and opening angles in quartz c-axis polefigures: Implications for interpreting the kinematic and thermal properties of rocks. Jour. Struct. Geol. 2018, V. 112, pp. 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.jsg.2018.04.006>

15. Law R. D. Deformation thermometry based on quartz c-axis fabrics and recrystallization microstructures: A review. Jour. Struct. Geol. 2014, V. 66, pp. 129–161. <https://doi.org/10.1016/j.jsg.2014.05.023>

16. Passchier C. W., Trouw R. A. J. Microtectonics. Springer Science & Business Media, 2005, 366 p.



## ФАЦИАЛЬНАЯ СТРУКТУРА И КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ПАРАМЕТРЫ ПЛЕЙСТОЦЕНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ПОДВОДНОЙ КОНТИНЕНТАЛЬНОЙ ОКРАИНЫ ЗЕМЛИ УИЛКСА И МОРЯ РОССА (АНТАРКТИДА)

М. А. Левитан, Т. Н. Гельви, Л. Г. Домарацкая

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, Москва

*m-levitan@mail.ru*

Впервые описана литолого-фациальная зональность нео- и эоплейстоцена континентальной окраины Антарктиды в районе Земли Уилкса и моря Росса. Обсчет соответствующих литолого-фациальных карт и схем изопахит, построенных авторами, с помощью объемного метода А. Б. Ронова позволил рассчитать количественные параметры седиментации для выделенных различных типов плейстоценовых осадков. Выявлено доминирование терригенных отложений над другими группами осадков. В неоплейстоцене они накапливались интенсивнее, чем в эоплейстоцене. В эоплейстоцене, напротив, кремнистые осадки представлены шире, чем в неоплейстоцене.

**Ключевые слова:** *Земля Уилкса, подводная окраина, море Росса, эоплейстоцен, неоплейстоцен, площади, объемы, массы сухого осадочного вещества, массы осадков в единицу времени, терригенные осадки.*

## FACIES STRUCTURE AND QUANTITATIVE PARAMETERS OF PLEISTOCENE SEDIMENTS FROM SUBMARINE CONTINENTAL MARGIN OF WILKES LAND AND THE ROSS SEA (ANTARCTICA)

M. A. Levitan, T. N. Gelvi, L. G. Domaratskaya

V. I. Vernadsky Institute of geochemistry and analytical chemistry RAS, Moscow

Lithological-facies zonality of Neopleistocene and Eopleistocene sediments from Antarctic continental margin off Wilkes Land and in the Ross Sea has been described for the first time. Processing of respective maps and isopach schemes, compiled by authors, by means of volumetric method by A. B. Ronov gave an opportunity to calculate quantitative parameters of sedimentation for mapped types of Pleistocene sediments. We revealed the dominance of terrigenous sediments. In Neopleistocene they accumulated more intensively than in Eopleistocene. In Eopleistocene, vice versa, siliceous sediments accumulated wider than in Neopleistocene.

**Keywords:** *Wilkes Land, submarine continental margin, Ross Sea, Eopleistocene, Neopleistocene, areas, volumes, masses of dry sediment matter, masses of sediments per time unit, terrigenous sediments.*

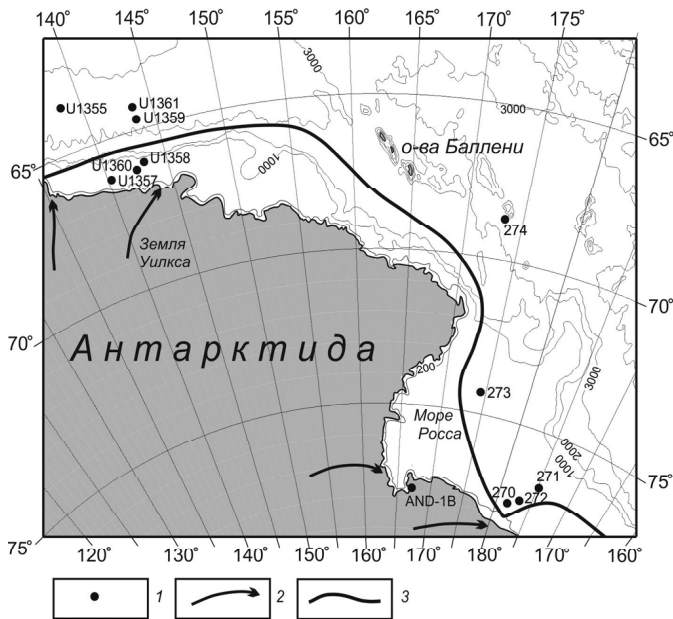
Настоящая статья продолжает цикл наших работ по плейстоценовым отложениям подводных окраин Мирового океана [4]. В этом цикле раздельно рассматриваются неоплейстоцен, т. е. средний и поздний плейстоцен ( $Q_{2+3}$ , 0.01–0.80 млн лет), и эоплейстоцен, или ранний плейстоцен ( $Q_1$ , 0.80–1.80 млн лет по «старой» шкале [15]).

В работе [4], касавшейся задуговых осадочных бассейнов активной окраины, была подробно описана методика исследования и отмечено, что оно базируется главным образом на результатах глубоководного бурения. В данной статье мы опишем историю формирования плейстоценовых отложений гляциального варианта пассивной окраины. Сравнительно недавно было установлено, что в пелагических районах Тихого, Индийского и Атлантического океанов скорость аккумуляции терригенного вещества в неоплейстоцене была выше, чем в эоплейстоцене [2]. Отсюда следует актуальность выявления этого тренда на континентальных окраинах Мирового океана, причем на окраинах разных типов важно определить относительную роль тектоники и климата в истории плейстоценовой седиментации.

### Современная седиментация

Настоящая работа посвящена тому району тихоокеанской окраины Антарктиды, в который входит подводная окраина Земли Уилкса и море Росса (рис. 1). Здесь фациальная зональность современной и плейстоценовой седиментации определяется прежде всего историей климата и связанной с ней динамикой ледникового щита Восточной Антарктиды: его наступлениями и отступлениями; связанными с этими явлениями колебаниями уровня моря, границами распространения морских льдов и т. д. Четких проявлений неотектонических движений в четвертичное время не описано.

В современную эпоху Земля Уилкса и западное побережье моря Росса заняты крайним восточным сегментом Восточно-Антарктического ледникового щита, а примерно посередине моря Росса (с юга на север), в пределах шельфового ледника Росса, расположена граница между Восточно- и Западно-Антарктическими ледниковыми щитами [5]. На рис. 1 показаны линии тока для данного участка Восточно-Антарктического ледникового щита [12] и летняя граница распространения морского льда [14]. В гляциологии под линиями тока принято понимать сово-



**Рис. 1.** Расположение буровых скважин в изученном регионе. 1 — буровые скважины [16, 13, 18]; 2 — линии тока в Восточно-Антарктическом ледниковом щите [12]; 3 — граница летних морских льдов [14]

**Fig. 1.** Location of drill holes in the studied region. 1 — drill holes [16, 13, 18]; 2 — flow lines of the East Antarctic ice sheet [12]; 3 — boundary of summer sea ice [14]

купность воображаемых линий, вдоль которых происходит расплывание ледника (ледникового купола, ледникового щита) в латеральном направлении, т. е. одновременно происходит перемещение льда сверху вниз и по горизонтали.

В целом характерной особенностью антарктической подводной окраины является переуглубленный шельф (из-за давления огромных масс льда, сосредоточенных в ледниковых щитах) и общее закономерное погружение его дна в сторону океана. Средние глубины шельфовых областей составляют 400–600 м, но в отдельных местах дно может быть опущено до 1000–1500 м [8]. Обычно такие глубины свойственны внутренним частям шельфа и связаны с локальными, чаще всего линейными, депрессиями морского ложа, в которых иногда зафиксированы огромные скорости седиментации голоценовых шельфовых диатомовых илов [13]. Местами шельфы пересекаются долинами глубиной до 800 м, окруженными мелководными (100–200 м) участками (банками). Специфическая форма рельефа антарктических шельфов связана с действием нагрузки ледникового щита и экзарационно-аккумулятивной деятельностью ледника в недавнем прошлом. На шельфах в современную эпоху в основном чередуются участки дна, покрытые плохо сортированными терригенными осадками голоценового морского перигляциала (среди которых практически нет айсберговых осадков), и выходы диамиктитов верхнего плейстоцена. Термин «морской перигляциал» введен Г. Г. Матишовым [9] и означает совокупность фациальных условий, форм рельефа и осадочных образований морского бассейна, прилегающего к области континентального оледенения, в рассматриваемый период времени.

На дне верхних частей континентальных склонов преобладают айсберговые осадки [5], состоящие из разнообразных терригенных миктитов. Этот литологический термин введен В. И. Гуревичем [11] и означает плохо сортированные терригенные осадки, состоящие из нескольких (2–4) гранулометрических фракций примерно одинакового содержания. В современную эпоху и в голоцене на обширной площади континентальных склонов господствует накопление гемипелагических терригенных илов с материалом айсбергового разноса, местами с прослоями терригенных турбидитов и айсбергитов [6]. Айсбергитами принято называть морские (океанические) обломочные терригенные осадки, в которых явно доминирует обломочный материал айсбергового разноса. Нередко осадки континентальных склонов обогащены диатомеями и спикулами кремневых губок. В них также встречаются раковинки фораминифер и радиоларий. На склонах и их подножьях широко развиты подводные каньоны и сопряженные с ними намывные валы, которые сложены турбидитами. Вдоль каньонов происходит сток холодных плотных вод повышенной солености, образующихся при сезонном морском льдообразовании, и турбидных потоков. В эпохи оледенений по этим же каналам распространялись ледовые и обломочные потоки [5]. Упомянутые плотные воды повышенной солености являются основной частью формирующейся глубинной водной массы Южного океана — антарктических донных вод, причем главные районы их образования (в том числе в море Росса) связаны с шельфовыми ледниками.

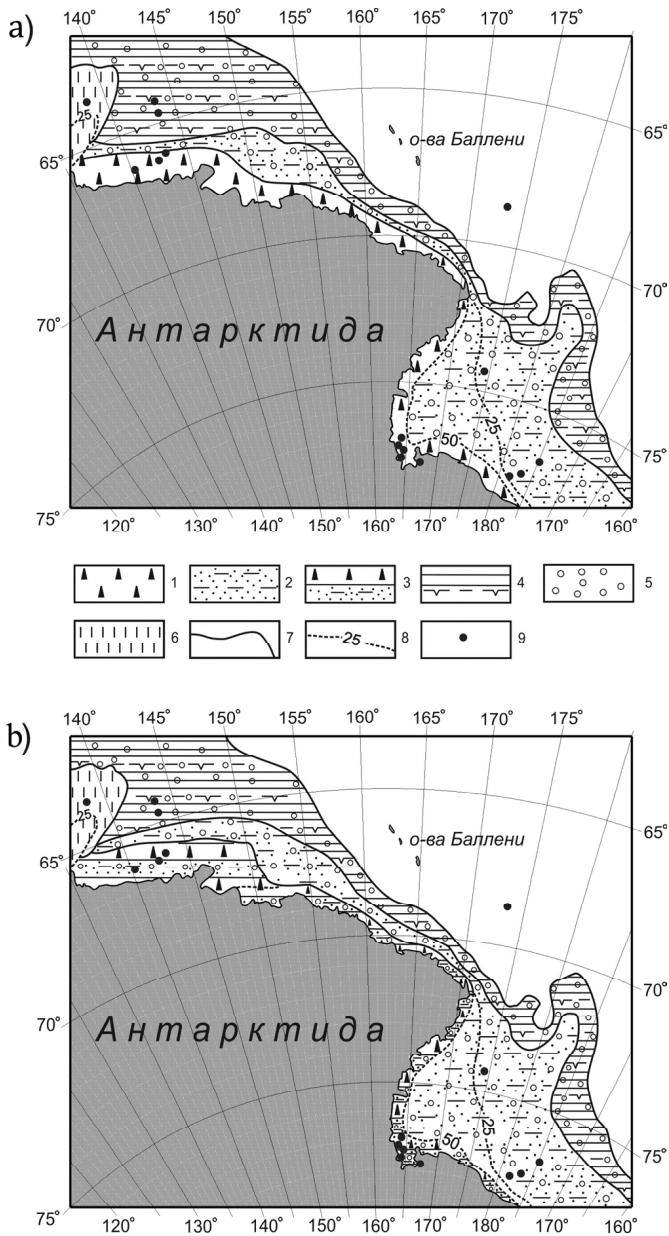
На континентальных подножьях терригенные и кремнистые илы иногда формируют контуристы — в виде осадочных хребтов, образование которых связано с донными (контурными) течениями. Следует отметить, что практически повсеместно вдоль континентальной окраины Антарктиды современные течения в водной толще направлены на запад (так называемые прибрежные течения), хотя возможны и существенные отклонения их направлений в зависимости от морфологии морского дна.

### Фактический материал и методика исследования

В рассматриваемом районе подводной континентальной окраины Антарктиды были совершены два рейса глубоководного бурения: № 28 [16] в море Росса и № 318 [13] на континентальной окраине Земли Уилкса (рис. 1). Кроме того, важное значение имеют данные по буровому проекту ANDRILL, осуществляемому в течение последних лет с поверхности шельфового ледника в море Росса [18, 17].

Из указанных отчетов по бурению авторами взяты данные по литологии и стратиграфии четвертичных отложений (стратиграфическое расчленение и корреляция выполнены участниками бурения, в основном по диатомеям). Кроме того, использованы материалы по физическим свойствам осадков.

На основе буровых данных нами построены литолого-фациальные схемы (с изопакхитами) для двух возрастных срезов: неоплейстоцена и эоплейстоцена (рис. 2, а, б). Схемы построены на поперечной равновеликой азимутальной картографической проекции масштаба 1 : 20000000; изобаты показаны на основе батиметрической схемы, базирующейся на карте ГЕБКО [19]. Практически рассматриваемые глубины дна ограничены изобатой 3000 м.



**Рис. 2.** Литолого-фациальные карты неоплейстоценовых (а) и эоплейстоценовых (б) отложений: 1 — диамиктиты; 2 — миктиты; 3 — переслаивание диамиктитов и межледниковых отложений; 4 — переслаивание гемипелагических и диатомовых глин; 5 — материал ледового разноса; 6 — терригенные турбидиты; 7 — границы литолого-фациальных зон; 8 — изопахиты (в м); 9 — буровые скважины

**Fig. 2.** Lithology-facies maps of Neopleistocene (a) and Eopleistocene (b) sediments: 1 — diamicrites; 2 — micrites; 3 — interlayering of diamicrites and interglacial deposits; 4 — interlayering of hemipelagic and diatom clays; 5 — ice-rafted; 6 terrigenous turbidites; 7 — boundaries of lithology facies zones; 8 — isopachites (m); 9 — drill holes

Затем указанные карты были исследованы объемным методом А. Б. Ронова [10]. Для этого измерялись площади, занятые отдельными литологическими градациями на литолого-фациальных картах, и объемы этих градаций. Далее полученные объемы трансформировались в массы сухого осадочного вещества с использованием данных по влажности и плотности натуральных осадков по формуле [3]. Наконец, рассчитывались массы сухого осадочного вещества в единицу времени.

### Полученные результаты

На рис. 2, а показана литолого-фациальная схема для неоплейстоцена. На ней хорошо видна фациальная структура с последовательной сменой основных фаций от современной береговой линии в пелагическом направлении. Внутренний шельф занят континентальным субгляциальным диамиктитом, т. е. основной мореной континентального ледника позднеплейстоценового возраста. Наиболее полный разрез этих образований получен в скв. AND-1B [17]. Он представлен 62.7 м грубообломочных диамиктитов, состоящих из обломков интрузивных, метаморфических и осадочных горных пород, а также матрикса (до 10 %). Изредка встречаются тонкие прослои немых глин (иногда с органическими остатками), отвечающих межледниковьям. Суммарная мощность таких прослоев едва достигает 10 % от общей мощности разреза. На окраине Земли Уилкса мощность неоплейстоценового разреза этого типа не превышает 5 м.

Мористее диамиктиты сменяются трехчленными терригенными миктитами, очень плохо сортированными, включающими более крупный материал ледового разноса (марино-гляциальными осадками). Их мощность в скважинах 28 рейса глубоководного бурения варьирует от 2 до 20 м [16]. Участниками рейса они интерпретируются как айсберговые осадки проксимального морского перигляциала. В море Росса они занимают существенно большую площадь, чем на континентальной окраине Земли Уилкса. На крайнем западе изученного района рассматриваемые миктиты фациально замещаются проксимальными терригенными турбидитами мощностью 16 м, описанными в скв. U 1355 [13].

В нижней части континентального склона и на континентальном подножье в неоплейстоцене накапливалась толща переслаивания гемипелагических и диатомовых глин (в примерной пропорции 60 : 40), содержащая обломки материала ледового разноса. Ее мощность составляет 18—23 м. Она аккумуляровалась в гемипелагических открыто-морских условиях с плавающими айсбергами [13]. При этом серые гемипелагические глины, в которых обломков айсбергового разноса больше, преимущественно формировались в течение периодов оледенений, а диатомовые глины — во время межледниковий. На крайнем западе изученного района рассматриваемая толща фациально замещается проксимальными терригенными турбидитами.

Представленная на рис. 2, б литолого-фациальная схема для эоплейстоцена очень похожа на схему для неоплейстоцена. Перечислим основные различия неоплейстоценовых и эоплейстоценовых отложений. Во-первых, в скв. AND-1B диамиктиты эоплейстоцена в основном содержат обломки осадочных пород, а в целом эоплейстоценовые образования представлены толщей переслаивания диамиктитов (55 %), вулканогенных песчаников (20 %), плотных глин с биогенными остатками (20 %) и диатомитов (5 %). Считается, что эта толща сформировалась в условиях более теплого климата, чем в неоплейстоцене, с гораздо более заметными по амплитуде колебаниями положения кромки ледника во время ледниково-межледниковых циклов и с преобладанием морских условий во время межледниковий [17]. Во-вторых, скорости седиментации и этой толщи, и толщи переслаивания гемипелагических и диатомовых глин были несколько выше в неоплейстоцене, чем в эоплейстоцене. В глинистой толще процентное содер-



жание диатомовых глин из-за более теплых межледниковий и уменьшения в связи с этим площади развития зимних льдов было выше, чем в неоплейстоцене [17].

Применение объемного метода А. Б. Ронова [10] позволило дополнить описанные качественные особенности плейстоценовой седиментации рядом количественных параметров (табл. 1 и 2). Из табл. 1 следует, что площадь и объем исследованной части осадочного чехла неоплейстоценовых отложений равны соответственно 1102.7 тыс. км<sup>2</sup> и 28.2 тыс. км<sup>3</sup>. От общего объема миктиты составляют 40.8 %, диамиктиты — 25.5 %, гемипелагические глины — 17.4 %, диатомовые глины — 11.7 % и турбидиты — 4.6 %.

Для эоплейстоцена ситуация отличается (табл. 2): общий объем осадков равен 26.5 тыс. км<sup>3</sup>, и из них миктиты составляют 45.7 %, диатомовые глины — 18.1 %, гемипелагические глины — 13.6 %, диамиктиты — 12.1 %, турбидиты — 4.9 %, вулканогенные песчаники — 4.5 % и диатомиты — 1.1 %. Соотношение объемов донных осадков в неоплейстоцене и эоплейстоцене равно 1.06.

Более полную оценку изменений в седиментации можно получить, изучая массы сухого осадочного вещества (М) и массы вещества в единицу времени (I) (табл. 3). Эта таблица дает возможность на количественной основе оценить изменения в структуре седиментации при переходе от эоплейстоцена к неоплейстоцену. Основное значение здесь имеют изменения массы осадков в единицу времени. От-

ношения IQ<sub>2+3</sub> к IQ<sub>1</sub>, рассчитанные по табл. 3, равны: для диамиктитов — 2.7, миктитов — 1.1, терригенных турбидитов — 1.2, гемипелагических глин — 1.6, диатомовых глин — 0.8, вулканогенных песчаников и диатомитов — 0.

### Обсуждение результатов

В целом интенсивность накопления терригенных отложений была заметно выше в неоплейстоцене, чем в эоплейстоцене, особенно для континентальных ледниковых образований (диамиктитов). Биогенные кремнистые илы (диатомовые глины и диатомиты) более активно аккумуляровались в эоплейстоцене. Эти результаты совпадают с приведенными в обзоре [7] данными о более высоких абсолютных массах терригенного вещества в позднем неоплейстоцене во время оледенений Восточной Антарктиды и повышенных абсолютных массах биогенного кремнезема в периоды межледниковий. Такие же, в принципе, тренды установлены нами и для плейстоцена Берингова моря [4]. В отличие от указанного бассейна, где увеличение потока терригенного вещества в неоплейстоцене по сравнению с эоплейстоценом обусловлено сочетанием усиления неотектонических горообразовательных движений на окружающих континентальных массах с развитием оледенения Северного полушария, в рассматриваемом регионе это явление связано, вероятно, исключительно с ухудшением климата в неоплейстоцене.

Таблица 1. Площади (S, тыс. км<sup>2</sup>) и объемы (V, тыс. км<sup>3</sup>) неоплейстоценовых отложений

Table 1. Areas (S, thousand km<sup>2</sup>) and volumes (V, thousand km<sup>3</sup>) of Neopleistocene deposits

Диамиктиты Diamictites		Несортированные миктиты Unsorted micrites		Терригенные турбидиты Terrigenous turbidites		Переслаивание гемипелагических и диатомовых глин Intercalation of hemipelagic and diatom clays				∑ S всех осадков all deposits	∑ V всех осадков all deposits
S	V	S	V	S	V	S	Гемипелагические глины Hemipelagic clays, V	Диатомовые глины Diatom clays, V	∑ V	1102.7	28.2
181.8	7.2	459.4	11.5	53.5	1.3	408.0	4.9	3.3	8.2		

Таблица 2. Площади (S, тыс. км<sup>2</sup>) и объемы (V, тыс. км<sup>3</sup>) эоплейстоценовых отложений

Table 2. Areas (S, thousand km<sup>2</sup>) and volumes (V, thousand km<sup>3</sup>) of Eopleistocene deposits

Переслаивание диамиктитов и отложений межледниковий Intercalation of diamictites and interglacial deposits						Несортированные миктиты Unsorted micrites		Терригенные турбидиты Terrigenous turbidites		
Диамиктиты Diamictites		Отложения межледниковий Interglacial deposits				∑ V	S	V	S	V
S	V	Вулканогенные песчаники Volcanogenic sandstones, V	Диатомовые глины Diatom clays, V	Диатомиты Diatomites, V						
174.9	3.2	1.2	1.2	0.3	5.9	488.1	12.1	59.3	1.3	
Переслаивание гемипелагических глин и диатомовых глин Intercalation of hemipelagic clays and diatomic clays						∑ S всех осадков all deposits		∑ V всех осадков all deposits		
S	Гемипелагические глины Hemipelagic clays, V		Диатомовые глины Diatom clays, V		∑ V	1114.5	26.5			
392.2	3.6		3.6		7.2					

Таблица 3. Массы сухого вещества (M, 10<sup>18</sup> г) и массы осадков в единицу времени (I, 10<sup>18</sup> г/млн лет)Table 3. Masses of dry matter (M, 10<sup>18</sup> g) and deposits in time unit (I, 10<sup>18</sup> g/My)

Возраст Age	M, I	Осадки / Deposits						
		Диамиктиты Diamictites	Миктиты Mictites	Терриген. турбидиты Terrigenous turbidites	Гемипелагич. глины Hemipelag. clays	Диатомовые глины Diatom clays	Вулканоген. песчаники Volcan. sandstones	Диатомиты Diatomites
Неоплейстоцен Neopleistocene	M	9.1	11.7	1.2	3.6	2.1	0	0
	I	11.5	14.8	1.5	4.6	2.7	0	0
Эоплейстоцен Neopleistocene	M	4.3	13.0	1.3	2.9	3.3	1.1	0.1
	I	4.3	13.0	1.3	2.9	3.3	1.1	0.1

При этом в более суровом климате неоплейстоцена поставка терригенного материала осуществлялась с помощью «бульдозерного» эффекта перемещения осадочного вещества, в основном при наступлениях ледника во время оледенений. В периоды межледниковий ледник или наступал медленнее, или останавливался, или незначительно отступал. Соответствующие колебания кромки морских льдов были относительно небольшими.

В эоплейстоцене в условиях заметно более теплого климата [17] амплитуда перемещений края ледника была гораздо большей. Заметно изменялся петрофонд питающих провинций (возможно, с частичным участием территорий, сейчас закрытых Западно-Антарктическим ледниковым щитом); большую роль в транспортировке осадочного материала с суши играли талые воды. В районе шельфа временами в периоды межледниковий существовали открыто-морские условия, а граница распространения морских льдов приближалась к береговой линии. Первичная продукция (судя по развитию диатомей в осадках) при этом была выше, чем в неоплейстоцене. Полученные результаты подтверждают концепцию двух океанов («ледового» и «неледового») для плейстоцена [1].

Таким образом, основной вывод нашего исследования состоит в том, что описанные изменения качественных и количественных параметров седиментации изученного участка континентальных окраин Тихого океана в плейстоцене свидетельствуют о доминирующей здесь роли климатических изменений в процессе осадконакопления.

Статья написана при финансовой помощи гранта РФФИ № 17-05-00157 и Программы Президиума РАН 49П. Работа выполнена по теме госзаказа № 0137-2016-0008.

## Литература

1. Левитан М. А. Сравнительный анализ пелагического плейстоценового кремненакопления в Тихом и Индийском океанах // Геохимия. 2016. № 3. С. 278–286.
2. Левитан М. А. Количественные параметры пелагической плейстоценовой седиментации в Мировом океане: глобальные закономерности и региональные особенности // Геохимия. 2017. № 5. С. 413–428.
3. Левитан М. А., Балуховский А. Н., Антонова Т. А., Гельви Т. Н. Количественные параметры пелагической плейстоценовой седиментации в Тихом океане // Геохимия. 2013. № 5. С. 387–395.
4. Левитан М. А., Гельви Т. Н., Сыромятников К. В., Чекан К. Д. Фациальная структура и количественные параметры плейстоценовых отложений Берингова моря // Геохимия. 2018. № 4. С. 321–335.
5. Левитан М. А., Лейченко Г. Л. История кайнозойского оледенения Антарктиды и седиментации в Южном океане // Литология и полезные ископаемые. 2014. № 2. С. 115–136.
6. Левитан М. А., Рощина И. А., Толмачева Н. В. Геохимические особенности отложений континентального склона моря Уэдделла и их палеоокеанологическая интерпретация // Литология и полезные ископаемые. 2008. № 2. С. 128–142.
7. Левитан М. А., Штайн Р. История скоростей осадконакопления в ледовой зоне седиментации за последние 130 тыс. лет // Литология и полезные ископаемые. 2008. № 1. С. 74–86.
8. Лисицын А. П. Процессы океанской седиментации. М.: Наука, 1978. 392 с.
9. Матишов Г. Г. Дно океана в ледниковый период. Л.: Наука, 1984. 176 с.
10. Ронов А. Б. История осадконакопления и колебательных движений европейской части СССР (по данным объемного метода). М.: Геофиз. ин-т АН СССР (3), 1949. 136 с.
11. Gurevich V. I. Recent sedimentogenesis and environment of the Arctic shelf of Western Eurasia. Oslo: NorskPolarinstitut, 1995. 92 pp.
12. Drewry D. J. Antarctica: glaciological and geophysical folio. University of Cambridge, Scott Polar Research Institute. Cambridge, Great Britain. 1983. 9 pp.
13. Escuita C., Brinkhaus H., Klaus A. et al. Proc. IODP, 318: Tokyo (Integrated Ocean Drilling Program Management International, Inc.), 2011.
14. Gersonde R., Crosta X., Abelman A., Armand L. Sea-surface temperature and sea ice distribution of the Southern Ocean at the EPILOG Last Glacial Maximum — a circum-Antarctic view based on siliceous microfossil records / Quart. Sci. Rev. 2005. V. 24. P. 869–896.
15. Gradstein F. M., Ogg J. G., Smith A. G. et al. A Geologic Time Scale 2004. Cambridge Univ. Press, 2004. 82 pp.
16. Hayes D. E., Frakes L. A., Barrett P. J. et al. Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, V. 28. Washington (Government Printing Office), 1975.
17. Talarico F. M., McKay R. M., Powell R. D. et al. Late Cenozoic oscillations of Antarctic ice sheets revealed by provenance of basement clasts and grain detrital modes in ANDRILL core AND-1B / Global and Planetary Change. 2012. V. 96–97. P. 23–40.
18. Wilson C., Levy R., Browne G. et al. Preliminary integrated chronostratigraphy of the AND-1B core, McMurdo Ice Shelf Project, Antarctica / Terra Antarctica. 2007. V. 14. P. 951–963.
19. www.gebco.org. 2004.



## References

1. Levitan M. A. *Sravnitelnyy analiz pelagicheskogo pleistozenovogo kremnenakopleniya v Tihom i Indiyском океане* (Comparative analysis of pelagic Pleistocene silica accumulation in the Pacific and Indian oceans). *Geokhimiya* (Geochemistry International), No. 3, 2016, pp. 257–265.
2. Levitan M. A. *Kolichestvennyye parametry pelagicheskoy pleistozenovoy sedimentazii v Mirovom okeane: globalnye zakonomernosti i regionalnye osobennosti* (Quantitative parameters of Pleistocene pelagic sedimentation in the World Ocean: global trends and regional features). *Geokhimiya* (Geochemistry International), No. 5, 2017, pp. 428–441.
3. Levitan M. A., Balukhovskiy A. N., Antonova T. A., Gelvi T. N. *Kolichestvennyye parametry pelagicheskoy pleistozenovoy sedimentazii v Tihom okeane* (Quantitative parameters of Pleistocene pelagic sedimentation in the Pacific Ocean). *Geokhimiya* (Geochemistry International), No. 5, 2013, pp. 345–352.
4. Levitan M. A., Gelvi T. N., Syromyatnikov K. V., Chekan K. D. *Fazialnaya struktura i kolichestvennyye parametry pleistozenovyykh otlozheniy Beringova morya* (Facies structure and quantitative parameters of Pleistocene sediments of the Bering Sea). *Geokhimiya* (Geochemistry International), No. 4, 2018, pp. 304–317.
5. Levitan M. A., Leichenkov G. L. *Istoriya kainozoiskogo oledeneniya Antarktidy i sedimentazii v Yuzhnom okeane* (Cenozoic glaciation of Antarctica and sedimentation in the South Ocean). *Litologiya i poleznye iskopaemye* (Lithology and mineral resources), No. 2, 2014, pp. 117–137.
6. Levitan M. A., Roshchina I. A., Tolmacheva N. *Geokhimiya i poleznye iskopaemye kontinentalnogo sklona morya Ueddella i ih paleoceanologicheskaya interpretatsiya* (Geochemical features of sediments from the Weddell Sea continental slope and their paleoceanographic interpretation). *Litologiya i poleznye iskopaemye* (Lithology and mineral resources) No. 2, 2008, pp. 128–142.
7. Levitan M. A., Stein R. *Istoriya skorostei osadkonakopleniya v ledovoi zone sedimentazii za poslednie 130 tysyach let* (History of sedimentation rates in the glacial zone of sedimentation for the last 130 kyr). *Litologiya i poleznye iskopaemye* (Lithology and mineral resources), No. 1, 2008, pp. 74–86.
8. Lisitzin A. P. *Prozessy okeanskoj sedimentazii* (Ocean sedimentation processes). Moscow: Nauka, 1978, 392 pp.
9. Matishov G. G. *Dno okeana v lednikovyy period* (Ocean floor in the glacial period). Leningrad: Nauka, 1984, 176 pp.
10. Ronov A. B. *Istoriya osadkonakopleniya i kolebatelnykh dvizheniy Evropeiskoy chasti SSSR (po dannym objemnogo metoda)* (History of sedimentation and oscillation movements for European part of the USSR (according to the volumetric method data). Moscow: Geophys. Institute AS USSR (3), 1949, 136 pp.
11. Gurevich V. I. *Recent sedimentogenesis and environment of the Arctic shelf of Western Eurasia*. Oslo: Norsk Polarinstitut, 1995, 92 pp.
12. Drewry D. J. *Antarctica: glaciological and geophysical folio*. University of Cambridge, Scott Polar Research Institute. Cambridge, Great Britain, 1983, 9 pp.
13. Escuita C., Brinkhaus H., Klaus A. et al. *Proc. IODP, 318: Tokyo (Integrated Ocean Drilling Program Management International, Inc.)*, 2011.
14. Gersonde R., Crosta X., Abelmann A., Armand L. *Sea-surface temperature and sea ice distribution of the Southern Ocean at the EPILOG Last Glacial Maximum — a circum-Antarctic view based on siliceous microfossil records*. *Quart. Sci. Rev.* 2005, V. 24, pp. 869–896.
15. Gradstein F. M., Ogg J. G., Smith A. G. et al. *A Geologic Time Scale 2004*, Cambridge Univ. Press, 2004, 82 pp.
16. Hayes D. E., Frakes L. A., Barrett P. J. et al. *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, V. 28*. Washington (Government Printing Office), 1975.
17. Talarico F. M., McKay R. M., Powell R. D. et al. *Late Cenozoic oscillations of Antarctic ice sheets revealed by provenance of basement clasts and grain detrital modes in ANDRILL core AND-1B*. *Global and Planetary Change*. 2012, V. 96–97, pp. 23–40.
18. Wilson C., Levy R., Browne G. et al. *Preliminary integrated chronostratigraphy of the AND-1B core, McMurdo Ice Shelf Project, Antarctica*. *Terra Antarctica*, 2007, V. 14, pp. 951–963.
19. [www.gebco.org](http://www.gebco.org). 2004.

**ПАЛЕОГЕОГРАФИЧЕСКАЯ ИСТОРИЯ *LYCOPODIELLA INUNDATA* (L.) HOLUB НА ЕВРОПЕЙСКОМ СЕВЕРЕ****Т. И. Марченко-Вагапова<sup>1</sup>, Ю. В. Голубева<sup>1</sup>, Л. В. Тетерюк<sup>2</sup>, Ю. А. Бобров<sup>3</sup>**<sup>1</sup> Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар  
*timarchenko@geo.komisc.ru; yvgolubeva@geo.komisc.ru*<sup>2</sup> Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар  
*teteryuk@ib.komisc.ru*<sup>3</sup> Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина, Сыктывкар  
*orthilia@yandex.com*

На территории Республики Коми выявлены четыре новых местонахождения редкого вида высших споровых растений *Lycopodiella inundata* (Lycopodiaceae), обычно предпочитающего более теплые и влажные условия местообитания. Получены изображения спор в сканирующем электронном и световом микроскопах в Институте геологии Коми НЦ УрО РАН. Анализ палеогеографической истории вида по многолетним палинологическим данным, нашим и других исследователей, позволил отнести его к аллохтонному элементу флоры региона.

**Ключевые слова:** *Lycopodiella inundata*, плейстоцен, флора, Республика Коми.

**THE PALEOGEOGRAPHIC HISTORY OF THE *LYCOPODIELLA INUNDATA* (L.) HOLUB (LYCOPODIACEAE) IN THE EUROPEAN NORTH****T. I. Marchenko-Vagapova<sup>1</sup>, Y. V. Golubeva<sup>1</sup>, L. V. Teteryuk<sup>2</sup>, Y. A. Bobrov<sup>3</sup>**<sup>1</sup> Institute of Geology of Komi SC UB RAS), Syktyvkar<sup>2</sup> Institute of Biology of Komi SC UB RAS, Syktyvkar<sup>3</sup> Pitirim Sorokin Syktyvkar State University, Syktyvkar

On the territory of the Republic of Komi new locations of a rare spore plant *Lycopodiella inundata* (Lycopodiaceae), have been identified. The species prefer warmer and moister environmental conditions. Spore images were obtained by scanning electron and light microscopes at the Institute of Geology of the Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. An analysis of the species paleogeographical history based on our and another researcher palynological data made it possible to refer it to the allochthonous element of the flora in the region.

**Keywords:** *Lycopodiella inundata*, Pleistocene, the Komi Republic, flora.

**Введение**

Флора споровых растений Республики Коми в последние десятилетия активно пополняется находками новых видов. Местонахождения их имеют в основном реликтовое происхождение [16, 20].

Одним из новых для территории республики видов плаунов является ликопоидиелла заливаемая *Lycopodiella inundata* (L.) Holub, или плаун топяной (*Lycopodium inundatum* L.; *Lepidotis inundata* (L.) Börner), представитель семейства плауновых Lycopodiaceae. Ареал *L. inundata* охватывает Европу (исключая западную и южную ее части), Азию, Северную Америку. Через границу России *L. inundata* проникает в Китай, где отмечен в провинции Фуцзянь КНР [24]. Карта сплошного ареала *Lycopodium inundatum* L. в пределах Восточно-Европейской равнины приведена в работе А. Н. Сладкова [18] (рис. 1).

На территории России местонахождения *L. inundata* редки. Вид встречается на территории Республики Карелия [9], в последние десятилетия выявлен в ряде регионов европейской части России и на Урале, в том числе на территории Архангельской области, Республики Башкортостан, в Южном Зауралье [10, 12, 13]. Отмечено некоторое

увеличение числа местонаждений *L. inundata* на территории Вологодской области [22], на западе Сибири — в Тюменской области, Ханты-Мансийском и Ямало-Ненецком автономных округах [5]. По данным палинологов, на территории Западной Сибири в лесном Зауралье (Курганская и Тюменская области) *L. inundata* был широко распространен в прошлом и его современные местообитания носят реликтовый характер [5]. В пределах Республики Коми *L. inundata* впервые был отмечен Л. В. Онищенко [15] в Корткеросском районе.

В основной части ареала ликопоидиелла заливаемая (*L. inundata*) — растение влажных, торфяных или песчаных окраин озер, ручьев и болот. Она может быстро колонизировать местообитания, возникающие в результате нарушений растительного покрова торфоразработками, рекреационными нагрузками, зимним подтоплением. В связи с тенденцией к уменьшению числа местонаждений на большей части ареала *L. inundata* включен в список IUCN (International Union for Conservation of Nature and Natura) [25] как вид, нуждающийся в контроле.

Целью настоящей работы стало уточнение палеогеографической истории *L. inundata* на Европейском Севере

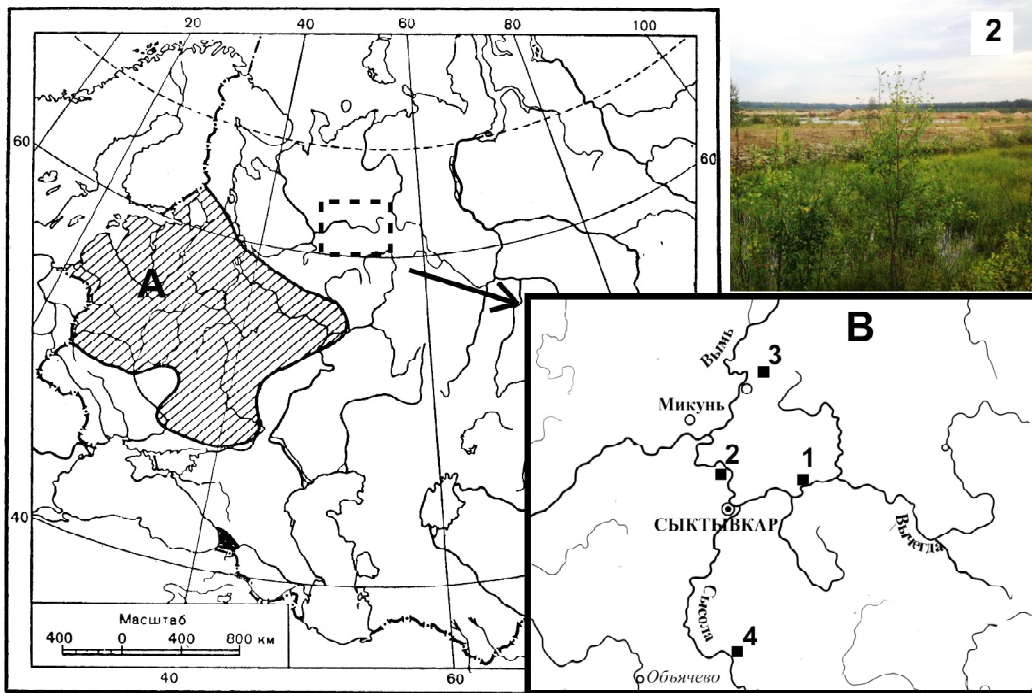


Рис. 1. Ареал *Lycopodiella inundata*: А — из работы А. Н. Сладкова [18]; В — местонахождения вида (1—4); 2 — одно из местонахождений вида. Фото Б. Ю. Тетерюка

Fig. 1. Area of *Lycopodiella inundata*: A — after A. N. Sladkov [18], B — species locations (1—4). B. Yu. Teteryuk's photo

и определение природы его современных местонахождений.

Палеогеографическая история отдельных видов растений и информация об их современном распространении весьма актуальны и полезны для решения задач палеогеографии и стратиграфии кайнозоя. Выявление пространственно-временных закономерностей ландшафтно-климатических условий, как известно, основано на анализе комплекса компонентов. Эти исследования особенно будут интересны при палеогеографических реконструкциях предгорий Урала, где растительный покров характеризуется наибольшим разнообразием ассоциаций. Влияние горной страны Урала обуславливает формирование сложной структуры ландшафтов и многообразие экотопов. Здесь произрастают как растения, обычные для таежной зоны, так и горные и эндемичные виды, проникающие сюда по рекам, стекающим с Урала.

#### Материалы и методика исследования

Объектом исследования является обнаруженный на территории Республики Коми новый вид споровых растений — *L. inundata*. Во время натурных исследований 2017—2018 гг. были выявлены четыре местонахождения *L. inundata* на юге республики (рис. 1): 1) Корткеросский район, дорога Корткерос — Маджа, старый зарастающий песчаный карьер в сосновом лесу (сборы Ю. А. Боброва, С. Н. Плюснина, 14.07.2017); 2) Сыктывдинский район, зарастающая часть песчаного карьера в окрестностях пос. Язель (сборы Л. В. Тетерюк, Б. Ю. Тетерюка, 25.08.2017). *L. inundata* встречается по берегам небольших озер на дне карьера, на участках минерального грунта у уреза; 3) Княжпогостский район, окр. пос. Тракт (сборы В. А. Канева, 26.09.2017); 4) Койгородский район, левый берег р. Сысолы, окрестности пос. Седтыдор, придорожная ка-

нава на опушке сосняка лишайникового (сборы Л. В. Тетерюк, Б. Ю. Тетерюка, 02.07.2018).

Изображения спор получены на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Tescan VEGA LMN в ЦКП «Геонаука» и с помощью светового микроскопа «Motic BA 300» при увеличении  $\times 400$  в Институте геологии Коми НЦ УрО РАН.

Воссоздание палеогеографической истории *L. inundata* осуществляли по данным палинологического изучения неоплейстоцена и голоцена Европейского Северо-Востока России, полученным ранее авторами, а также другими исследователями [1, 8, 14 и др.]. Хронологическая последовательность палеогеографических событий основана на региональных стратиграфических схемах плейстоцена Европейской России и некоторых районов Европы (см. таблицу). Временные рамки ледниковых и межледниковых эпох приведены по шкале Б. А. Борисова [4]. Возраст границ периодов голоцена указан в радиоуглеродных годах ( $^{14}\text{C}$  л.н.) согласно стратиграфической схеме Н. А. Хотинского [21].

#### Результаты и обсуждение

*L. inundata* — ползучее многолетнее полиспорическое растение с однолетней побеговой системой. Для вида характерно развитие двух типов побегов. Первый тип — вегетативные побеги с приподнимающейся верхушкой и лежащим основанием. Второй тип — спороносные ортотропные побеги высотой 2—10 см. Все побеги однолетние, отмирают в конце сезона вегетации с проксимального конца. Зимует верхушка вегетативного побега, которая летом следующего года дает начало новой побеговой системе (перезимовавшая часть быстро отмирает). Размножается растение спорами и вегетативно [15].

Споры *L. inundata* (рис. 2) 3-лучевые, тетраэдрически-шаровидные; в очертании с полюса округлые, с эква-



Оледенения и межледниковья некоторых ледниковых районов Европы (по работе: С. М. Шик [23],  
возраст границ подразделений указан по Б. А. Борисову [4])

Glaciations and Interglacials of some glacial regions of Europe (after: S. M. Shik [23],  
boundaries age of the Quaternary subdivisions is reported according to B. A. Borisov [4])

Общая шкала General scale			Кислородно-изотопная шкала Bassinot F.C. et al, 1994 / Oxygen- isotope scale		Европейская Россия European Russia	Беларусь Belarus	Литва Lithuania	Польша Poland	Северная Европа Northern Europe	
Раздел Division	Звено Part	Степень Grade	Возраст границ изотопных ста- дий, тыс. лет Age of bounda- ries of isotope stages, ky	Изотопная стадия Isotope stage						
Голоцен Holocen			11	1						
Неоплейстоцен / Neopleistocene	Верхнее Upper	4-2		2-5d	Валдайское Valdaiskoe	Поозерское Poozerskoe	Нямунас Nyamunas	Северополь- ское (висла) Severopolskoe (visla)	Вейхзель Veyhzel	
		1	127	5e	Микулинское Mikulinskoe	Муравинское Muravinskoe	Мяркине Myarkine	Эм Eem	Эм Eem	
	Среднее Middle	6	186	6	Московское Moscowskoe	Припятское Pripyatskoe	Мядиненкай Myadinenkay	Среднепольское / Srednepolskoe	Варта Varta	Варта Varta
		5	242	7	Горкинское Gorkinskoe		Снайгуцеле (?) Snaigupele (?)		Любава Lyubava	Трене Trene
		4	301	8	Вологодское Vologodskoe	?	Жямайтия Zhyamaytia	Одра Odra	Дренте Drcnte	
		3	334	9	Чекалинское (каменское) Chekalinskoe (kamenskoe)		?	?	Збуйна Zbujna	Демнитц (шенинген) Demniti (sheningen)
		2	364	10	Калужское Kaluzhskoe				Ливец Livets	Фюне Fune
		1	427	11	Лихвинское Likhvinskoe	Александрийское Alexandriyskoe	Бутенай Vitenay	Мазовиан Mazovian	Гольштейн Golstein	
	Нижнее Lower	8	474	12	Окское Okskoe	Березинское Berezinskoe	Дайнава Daynava	Сан-2 (вилга) San-2 (vilga)	Эльстер Elster	
		7	528	Икорецкое (?) Ikoretskoe(?)		?	?	?	(нордбергум) (nordhergum)	
				Западнодвинское (?) Zapadnodvinskoe (?)						
				Мучкапское Muchkapskoe	Беловежское Belovezhskoe					Жидинь Zhidin
		6	568		Донское Donskoe	Ясельдинское Yaseldinskoe	Дзукья Dzukia	Сан-1 San-1	Гляциал С Glacial C	
		5	621		Позднеильинское Pozdneilynskoe	Корчевское Korchevskoe	Бине Vine	Малопольское Malopolskoe	Интергляциал III (розмален) Interglacial III (rosmalen)	
		4	659		Сетунское Setunskoe	Наревское Narevskoe	Нальша Nalsha	Нида Nida	Гляциал В Glacial B	
3		712		Раннеильинское Ranneilynskoe	?	Каменай Kamenay	Августов (подлясе) Avgustov (podlyase)	Интергляциал II (вестерховен) Interglacial II (vesterhoven)		
2	760		Покровское Pokrovskoe	Кальвяй Kalvyay		Гляциал А Glacial A				
1	787		?		?		Интергляциал I (ваарденбург) Interglacial I (vaardenburg)			
Эоплейстоцен Eopleistocene	Верхнее Upper		1800		Акуловское Akulovskoe	Ружанское Ruzhanskoe	Даумантау Daumantay			
	Нижнее Lower		2580			Варязское Varyazhskoe	Нарев Narev	Дорст Dorst		

тора почти полукруглые; полярная ось 36.0 мкм, экваториальный диаметр (43.2) 48.6—54.0 мкм. Лезура с тонкими прямыми лучами, почти доходящими до экватора, 20.4—23.8 мкм, в центре лучи расходятся, образуя треугольник. Спородерма толстая, до 5.1 мкм, двуслойная, нижний слой плотный, блестящий, толщиной 0.8—1.7 мкм; скульптура на дистальной стороне крупноточечная-сетчатая, сетка прерывистая, ячеи (3.4)5.1—8.5(10.2) мкм л., на проксимальной стороне почти гладкая. Цвет споры буровато-желтый [3].

**Анализ данных литературы** показал, что в основной массе изученных спорово-пыльцевых спектров территории Европейского Севера-Востока споры *L. inundata* не выявлены. Единичные их находки впервые были обнаружены в отложениях начала плейстоцена. В среднем течении р. Печоры, ниже д. Кипиево (65.657721 N, 54.503609 E), из отторженца красно-коричневых глин эоплейстоценового возраста (1800—800 тыс. лет назад) был выделен спорово-пыльцевой комплекс с господством пыльцы темнохвойных пород (ели и пихты), присутствием *Picea sect. Omorica*, *Pinus sect. Strobus*, *Pinus sect. Cembra*, разнообразным составом широколиственных пород (вяз, граб, дуб, липа — в количестве 5—6 %) и участием *L. inundata* [2].

Севернее, в Большеземельской тундре (бассейн р. Налим-Ю), была отмечена единичная находка спор *L. inundata* в межледниковых отложениях чекалинского горизонта (334—301 тыс. лет назад). В спорово-пыльцевом комплексе доминирует береза, присутствует сосна (до 45 %, в том числе 2—3 % пыльцы сосны сибирской), ель (около 10 %), спорадически отмечена пихта. Наличие в спектре пыльцы широколиственных пород (граба и лещины — до 1—2%), а также *L. inundata* говорит о климатических условиях теплее современных [2].

Южнее, на территории Вологодской и Архангельской областей, единичные споры *L. inundata* встречаются в отложениях микулинского межледниковья (127—71 тыс. лет назад) [7]. Так, споры *L. inundata* отмечены в двух палино-

зонах спектров, полученных из отложений разреза Пасьева на правом берегу р. Вага (61.584289 N, 42.715799 E). Первая палинозона КА<sub>4</sub> характеризуется спектрами, свидетельствующими о распространении олигодоминантных хвойно-широколиственных лесов (сосна — до 73 %, ель — до 27 %, древесные широколиственные породы — до 15 %, в том числе пыльца дуба — до 14 %). Вторая палинозона КА<sub>8</sub> соответствует распространению хвойно-широколиственных лесов в условиях повышенной влажности, где возрастает роль групп травяно-кустарничковых и споровых растений. Чуть севернее (р. Вага, 62.105650 N, 42.899612 E) споры *L. inundata* отмечены еще в двух палинозонах отложений микулинского межледниковья из разреза Шенкурск. В одной из них (КА<sub>11</sub>) преобладают сосна, ель и соответствующие им элементы травяно-кустарничкового комплекса. Участие *Betula nana* достигает 3 %, достаточно велико количество маревых и полыней. Формирование отложений, характеризующихся этой палинозоной, происходило в условиях некоторого потепления и, вероятно, новой трансгрессии морских вод. Другая палинозона (КА<sub>13</sub>) характеризуется усилением роли хвойных элементов, вересковых *Ericales* sp. и *Sphagnum* sp. в условиях потепления климата.

Единичные споры *L. inundata* были также обнаружены в зоне, характеризующей климатический оптимум микулинского периода, фазу вяза и высокого содержания пыльцы дуба и лещины (разрез на р. Сюме). *L. inundata* встречен и в разрезе Бычьё, на правом берегу р. Пезы, в спорово-пыльцевом комплексе (КА<sub>7</sub>), характеризующем фазу развития смешанных хвойно-широколиственных лесов с максимумом лещины, участием дуба и вяза, примесью граба [7].

В обзоре спорово-пыльцевых комплексов из отложений ленинградского возраста (57—24 тыс. лет назад) на Северо-Западе России [19] единичные споры *L. inundata* отмечены в обнажении у д. Дунаево (57.029731 N, 30.882813 E). В зоне, соответствующей наиболее оптимальным услови-

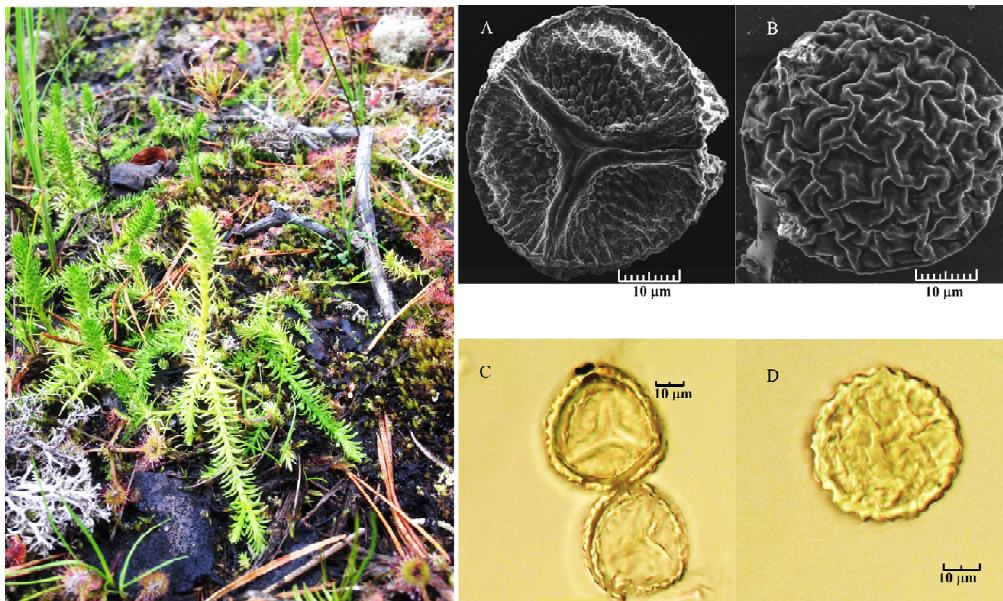


Рис. 2. Фотографии *Lycopodiella inundata* и ее спор в электронном (А, В) и световом (С, D) микроскопах. Фото растения — Б. Ю. Тетерюка

Fig. 2. Photos of *Lycopodiella inundata* and its spores in electronic (A, B) and light microscopes (C, D). B. Yu. Teteryuk's photo of species



ям всего средневалдайского интервала (приблизительно 42—40 тыс. лет назад), отмечено высокое содержание пыльцы древесных пород — господство хвойных (ели и сосны), лещины (иногда до 10 %), небольшое количество пыльцы ольхи и березы, единичное — дуба и липы. Среди трав были распространены осоки, злаки и мезофильное разнотравье, в группе споровых господствовали папоротники, сфагновые и зеленые мхи.

В осадках голоценового времени (на протяжении последних 11.7 тыс. лет) находки единичных зерен спор *L. inundata* обнаружены лишь в разрезе мерзлого торфяника Черная Горка, расположенного на правом берегу р. Большая Пайпудына (67.068126 N, 65.360845 E, 2 км севернее п. Полярный), на склоне Полярного Урала, примерно в 10 км восточнее границы между Европой и Азией [26]. Здесь споры *L. inundata* встречаются в образованиях позднего пребореала, бореала и раннеатлантического субпериода (9500—8000 <sup>14</sup>C л. н.). Выше по разрезу споры ликоподиеллы исчезают.

Для сопредельных территорий, в частности для Западной Сибири, установлено, что *L. inundata* является реликтом третичного времени. Споры *L. inundata* неоднократно были обнаружены в образцах голоценовых отложений, возраст которых составляет от 2 тыс. до 300 лет до н. э., из разрезов лесостепного Зауралья (Курганская и Тюменская области) [11, 17]. Это указывает на широкое распространение здесь вида в прошлом и реликтовый характер его современных местонахождений в естественных местах обитания [5].

### Заключение

Анализ литературы по палинологии позволяет подвергнуть сомнению реликтовую природу современных местонахождений *L. inundata* на Европейском Севере и считать этот вид аллохтонным элементом флоры. В пользу этого говорят и наши многолетние исследования спорово-пыльцевых спектров позднеледниковья и голоцена, проведенные в лаборатории геологии кайнозоя Института геологии Коми НЦ УрО РАН [1, 6, 8]. Почти во всех фоссильных палиносpectрах споры этого вида обнаружены не были, за исключением разреза Черная Горка на Полярном Урале [26]. Здесь, вероятно, на склонах южных экспозиций он присутствует в качестве реликта. Занос спор на территории исследований может происходить с сопредельных территорий и быть связан со строительством дорог или с перелётными болотными или водоплавающими птицами.

Работа выполнена в рамках темы «Биогеологические события и стратиграфия фанерозоя субарктической зоны Баренцевоморского региона, Тимана и западного склона Урала» ГР № АААА-А17-117121140081-7, а также при частичной поддержке Программы РАН № 15-18-5-41, проекта РФФИ-Север 16-44-110167 и Правительства Республики Коми.

### Литература

1. Андрищева Л. Н., Марченко-Ваганова Т. И., Буравская М. Н., Голубева Ю. В. Природная среда неоплейстоцена и голоцена на Европейском Северо-Востоке России. М.: ГЕОС, 2015. 224 с.
2. Бердовская Г. Н. Палинологическая характеристика плейстоценовых отложений района нижней Печоры и ее значение для стратиграфии: Дис.... канд. геогр. наук. Л., 1979. 23 с.

3. Бобров А. Е., Куприянова Л. А., Литвинцева М. В., Тарасевич В. Ф. Споры папоротникообразных и пыльца голоценовых и однодольных растений флоры европейской части СССР. Л.: Наука, 1983. 200 с.

4. Борисов Б. А. Об изменении уровня нижней границы четвертичной системы и уточнении возраста границ её основных подразделений // Региональная геология и металлогения. 2010. № 41. С. 24—26.

5. Глазунов В. А. Распространение и охрана *L. inundata* (L.) Holub (*Lycopodiaceae*) в Западной Сибири // Вестник Томского государственного университета. Биология. 2015. № 2 (30). С. 35—45.

6. Голубева Ю. В., Кряжева И. В. Развитие растительных и фаунистических сообществ голоцена на Приполярном Урале (по результатам изучения осадков пещерных местонахождений Шугер и Кожым) // Фундаментальные проблемы квартара: итоги изучения и основные направления дальнейших исследований: Материалы X Всерос. совещ. по изучению четвертичного периода. М.: ГЕОС, 2017. С. 101—103.

7. Девятова Э. И. Природная среда позднего плейстоцена и ее влияние на расселение человека в Северодвинском бассейне и в Карелии. Петрозаводск: Карелия, 1982. 156 с.

8. Зарецкая Н. Е., Панин А. В., Голубева Ю. В., Чернов А. В. Седиментационные обстановки и геохронология перехода от позднего плейстоцена к голоцену в долине р. Вычегда // Доклады Академии наук. 2014. Том 455. № 1. С. 52—57.

9. Кравченко А. В. Конспект флоры Карелии. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2007. 403 с.

10. Кучеров И. Б., Пучнина Л. В., Разумовская А. В. Новые и редкие виды флоры сосудистых растений Архангельской области // Ботанический журнал. 2009. Том 94. № 2. С. 296—302.

11. Ларин С. И., Матвеева Н. П. Реконструкция среды обитания человека в раннем железном веке в северной части Тоболо-Ишимской лесостепи (по палинологическим материалам археологических памятников) // Вестник археологии, антропологии и этнографии. 1997. Вып. 1. С. 133—140.

12. Мулдашев А. А. Новые флористические находки в Башкирии // Ботанический журнал. 2011. Том 96. № 5. С. 654—660.

13. Науменко Н. И. Флора и растительность Южного Зауралья. Курган, 2008. 512 с.

14. Никифорова Л. Д. Изменение природной среды в голоцене на северо-востоке европейской части СССР: Дис. ... канд. геогр. наук. М., 1979. 154 с.

15. Онищенко Л. *Lycopodiella inundata* // Плантариум: Определитель растений on-line. URL: <http://www.plantarium.ru/page/image/id/82095.html>.

16. Патова Е. Н., Улле З. Г. Находка *Isoetes lacustris* (Isoëtaceae) на Северо-Востоке Европейской России // Ботанический журнал. 2003. Том 88. № 1. С. 118—120.

17. Семочкина Т. Г., Рябогина Н. Е. Палинологическая характеристика разреза кургана 15 Чистолембяжского могильника // Вестник археологии, антропологии и этнографии. 1999. Вып. 2. С. 115—120.

18. Сладков А. Н. Определение видов *Lycopodium* L. и *Selaginella* Spring. по спорам и микроспорам // Труды института географии АН СССР. 1951. Вып. 50. С. 167—199.

19. Спиридонова Е. А. Палинологическая характеристика средневалдайского мегаинтерстадиала и ее значение для восстановления истории развития флоры и раститель-



ности Русской равнины // Бюллетень комиссии по изучению четвертичного периода. 1983. № 52. С. 42–57.

20. Тетерюк Б. Ю., Канев В. А. Новые сведения о распространении *Isoetes setacea* (Isoëtaceae) на северо-востоке европейской части России // Бот. журн. 2001. Том 86. № 3. С. 121–123.

21. Хотинский Н. А. Радиоуглеродная хронология и корреляция природных и антропогенных рубежей голоцена // Новые данные по геохронологии четвертичного периода. М., 1987. С. 39–45.

22. Чхобадзе А. Б., Филиппов Д. А. *Lycopodiella inundata* и *Selaginella selaginoides* в Вологодской области // Ботанический журнал. 2013. Том 98. № 4. С. 515–532.

23. Шук С. М. Некоторые проблемы стратиграфии и палеогеографии квартера // Бюллетень комиссии по изучению четвертичного периода. 2008. № 68. С. 40–49.

24. Hassler, M. Schmidt B. Checklist of ferns and lycophytes of the world. 2012. Available at: <http://www.rz.uni-karlsruhe.de/~db111/flora/ferns/index.php>.

25. The IUCN Red List of Threatened Species. Version 2014. 1. Available at: [www.iucnredlist.org](http://www.iucnredlist.org). (Accessed: 12 June 2014).

26. Jankovska V., Andreev A. A., Panova N. K. Holocene environmental history on the eastern slope of the Polar Ural Mountains, Russia // Boreas. 2006. Vol. 35. pp. 650–661.

## References

1. Andreicheva L. N., Marchenko-Vagapova N. I., Buravskaya M. N., Golubeva Yu. V. *Prirodnaya sreda neopleistotsena i golotsena na Yevropeiskom Severo-Vostoke Rossii* (Neopleistocene and Holocene natural environment in European North-East of Russia). Moscow: GEOS Press, 2015, 224 pp.

2. Berdovskaya G. N. *Palinologicheskaya kharakteristika pleistotsenovykh otlozhenii rayona nizhney Pechory i yeyo znachenie dlya stratigrafii* (The Palynological characteristics of Pleistocene deposits in the undercurrent Pechora Region and its importance for stratigraphy) Extended abstract of PhD dissertation (geography). Leningrad, 1971, 23 pp.

3. Bobrov A. E., Kupriyanova L. A., Litvintseva M. V., Tarasevich V. F. *Spory paprotnokoobraznykh i pyltsa golosemennykh I odnodolnykh rastenii flory evropeyskoy chasty SSSR* (Spores of pteridospermaphytes and pollen of gymnosperms and monocotyledons of the flora of the European part of the USSR). Leningrad: Nauka, 1983, 200 pp.

4. Borisov B. A. *Ob izmenenii urovnya nizhney granitsy chetvertichnoy sistemy i utochnenii vozrasta granits yeyo osnovnykh pdrazdeleniy* (About change of the lower boundary level of the Quaternary and age updating of its main subdivisions). Regionalnaya geologiya i metallogeniya, 2010, No. 41, pp. 24–26.

5. Glazunov V. A. *Rasprostranenie i ohrana L. inundata* (L.) Holub (Lycopodiaceae) v Zapadnoy Sibiri (Expansion and protection of *L. inundata* (L.) Holub (Lycopodiaceae) in Western Siberia). Vestnik of Tomsk State University. Biology, 2015, No. 2 (30), pp. 35–45.

6. Golubeva Yu. V., Kryazheva I. V. *Razvitie rastitelnykh faunisticheskikh soobshchestv golotsena na Pripolyarnom Urale (po rezultatom izucheniya osadkov peshchernykh mestonahozhdenii Shchuger I Kozhym)* (Development of the vegetation and faunal communities of the Holocene in the Subpolar Urals (based on the results of the study of the sediments of the cave sites of Shchuger and Kozhym)). In: Fundamental problems of the Quarter, the results of the study and the main directions for further research. Materials of the 10<sup>th</sup> all-Russian conference on the study of the Quaternary period (Moscow, September 2529, 2017). Moscow: GEOS Publishing House, 2017, pp. 101–103.

7. Devyatova E. I. *Prirodnaya sreda pozdnego pleistotsena i yeyo vliyanie na rasseleniye cheloveka v Severodvinskom basseine i v Karelii* (The natural environment of the late Pleistocene and its influence on human dispersion in the Severodvinsk basin and in Karelia). Petrozavodsk: Karelia, 1982, 156 pp.

8. Zaretskaya N. E., Panin A. V., Golubeva Yu. V., Chernov A. V. Sedimentation Settings and the Late Pleistocene-Holocene Geochronology in the Vychegda River Valley. Doklady Earth Sci., 2014, V. 455, Issue 1, pp. 223–228.

9. Kravchenko A. V. *Konspekt flory Karelii* (Abstract of the flora of Karelia). Petrozavodsk: Karelian Research Center of the Russian Academy of Sciences, 2007, 403 pp.

10. Kucherov I. B., Puchnin L. V., Razumovskaya A. V. *Novye i redkiye vidy flory sosudistyykh rastenii Arkhangel'skoy oblasti* (New and rare species of flora of vascular plants of the Arkhangelsk region). Botanicheskiy zhurnal, 2009, V. 94, No. 2, pp. 296–302.

11. Larin S. I., Matveeva N. P. Reconstruction of human habitat in the early Iron Age in the northern part of the Tobol-Ishim forest-steppe (according to palynological materials of archaeological monuments). Bulletin of Archeology, Anthropology and Ethnography, 1997, Issue 1, pp. 133–140.

12. Muldashev A. A. *Novye floristicheskie nahodki v Bashkirii* (New floristic finds in Bashkiria). Botanicheskiy zhurnal, 2011, V. 96, pp. 654–660.

13. Naumenko N. I. *Flora i rastitelnost Yuzhnogo Zauralya* (Flora and vegetation of the Southern Trans-Urals). Kurgan, 2008, 512 pp.

14. Nikiforova L. D. *Dinamika landshaftnykh zon v golotsene na Severo-Vostoke Evropeyskoy chasty SSSR* (Vegetation zones dynamics during the Holocene in the North-East of the Uropean part of USSR). PhD dissertation (geography). Moscow, 1979, 154 pp.

15. Onischenko L. *Lycopodiella inundata*. Plantarium: The determinant of plants on-line [Electronic resource], 2011, Access: <http://www.plantarium.ru/page/image/id/82095.html>.

16. Patova E. N., Ulle Z. G. *Nahodka Isoetes lacustris* (Isoëtaceae) na Severo-Vostoke Evropeyskoy Rosii (The find of *Isoetes lacustris* (Isootaceae) in the Northeast of European Russia). Botanicheskiy zhurnal, 2003, V. 88, No. 1, pp. 118–120.

17. Semochkina T. G., Ryabogina N. E. *Palinologicheskaya kharakteristika razreza kurgana 15 Chistolevyazhskogo mogilnika* (Palynological characteristics of the barrow section of the 15 Chistolevyazhsky semetry). Vestnik archeologiy, antropologii i Ethnographiy, 1999, Issue 2, pp. 115–120.

18. Sladkov A. N. *Opreделение vidov Lycopodium L. i Selaginella Spring. po sporam i mikrosporam* (Identification of *Lycopodium* L. and *Selaginella* Spring. species by their spores and microspores). Trudy instituta geographii AN USSR, 1951, Issue 50, pp. 167–199.

19. Spiridonova E. A. *Palinologicheskaya kharakteristika srednevaldyskogo megainterstadiala i yeyo znachenie dlya vosstanovleniya istorii razvitiya flory i rastitelnosti Russkoy ravniny* (Palynological characteristics of the mid-Valday megainterstadial and its significance for the reconstruction of the history of flora and vegetation development of the Russian plain). Bulletin commissii po izucheniyu Chetvertichnogo perioda, 1983, No. 52, pp. 42–57.

20. Teteryuk B. Yu., Kanev V. A. *Novye svedeniya o rasprostranении Isoetes setacea* (Isootaceae) na Severo-Vostoke evropeyskoy chasty Rossii (New information on the distribution of *Isoetes setacea* (Isootaceae) in the North-East European part of Russia). Botanicheskiy zhurnal, 2001, V. 86, No. 3, pp. 121–123.



21. Khotinskii N. A. *Radiouglerodnaya hronologiya i korrelyatsiya prirodnyh i antropogennyh rubezhei golotsena* (Radiocarbon chronology and correlation of natural and anthropogenic boundaries of the Holocene). In: *Novye dannye po geohronologii chetvertichnogo perioda* (New data on the geochronology of the Quaternary period). Moscow, 1987, pp. 39–45.
22. Chkhobadze A. B., Filippov D. A. *Lycopodiella inundata* and *Selaginella selaginoides* v Vologodskoy oblasti (*Lycopodiella inundata* and *Selaginella selaginoides* in the Vologda Region). // *Botanicheskiy zhurnal*, 2013, V. 98, No. 4, pp. 515–532.
23. Shik S. M. *Nekotorye problemy stratigraphii i paleogeographii kvartera* (Some problems of stratigraphy and paleogeography of the Quarter) // *Bulleten commissii po izucheniyu Chetvertichnogo perioda*, 2008, No. 68, pp. 40–49.
24. Hassler M., Schmidt B. Checklist of ferns and lycophytes of the world. 2012. Available at: <http://www.rz.uni-karlsruhe.de/~db111/flora/ferns/index.php>.
25. The IUCN Red List of Threatened Species. Version 2014.1. Available at: [www.iucnredlist.org](http://www.iucnredlist.org). (Accessed: 12 June 2014).
26. Jankovska V., Andreev A. A., Panova N. K. Holocene environmental history on the eastern slope of the Polar Ural Mountains, Russia. *Boreas*, 2006, V. 35, pp. 650–661.



# THE EARLY SILURIAN *OZARKODINA KOZHIMICA* GROUP (CONODONTA) FROM THE SUBPOLAR URALS

L. V. Sokolova

Institute of Geology Komi SC UB RAS, Syktyvkar; [sokolova@geo.komisc.ru](mailto:sokolova@geo.komisc.ru)

Morphology of elements composing apparatuses of conodont genus *Ozarkodina* were studied from the Llandovery strata of the Subpolar Urals (Kozhym River sections). Transitional forms between the Pa-elements of *O. kozhimica* Melnikov and *O. waugoolaensis* Bischoff have been recovered from the uppermost Aeronian deposits in the Kozhym River sections and identified herein as *O. aff. waugoolaensis*. The Pa-elements of *O. aff. waugoolaensis* have a shorter and higher blade and more regular denticulation on their anterior process than those of *O. waugoolaensis*, and better-developed main and secondary cusps than those of *O. kozhimica*.

**Keywords:** conodonts, morphology, *Ozarkodinida*, Early Silurian, Subpolar Urals.

## РАННЕСИЛУРИЙСКИЕ КОНОДОНТЫ ГРУППЫ *OZARKODINA KOZHIMICA* ПРИПОЛЯРНОГО УРАЛА

Л. В. Соколова

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Изучена морфология элементов конодонтов рода *Ozarkodina* из лландовери Приполярного Урала в бассейне р. Кожым. Из отложений верхнего аэрона р. Кожым установлены переходные формы между Pa-элементами вида *O. kozhimica* Melnikov и *O. waugoolaensis* Bischoff. Переходные Pa-элементы *O. aff. waugoolaensis* по сравнению с Pa-элементами *O. waugoolaensis* характеризуются более коротким и высоким листом и более регулярной зубчатостью на переднем отростке, а по сравнению с Pa-элементами *O. kozhimica* — хорошо развитыми главным и вторым зубцами.

**Ключевые слова:** конодонты, морфология, *Ozarkodinida*, ранний силур, Приполярный Урал.

### Introduction

The apparatus of conodonts *Ozarkodina kozhimica* was described by S.V. Melnikov from the upper Llandovery throughout Wenlock in the Kozhym River reference section # 217 (Subpolar Urals) and from the Khoreyver-1 core section (Khoreyver depression) [10]. It is a common taxon in the strata of the Wenlock age in the Timan-Northern Urals region, in the interval above the level of disappearance of genus *Apsidognathus*, a conodont with platform elements. On the basis of general morphological similarity of Pa-elements of *O. kozhimica* and *O. waugoolaensis*, the latter also occurring in the Kozhym River section, S. V. Melnikov suggested «common origin of these taxa» [5, p. 76]. The study of new conodont collections from the Llandovery strata of the Kozhym River sections #109 and #229 (Fig. 1A) demonstrates morphologically transitional forms between the Pa-elements of these taxa. The forms with transitional Pa-elements were identified herein as *O. aff. waugoolaensis*. Occurrence of the transitional forms suggests existence of an evolutionary lineage *O. waugoolaensis*—*O. aff. waugoolaensis*—*O. kozhimica* that may have potential to become a basis for high-resolution biostratigraphy in the region.

### Methods and material

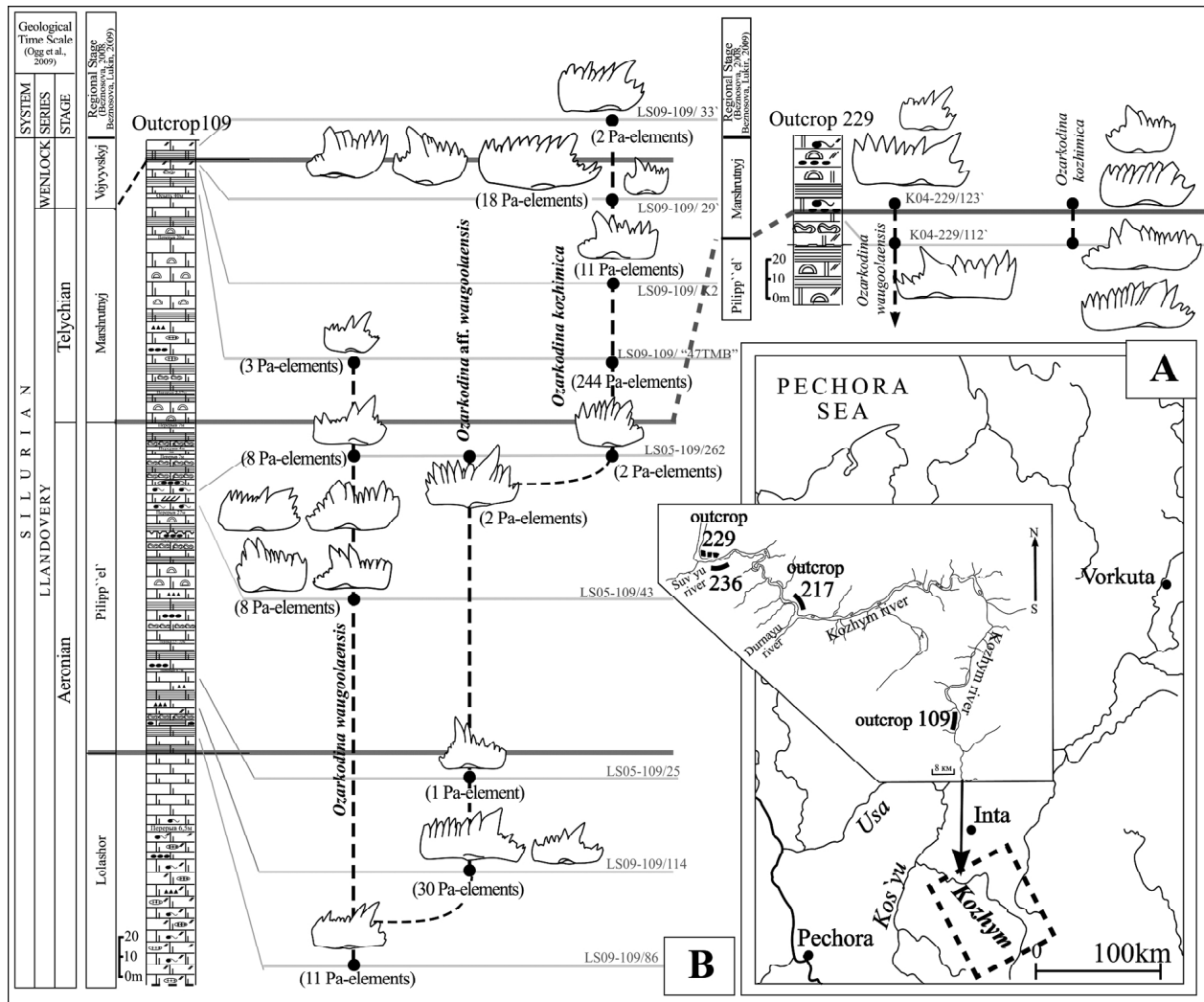
Conodont samples were collected from Lower Silurian strata of the Kozhym River sections 109 (N65°31'50.63" E60°26'34.14") and 229 (N65°39'57.20" E59°45'48.39") (Fig. 1). Standard acid disintegration technique for dolomitized limestone was used [3, 4]. In total, 48 samples were processed and studied. Conodonts of *O. kozhimica* group, in total 400 identifiable specimens, were obtained from 22 samples. The studied specimens were housed in the Museum of the Institute of Geology of the Komi Science Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Syktyvkar, Russia (collection # 698).

### Results and discussion

Typical specimens of *O. waugoolaensis* (Fig. 1; Plate, fig. 1—6) were found in the upper part of the Lolashor Regional Stage (RS) (Aeronian) through the Marshrutnyj RS (Telychian) [5, 8, 9]. Main diagnostic features of the Pa elements of *O. waugoolaensis* are the well-developed main and secondary cusps (after terminology by G. C. O. Bischoff, 1986) with a V-shaped gap between them, and occurrence of higher denticles in the distal part of the anterior process.

In the Kozhym River sections *O. kozhimica* appears in the uppermost part of the Filippel RS (Aeronian) (Fig. 1). The First Appearance Datum (FAD) of this species in the Kozhym River region is the oldest known among the sections from where *O. kozhimica* was identified. This species is reported also from the Marshrutnyj RS (Telychian) in the Sharyu River section (Chernyshev Swell) [5] and from the deposits of the same age (Sredninskaya Fm.) of Severnaya Zemlya [8]. Main diagnostic features of *O. kozhimica* are the well-developed cusp and regular denticulation of anterior process of its Pa-elements.

Transitional forms assigned to *O. aff. waugoolaensis* (Fig. 1; Plate, fig. 20, 21) and [5, Pl. 22, fig. 26, 32; Pl. 23, figs. 18, 20, 23] found in the Filippel RS demonstrate mixed morphological features, characteristic of both, of *O. waugoolaensis* (prominent main and secondary cusps with a V-shape gap between them) and *O. kozhimica* (uniform denticulation of anterior process). General morphological trends in the lineage noticed include increase in height and decrease in length of the Pa-element [7], decrease in size of the secondary cusp on the anterior process, appearance of uniform denticulation on the anterior process, and decrease in length of posterior process (Fig. 2). The following morphological changes are characteristic of S- and M-elements: M-elements demonstrate reduction of the anterior process; angle between lateral processes of Sa-element



Legend:

- |  |  |  |  |  |
|--|--|--|--|--|
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |

Fig. 1. Distribution of conodonts of *Ozarkodina kozhimica* group in the Kozhym River sections: A — Location of the sections; B — Occurrence and number of Pa-elements of *O. waugoolaensis*, *O. aff. waugoolaensis*, and *O. kozhimica*

Рис. 1. Стратиграфическое распространение конodontов группы *Oz. kozhimica* в разрезе р. Кожым: А — расположение обнажений; В — распределение и количество Па-элементов *O. waugoolaensis*, *O. aff. waugoolaensis* и *O. kozhimica*

increases from approximately 125° up to 145°; anterolateral process of Sb-elements decreases in length (Plate, figs 5, 6, 14—19).

Typical representatives of *O. kozhimica* appear in the uppermost part of the Filippel RS dominated by shallow-water deposits formed at the regression phase of development of the Timan-Northern Urals paleobasin [1].

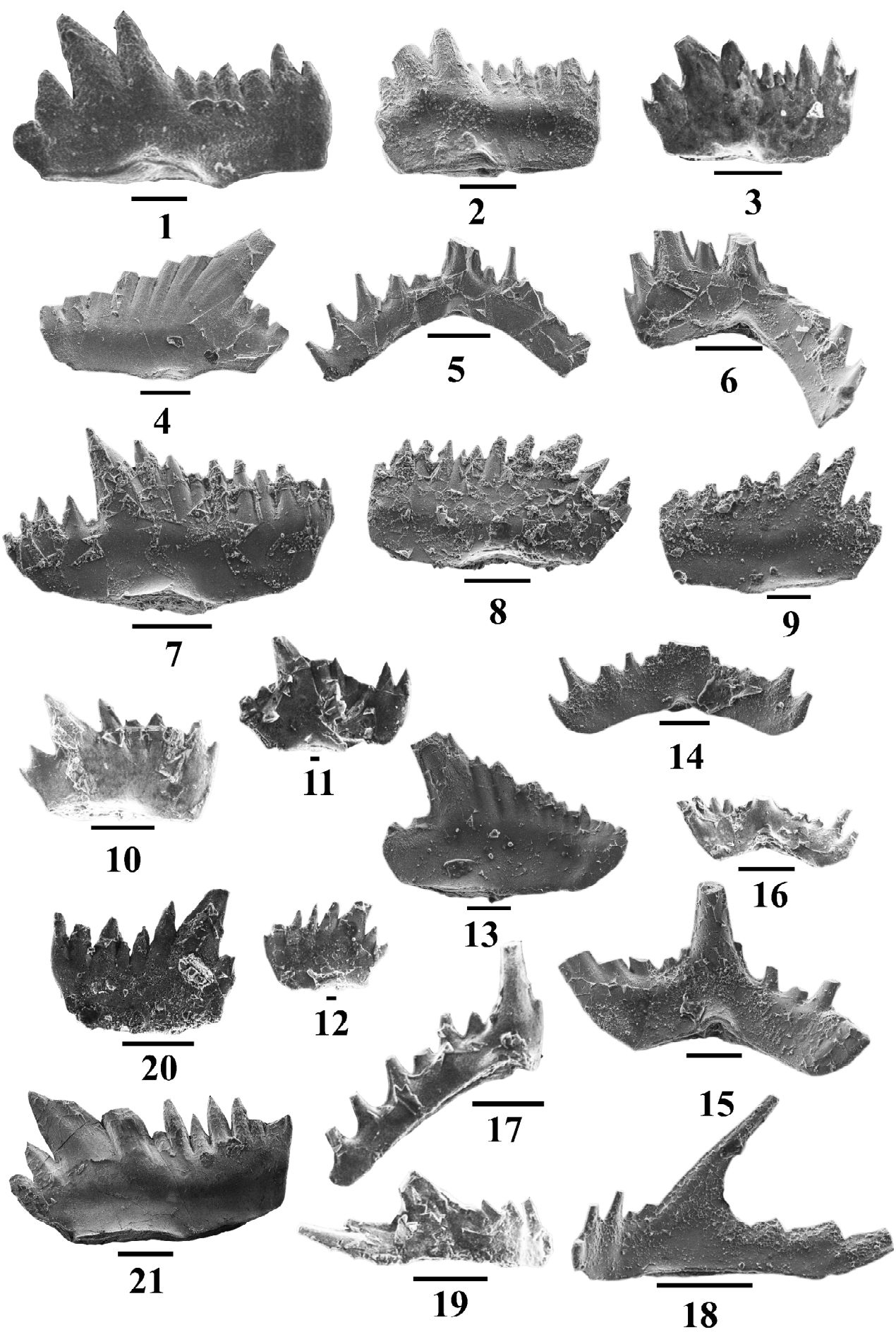
A sequence of three phyletic zones, *O. waugoolaensis*, *O. aff. waugoolaensis* and *O. kozhimica*, can be distinguished in the Upper Llandovery-Wenlock succession of the Kozhym River. The lower boundary of the *O. waugoolaensis* Zone is marked by the appearance of the nominal species. Based on the published data [9], it coincides with the lower boundary of the Lolashor RS. At the upper boundary of this zone *O. aff. waugoolaensis* appears. The lower boundary of the *O. aff. waugoolaensis* Zone lies in the lowermost part of the Pilippel RS, its upper boundary corresponds to the FAD of *O. kozhimica*. The lower bound-

ary of the *O. kozhimica* Zone is recognized in the uppermost part of the Pilippel RS and, based on published data [5], its upper boundary coincides with the Wenlock-Ludlow boundary.

### Conclusions

A phylogenetic conodont succession composed of *Ozarkodina waugoolaensis*, *O. aff. waugoolaensis*, and *O. kozhimica* is described in the Kozhym River sections. Based on this succession three phylogenetic conodont zones corresponding to the interval from Aeronian (middle Llandovery) up to the uppermost Wenlock were identified.

**Acknowledgements.** This research was supported by grants of State Program № ГПАААА-А17-117121270038-1. The author is indebted to P. Männik and A. V. Zhuravlev for his valuable comments on the manuscript and improvement of English.





## Plate

Selected conodonts from the Kozhym River (figs 1–20) and Shar'yu River (fig. 21) sections.  
White bar = 100 mm, if not otherwise indicated

**Fig. 1–6** — *Ozarkodina waugoolaensis* Bischoff, 1986.

1. Pa-element, section # 109, sample LS 09 — 109/86, specimen 1/698.
2. Pa-element, section # 109, sample LS 05 — 109/43, specimen 2/698.
3. Pa-element, section # 229, sample K04-229/112' (collected by A. I. Pashnin), specimen 3/698.
4. Pb-element, section # 109, sample LS 05 — 109/43, specimen 4/698.
5. Sa-element, section # 109, sample LS 05 — 109/43, specimen 5/698.
6. Sb-element, section # 109, sample LS 05 — 109/43, specimen 6/698.

**Fig. 7 — 19** — *Ozarkodina kozhimica* Melnikov, 1999.

7. Pa-element, section # 109, sample K 09 — 109/19', specimen 7/698.
8. Pa-element, section # 109, sample K 09 — 109/19', specimen 8/698.
9. Pa-element, section # 109, sample K 09 — 109/19', specimen 9/698.
10. Pa-element, section # 229, sample K04-229/123' (collected by A. I. Pashnin), specimen 10/698.
11. Pa-element, white bar = 10 mm section # 236, sample K-236/8, specimen 11/698.
12. Pa-element, white bar = 10 mm section # 229, sample K04-229/123' (collected by A. I. Pashnin), specimen 12/698.
13. Pb-element, section # 109, sample LS 09 — 109/ «47 ТМВ», specimen 13/698.
14. Sa-element, section # 109, sample LS 09 — 109/ «47 ТМВ», specimen 14/698.
15. Sb-element, section # 109, sample LS 09 — 109/ «47 ТМВ», specimen 15/698.
16. Sb-element, section # 236, sample K-236/8, specimen 16/698.
17. M-element, section # 236, sample K-236/8, specimen 17/698.
18. Sc-element, section # 109, sample LS 09 — 109/ «47 ТМВ», specimen 18/698.
19. Sc-element, section # 236, sample K-236/8, specimen 19/698.

**Fig. 20, 21** — *Ozarkodina* aff. *waugoolaensis*.

20. Pa-element, section # 236, sample K-236/8, specimen 20/698.
21. Pa-element, section # 10, sample K-24/32, specimen 21/698.

## Таблица

Конодонты из отложений рек Кожым (фиг. 1-20) и Шарью (фиг. 21).  
Белая полоса = 100 мкм, если не указано другое

**Fig. 1– 6** — *Ozarkodina waugoolaensis* Bischoff, 1986.

1. Ра-элемент, разрез # 109, образец LS 09 — 109/86, экземпляр 1/698.
2. Ра-элемент, разрез # 109, образец LS 05 — 109/43, экземпляр 2/698.
3. Ра-элемент, разрез # 229, образец K04-229/112' (собиран А. И. Пашниным) экземпляр 3/698.
4. Рб-элемент, разрез # 109, образец LS 05 — 109/43, экземпляр 4/698.
5. Са-элемент, разрез # 109, образец LS 05 — 109/43, экземпляр 5/698.
6. Сб-элемент, разрез # 109, образец LS 05 — 109/43, экземпляр 6/698.

**Fig. 7 — 19** — *Ozarkodina kozhimica* Melnikov, 1999.

7. Ра-элемент, разрез # 109, образец К 09 — 109/19', экземпляр 7/698.
8. Ра-элемент, разрез # 109, образец К 09 — 109/19', экземпляр 8/698.
9. Ра-элемент, разрез # 109, образец К 09 — 109/19', экземпляр 9/698.
10. Ра-элемент, разрез # 229, образец K04-229/123' (собиран А. И. Пашниным), экземпляр 10/698.
11. Ра-элемент, белая полоса = 10 мкм; разрез # 236, образец К-236/8, экземпляр 11/698.
12. Ра-элемент, белая полоса = 10 мкм; разрез # 229, образец K04-229/123' (собиран А. И. Пашниным), экземпляр 12/698.
13. Рб-элемент, разрез # 109, образец LS 09 — 109/ «47 ТМВ», экземпляр 13/698.
14. Са-элемент, разрез # 109, образец LS 09 — 109/ «47 ТМВ», экземпляр 14/698.
15. Сб-элемент, разрез # 109, образец LS 09 — 109/ «47 ТМВ», экземпляр 15/698.
16. Сб-элемент, разрез # 236, образец К-236/8, экземпляр 16/698.
17. М-элемент, разрез # 236, образец К-236/8, экземпляр 17/698.
18. Сс-элемент, разрез # 109, образец LS 09 — 109/ «47 ТМВ», экземпляр 18/698.
19. Сс-элемент, разрез # 236, образец К-236/8, экземпляр 19/698.

**Fig. 20, 21** — *Ozarkodina* aff. *waugoolaensis*.

20. Ра-элемент, разрез # 236, образец К-236/8, экземпляр 20/698.
21. Ра-элемент, разрез # 10, образец К-24/32, экземпляр 21/698.

ISC* (Ogg et al., 2008)			Regional stage	Subpolar Urals, Kozhym river	Phyletic zone
System	Series	Stage			
SILURIAN	Llandovery	Wenlock	Vojvyvskiy	<i>Ozarkodina waugoolaensis</i>	<i>Ozarkodina kozhimica</i>
		Telychian	Marsrutnyj	<i>Ozarkodina aff. waugoolaensis</i>	
	Aeronian	Philipp'eil	Lolashor	<i>Ozarkodina waugoolaensis</i>	<i>Ozarkodina aff. waugoolaensis</i>
		Ruddianian	Yarenej		<i>Ozarkodina waugoolaensis</i>

ISC\* - International Stratigraphical Chart

 Fig. 2. *Ozarkodina waugoolaensis*—*Ozarkodina aff. waugoolaensis*—*Ozarkodina kozhimica* lineage from the lower Silurian of the Kozhym River succession

 Рис. 2. Филитическая линия *Ozarkodina waugoolaensis*—*Ozarkodina aff. waugoolaensis*—*Ozarkodina kozhimica* в нижнем силуре разреза р. Кожым

## References

1. Beznosova T. M. *Soobshchestva brakhiopod i biostratigraphiya verkhnego ordovika, silura i nizhnego devona severo-vostochnoj okrainy paleokontinenta Baltiya* (Communities of brachiopods and biostratigraphy of Upper Ordovician, Silurian and Lower Devonian of North-Eastern margin of Baltia paleocontinent). Ekaterinburg: UB RAS, 2008. 217 pp.
2. Bischoff G. C. O. Early and Middle Silurian conodonts from Midwestern New South Wales. *Cour. Forsch.-Inst. Senckenberg*, 1986, No. 89, 337 pp.
3. Jeppsson L., Anehus R. A buffered formic acid technique for conodont extraction. *Journal of Paleontology*, 1995, V. 64, No. 4, pp. 790–794.
4. Jeppsson L., Anehus R., Fredholm D. The optimal acetate buffered acetic acid technique for extracting phosphatic fossils. *Journal of Paleontology*, 1999, V. 73, No. 5, pp. 964–972.
5. Melnikov S. V. *Konodonty ordovika i silura Timano-Severoural'skogo regiona* (Conodonts of Ordovician and Silurian of Timan-Northern Ural region). St. Petersburg: VSEGEI, 1999, 136 pp.
6. Männik P. Conodonts in the Silurian of Severnaya Zemlya and Sedov archipelagos (Russia), with special reference to the genus *Ozarkodina* Branson & Mehl, 1933. *Geodiversitas*, 2002, V. 24, No. 1, pp. 77–97.
7. Männik P., Bogolepova O. K., Pxldevere A., Gubanov A. P. New data on Ordovician-Silurian conodonts and stratigraphy from the Severnaya Zemlya Archipelago, Russian Arctic. *Geol. Mag.*, 2009, V. 146, No. 4, pp. 497–516.

phy from the Severnaya Zemlya Archipelago, Russian Arctic. *Geol. Mag.*, 2009, V. 146, No. 4, pp. 497–516.

8. Männik P., Martma T. Llandovery - Wenlock boundary in the Subpolar Urals // *Pan-Arctic Palaeozoic tectonics, evolution of basins and faunas. Special Publication 6 of Ichthyolith Issues*. Syktyvkar, 2000, pp. 64–68.

9. Männik P., Antoshkina A. I., Beznosova T. M. The Llandovery - Wenlock boundary in the Russian Arctic. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences. Geology*, 2000, 49/2, pp. 104–112.

10. *Opornye razrezy verkhnego ordovika i nizhnego silura Pripolyarnogo Urala* (Reference sections of Upper Ordovician and Lower Silurian of Subpolar Urals). Eds. V. S. Tsyganko, V. A. Chermnykh. Syktyvkar: Komi branch of AS USSR, 1987, 94 pp.

11. Zhemchugova V. A., Melnikov S. V., Danilov V. N. *Nizhnij paleozoj Pecherskogo neftegazonosnogo bassejna (stroenie, usloviya obrazovaniya, neftegazonosnost)* (Lower Paleozoic of Pechora oil gas basin (structure, formation conditions, oil and gas potential)). Moscow: Academy of mining sciences, 2001, 110 pp.

## Литература

1. *Безносова Т. М.* Сообщества брахиопод и биостратиграфия верхнего ордовика, силура и нижнего девона северо-восточной окраины палеоконтинента Балтия. Екатеринбург: УрО РАН, 2008. 217 с.
2. *Bischoff G. C. O.* Early and Middle Silurian conodonts from Midwestern New South Wales. *Cour. Forsch.-Inst. Senckenberg*, 1986. № 89. 337 pp.
3. *Jeppsson L., Anehus R.* A buffered formic acid technique for conodont extraction // *Journal of Paleontology*, 1995. V. 64. № 4. P. 790–794.
4. *Jeppsson L., Anehus R., Fredholm D.* The optimal acetate buffered acetic acid technique for extracting phosphatic fossils // *Journal of Paleontology*, 1999. V. 73. № 5. P. 964–972.
5. *Мельников С. В.* Конодонты ордовика и силура Тимано-Североуральского региона. СПб.: Изд-во Санкт-Петербургской картографической фабрики ВСЕГЕИ, 1999а. 136 с.
6. *Männik P.* Conodonts in the Silurian of Severnaya Zemlya and Sedov archipelagos (Russia), with special reference to the genus *Ozarkodina* Branson & Mehl, 1933 // *Geodiversitas*, 2002. Vol. 24. № 1. P. 77–97.
7. *Männik P., Bogolepova O. K., Pxldevere A., Gubanov A. P.* New data on Ordovician-Silurian conodonts and stratigraphy from the Severnaya Zemlya Archipelago, Russian Arctic // *Geol. Mag.*, 2009. Vol. 146. № 4. P. 497–516.
8. *Männik P., Martma T.* Llandovery - Wenlock boundary in the Subpolar Urals // *Pan-Arctic Palaeozoic tectonics, evolution of basins and faunas. Special Publication 6 of Ichthyolith Issues*. Syktyvkar, 2000. P. 64–68.
9. *Männik P., Antoshkina A. I., Beznosova T. M.* The Llandovery - Wenlock boundary in the Russian Arctic // *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences. Geology*, 2000. 49/2. P. 104–112.
10. *Опорные разрезы верхнего ордовика и нижнего силура Приполярного Урала / Отв. редакторы В. С. Цыганко, В. А. Чермных.* Сыктывкар: Коми филиал АН СССР, 1987. 94 с.
11. *Жемчугова В. А., Мельников С. В., Данилов В. Н.* Нижний палеозой Печорского нефтегазоносного бассейна (строение, условия образования, нефтегазоносность). М.: Изд-во Академии горных наук, 2001. 110 с.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПОВЕДЕНИЯ ТИТАНА В ПРОФИЛЕ ВЫВЕТРИВАНИЯ****В. А. Копейкин**

Ухтинский государственный технический университет, Ухта

vkopeikin@ugtu.net

Представлены литературные и авторские данные по стандартной свободной энергии ионов и комплексов титана в водном растворе. Для анализа поведения титана в процессе выветривания использован метод физико-химического моделирования на ЭВМ по программе «Селектор». Установлено, что в профиле выветривания (при учете 41 комплекса и иона титана) титан в растворе представлен только одним гидроксокомплексом —  $Ti(OH)_4^0$ . Его содержание контролируется растворимостью рутила и составляет  $10^{-7}$  моль/л.

**Ключевые слова:** титан, рутил, выветривание, стандартная свободная энергия, моделирование, программа «Селектор».

**PHYSICAL-CHEMICAL MODEL OF THE BEHAVIOR OF TITANIUM IN A WEATHERING PROFILE****V. A. Kopeikin**

Ukhta State Technical University, Ukhta

The literature and author's data on the standard free energy of ions and titanium complexes in aqueous solution are presented. To analyze the behavior of titanium in the process of weathering we used the method of PC physical and chemical modeling Selector software. We established that in the weathering profile (when accounting for 41 complexes and titanium ion) titanium in solution was represented by only one hydroxocomplex —  $Ti(OH)_4^0$ . Its content was controlled by the solubility of rutile and rated  $10^{-7}$  mol/l.

**Keywords:** titanium, rutile, weathering, standard free energy, modeling, Selector software.

**Введение**

А. П. Виноградов [1] считал титан «ключом» в оценке генезиса бокситов. Титан позволяет оценить химию латеритного процесса. Ранее [7] дана оценка стандартной свободной энергии Гиббса ( $\Delta G_{f(298)}^0$  Дж/моль) ионов титана в водном растворе и выявлена несогласованность данных разных авторов.

**Методы и подходы**

Поскольку авторы [11] получили значение свободной энергии Гиббса для гидроксокомплекса титана  $Ti(OH)_4^0$  ( $\Delta G_{f(298)}^0$  Дж/моль) =  $-1323274$  Дж/моль на основании экспериментальных данных, то мы принимаем их рекомендацию за основу. Из этой же работы взято значение  $\Delta G_{f(298)}^0$  для аниона  $Ti(OH)_5^-$ .

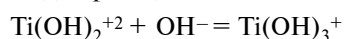
В публикации Е. В. Школьников [14] на основе усреднённых данных ряда авторов вычислены логарифмы общих констант устойчивости гидроксокомплексов  $Ti(OH)_3^+$ ,  $Ti(OH)_2^{+2}$ ,  $Ti(OH)_3^+$ ,  $Ti(OH)_4^0$ . Эти константы нами использованы для расчета стандартной свободной энергии Гиббса первых трёх гидроксокомплексов и катиона  $Ti^{+4}$ .

Например, для реакции

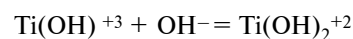


логарифм общей константы устойчивости ( $\lg \beta$ ) будет равен  $11.33$  ( $\lg \beta_4 = 58.65$ ;  $\lg \beta_3 = 47.32$ ). Отсюда свободная энергия данной реакции составит  $11.33 \times 5708 = 64672$  Дж/моль и  $\Delta G_{f(298)}^0 Ti(OH)_3^+ = -1101340$  ( $\Delta G_{f(298)}^0 OH^- = -157262$  Дж/моль).

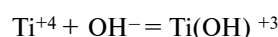
Аналогично для реакций



$\lg \beta_2 = 47.32 - 35.42 = 11.9$  и  $\Delta G_{f(298)}^0 Ti(OH)_2^{+2} = -876153$  Дж/моль.



$\lg \beta_1 = 35.42 - 17.98 = 17.44$  и  $\Delta G_{f(298)}^0 Ti(OH)_3^+ = -619343$  Дж/моль.

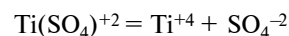


$\lg \beta_0 = 17.98$  и  $\Delta G_{f(298)}^0 Ti^{+4} = -359451$  Дж/моль. Отсюда для реакции  $Ti^{+4} + 4e = Ti$  стандартный окислительный потенциал  $E^0 = 0.931$  Вольт ( $E^0 = -\Delta G_{f(298)}^0/nF$  [10]).

В работе [14] рекомендуется значение  $\Delta G_{f(298)}^0 Ti^{+4} = -349 \pm 9$  кДж/моль ( $E^0 = 0.904 \pm 0.023$  Вольт).

В монографии [9] для титана имеются данные только по константам ступенчатой диссоциации сульфатов:  $pK_1^0 = 6.33$ ;  $pK_2^0 = 4.75$ ;  $pK_3^0 = 2.43$ ;  $pK_4^0 = 0.17$ .

Для реакции



свободная энергия реакции равна  $36132$  ( $6.33 \times 5708$ ) Дж/моль и  $\Delta G_{f(298)}^0 Ti(SO_4)^{+2} = -1140042$  Дж/моль.

$\Delta G_{f(298)}^0$  Дж/моль для других сульфатов титана равны:  $Ti(SO_4)_2^0 = -1911614$ ;  $Ti(SO_4)_3^{-2} = -2669943$  и  $Ti(SO_4)_4^{-4} = -3415372$  Дж/моль.

В побочной подгруппе IV группы периодической системы Д. И. Менделеева вместе с титаном находятся также цирконий и гафний, для которых в монографии [9] приводятся данные по константам ступенчатой диссоциации ( $pK_n^0$ ) для карбонатов, гидрокарбонатов, хлоридов и фторидов. Для титана таких данных нет.

Анализируя химию подгруппы титана, авторы работы [3] указывают на близкое сходство химических свойств элементов этой подгруппы — титана, циркония и гафния.

## Результаты

Исходя из предположения, что и у титана могут быть аналогичные комплексы с другими лигандами и константы ступенчатой диссоциации их изменяются аналогично сульфатным, методом аппроксимации (исходя из предположения, что  $pK$  для недостающих лигандов титана будет меняться с тем же шагом, что и для Zr и Hf) мы определили эти константы (табл. 1, жирный курсив). Например, разница в  $pK_1^0$  между карбонатными комплексами циркония и гафния составляет 0.03 (11.68—11.65). Такую же разницу мы допускаем и между карбонатными комплексами циркония и титана. Соответственно,  $pK_2^0$  для титана будет равна 0.02 (9.82—9.80) и  $pK_3^0$  равна 7.08 (7.10—7.09). Такое же допущение сделано и для гидрокарбонатных, хлоридных и фторидных комплексов титана.

Затем, исходя из констант ступенчатой диссоциации, была рассчитана их свободная энергия (табл. 2).

В таблице 1 приведены значения  $pK_n^0$  для Ti, Zr и Hf с другими лигандами ( $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ), свободная энергия которых взята из [9]. Также использовались другие данные [15—17].

В таблице 2 приведены значения стандартной свободной энергии Гиббса  $\Delta G_{f(298)}^0$  (Дж/моль) соединений титана, которые были использованы при моделировании.

В качестве породы для физико-химического моделирования процесса выветривания взят базальт [2] (%):  $SiO_2$  — 49.06;  $Al_2O_3$  — 15.70;  $Fe_2O_3$  — 5.38;  $FeO$  — 6.37;  $MgO$  — 6.17;  $CaO$  — 8.95;  $Na_2O$  — 3.11;  $K_2O$  — 1.52;  $FeS_2$  — 1.00;  $H_2O$  — 0.50;  $FeTiO_3$  — 1.36;  $CaF_2$  — 0.30;  $NaCl$  — 0.28;  $CO_2$  — 0.30.  $\Sigma = 100.00$  %.

Таблица 2. Значения стандартной свободной энергии Гиббса  $\Delta G_{f(298)}^0$  Дж/моль для соединений титана

Table 2. The values of the standard free Gibbs energy  $\Delta G_{f(298)}^0$  J/mol for titanium compounds

Ион. минерал Ion. mineral	$\Delta G_{f(298)}^0$ Дж/моль J/mol	Ион. минерал Ion. mineral	$\Delta G_{f(298)}^0$ Дж/моль J/mol	Ион. минерал Ion. mineral	$\Delta G_{f(298)}^0$ Дж/моль J/mol
$H_2O$	-237141	$TiF^{+3}$	-694343	$TiCl_3^+$	-757431
$Ti^{+4}$	-354451	$TiF_2^{+2}$	-10117705	$TiCl_4^0$	-877191
$TiOH^{+3}$	-619343	$TiF_3^+$	-1327996	$Ti(OH)_3Cl^0$	-1237653
$Ti(OH)_2^{+2}$	-876153	$TiF_4^0$	-1632579	$TiCO_3^{+2}$	-953761
$Ti(OH)_3^+$	-1101340	$TiF_5^-$	-1930312	$Ti(CO_3)_2^0$	-1537568
$Ti(OH)_4^0$	-1323274	$TiF_6^{2-}$	-2276629	$Ti(CO_3)_3^{2-}$	-2105964
$Ti(OH)_5^-$	-1457876	$Ti(OH)_3F^0$	-1419222	$TiHCO_3^{+3}$	-965157
$Ti(OH)_6^{2-}$	-1614100	$TiOF^+$	-949768	$Ti(HCO_3)_2^{+2}$	-1568066
$TiSO_4^{+2}$	-1140042	$TiOF_2^0$	-1253108	$Ti(HCO_3)_3^+$	-2166694
$Ti(SO_4)_2^0$	-1911614	$TiOF_3^-$	-1561887	$Ti(HCO_3)_4^0$	-2761327
$Ti(SO_4)_3^{2-}$	-2669943	$TiOF_4^{2-}$	-1848909	$TiOC_2O_4^0$	-1343482
$Ti(SO_4)_4^{4-}$	-3410077	$TiF_4OH^-$	-2187813	$TiO(C_2O_4)_2^{2-}$	-2042628
$TiOSO_4^0$	-1392393	$TiCl^{+3}$	-499245	$TiOCH_3COO^+$	-1038887
$Ti(OH)_3SO_4^0$	-1623353	$TiCl_2^{+2}$	-629963	$TiO(CH_3COO)_2^0$	-1423815
$TiO_2$ анатаз / anatase	-883259	$TiO_2$ рутил / rutile	-888951	$FeTiO_3$ ильменит / ilmenite	-1158173

Процесс физико-химического моделирования на ЭВМ детально разобран в работах [5, 12].

Профиль выветривания базальтов представлен на рисунке.

Начиная с самой верхней части профиля, от  $p[W/R]$ , равного 6 (соотношение «вода — порода» = 1000000 : 1 [Water/Rock]), титан в растворе существует только в виде одного нейтрального гидроксокомплекса  $Ti(OH)_4^0$ . Других ионов титана практически нет. Растворимость рутила на всём интервале рН-профиля составляет  $10^{-7}$  моль/л

Таблица 1. Значения  $pK_n^0$  диссоциации комплексов Ti, Zr и Hf при 25 °C и 0.1 МПа

Table 1. The  $pK_n^0$  values of the dissociation of Ti, Zr and Hf-complexes at 25 °C and 0.1 MPa

Катион Kation	Анион Anion	$pK_1^0$	$pK_2^0$	$pK_3^0$	$pK_4^0$	$pK_5^0$
Ti	$SO_4^{2-}$	6.33	4.75	2.43	0.17	—
Zr		6.06	4.53	2.29	0.12	—
Hf		6.05	4.53	2.29	0.12	—
Ti	$OH^-$	17.98	17.44	11.9	11.33	—
Zr		14.30	12.00	10.60	9.40	7.70
Hf		13.75	11.85	10.40	9.30	7.50
Ti	$CO_3^{2-}$	<b>11.62</b>	<b>9.78</b>	<b>7.08</b>	—	—
Zr		11.65	9.80	7.09	—	—
Hf		11.68	9.82	7.10	—	—
Ti	$HCO_3^-$	<b>3.30</b>	<b>2.81</b>	<b>2.06</b>	<b>1.36</b>	—
Zr		3.32	2.82	2.08	1.37	—
Hf		3.34	2.83	2.10	1.38	—
Ti	$Cl^-$	<b>1.49</b>	<b>-0.10</b>	<b>-0.67</b>	<b>-2.02</b>	—
Zr		1.57	-0.10	-0.67	-2.02	—
Hf		1.65	-0.10	-0.67	-2.02	—
Ti	$F^-$	<b>9.31</b>	<b>7.29</b>	<b>5.00</b>	<b>4.00</b>	<b>2.80</b>
Zr		9.80	8.08	6.00	5.00	4.00
Hf		10.29	8.87	7.00	6.00	5.20

(И. К. Карпов, автор метода физико-химического моделирования на ЭВМ и программы «Селектор» [5] для соотношения «вода — порода» использовал обозначение р).

Верхняя часть профиля выветривания (на бокситовых месторождениях это зона кирасы) представлена парагенезисом «рутил + гётит + гиббсит», который наблюдается до уровня  $p[W/R] = 4.15$ . Зона «рутил + гётит + гиббсит + каолинит» начинается с  $p[W/R] = 4.55$ . Ниже отметки 4.15 гиббсит исчезает, здесь кончается боксит как руда.



В процессе моделирования можно менять соотношение «вода — порода». По мере увеличения количества растворённой породы в профиле исчезает гиббсит и появляется каолинит (зона  $p[W/R]$  4.55 до 3). До границы смены окислительных условий на восстановительные наблюдается парагенез — рутил, гётит, каолинит.

Дождевая вода, просачиваясь по профилю выветривания, с верхними минеральными зонами профиля уже практически не реагирует, поскольку всё, что растворимо, вымыто из профиля раньше. К нижним участкам разреза поступает практически свежая дождевая вода. Здесь работает принцип частичного равновесия [8].

Восстановительные условия создавались титрованием атмосферы углеродом при соотношении «вода — порода» 1000 : 1 ( $p[W/R] = 3$ ). Здесь проходит геохимический барьер смены окислительных условий на восстановительные, который четко фиксируется изменением минерального состава и параметров Eh и pH.

Смена окислительных условий на восстановительные отмечается скачком pH и особенно четко — резким изменением параметра Eh, который приобретает отрицательные значения (см. рисунок).

Минеральный парагенезис в восстановительных условиях профиля выветривания представлен рутилом, пиритом, кремнезёмом, каолинитом, сидеритом, кальцитом, иллитом и бейделлитом.

Зона «рутил + гётит + каолинит» окрашена гидроокислами железа в красно-рыжий цвет и прослеживается до границы смены окислительных условий профиля выветривания на восстановительные. Эта граница четко вид-

на по сероватому цвету пород, поскольку железо в восстановительных условиях входит в состав пирита, сидерита и новообразованных смешанослойных алюмосиликатов, представленных иллитами и бейделлитами разного состава. Присутствует также кремнезём и карбонаты (кальцит и доломит). Красящей рыжей окраски оксидов железа здесь нет. Рутил, поскольку его растворимость  $10^{-7}$  моль/л, присутствует в профиле выветривания по всему разрезу и сохраняется в дальнейшем при переносе в эрозионном процессе.

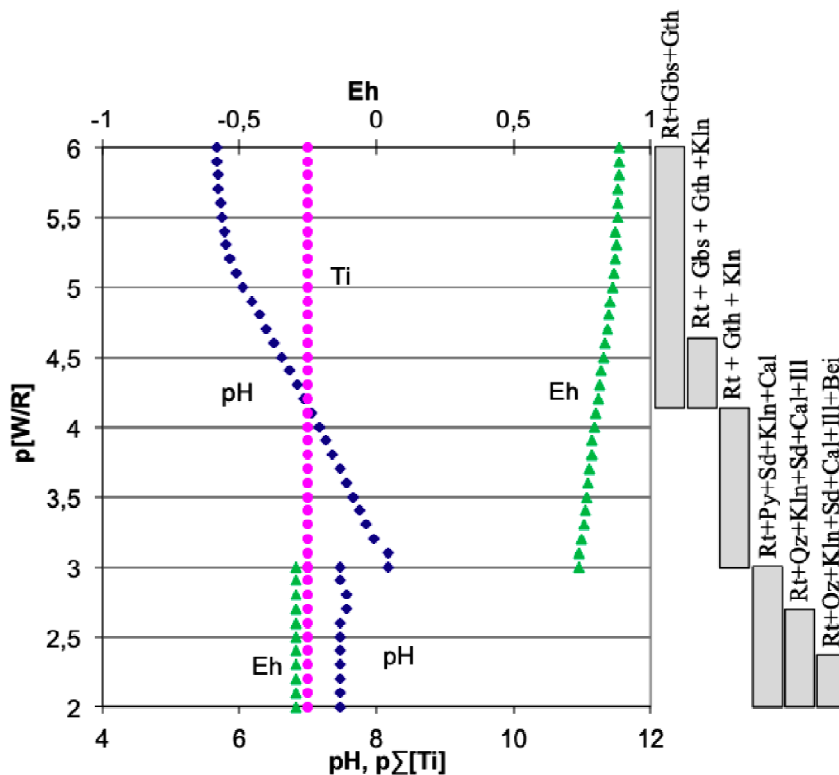
Аналогичная модель поведения олова в профиле выветривания приведена в работе [6].

### Выводы

Таким образом, физико-химическое моделирование на ЭВМ поведения титана в профиле выветривания подтверждает постоянное наличие во всём разрезе профиля рутила, начиная с самой верхней его части — с зоны кирасы.

Образуется рутил при разрушении в окислительной обстановке ильменита, в котором железо двухвалентно. В коренных породах, подверженных выветриванию, возможен, конечно, и первичный рутил.

В итоге образуется лейкоксен, в состав которого рутил входит совместно с кремнезёмом и железом [4, 13]. Растворимость рутила на всём интервале pH-профиля составляет  $10^{-7}$  моль/л. Из всех использованных нами при физико-химическом моделировании возможных ионов и комплексов титана последний в профиле выветривания существует только в виде одного нейтрального гидроксокомплекса  $Ti(OH)_4^0$ .



Профиль выветривания базальтов: Gbs — гиббсит, Gth — гётит, Rt — рутил, Kln — каолинит, III — иллит, Py — пирит, Sd — сидерит, Bei — бейделлит, Cal — кальцит, Qz — кварц (сокращённые названия минералов даны по рекомендации [18])

◆ pH, ▲ Eh, ●  $p\Sigma[Ti]$

Weathering profile of ilmenite basalts: Gbs — gibbsite, Gth — goethite, Rt — rutile, Kln — kaolinite, III — illite, Py — pyrite, Sd — siderite, Bei — beidellite, Cal — calcite, Qz — quartz (abbreviated names of minerals are given on the recommendation [18])

◆ pH, ▲ Eh, ●  $p\Sigma[Ti]$



## Литература

1. Виноградов А. П. О причинах высокого содержания титана в бокситах // Изв. АН СССР. 1957. Серия геол. № 4. С. 98–103.
2. Войткевич Г. В., Мирошников А. Е., Поваренных А. С., Прохоров В. Г. Краткий справочник по геохимии. М.: Недра, 1977. 184 с.
3. Годнева М. М., Мотов Д. Л. Химия подгруппы титана: сульфаты, фториды, фторсульфаты из водных сред. М.: Наука, 2006. 302 с.
4. Игнатьев В. Д., Бурцев И. Н. Лейкоксен Тимана: минералогия и проблемы технологии. СПб.: Наука, 1997. 215 с.
5. Карпов И. К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Новосибирск: Наука, 1981. 248 с.
6. Копейкин В. А. Физико-химическая модель поведения олова в профиле выветривания // Геохимия. 2017. № 4. С. 368–371.
7. Копейкин В. А. Стандартная свободная энергия Гиббса ( $\Delta G_{f(298)}^0$  Дж/моль) ионов титана в водном растворе // Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения — 2018): Материалы минералогического семинара с международным участием / ИГ Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар: Геопринт, 2018. С. 157–158.
8. Коржинский Д. С. Теория метасоматической зональности. М.: Наука, 1969. 111 с.
9. Крайнов С. Р., Рыженко Б. Н., Швеиц В. М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. М.: ЦентрЛитНефтеГаз, 2012. 672 с.
10. Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 1971. 240 с.
11. Рыженко Б. Н., Коваленко Н. И., Присягина Н. И. Комплексообразование титана в гидротермальных системах // Геохимия. 2006. № 9. С. 950–966.
12. Чудненко К. В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: ГЕО, 2010. 287 с.
13. Швецова И. В. Минералогия лейкоксена Ярегского месторождения. Л.: Наука, 1975. 128 с.
14. Школьников Е. В. Влияние полиморфизма и дисперсности диоксида титана на растворимость в кислых и щелочных средах // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2016. Вып. 215. С. 266–275.
15. Robie R. A., Hemingway B. S., Fisher J. R. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar pressure and higher temperatures // Geological survey bulletin 1452. Washington, 1978. 456 p.
16. Smith R. H., Martell A. E. Critical stability constants, Vol. 4. N. Y.- L.: Plenum Press, 1977. 156 p.
17. Turner D. R., Whitefield M., Dickson A. G. The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25 °C and 1 atm pressure // Geochimica at Cosmochimica Acta. 1981. Vol. 45. No. 6. P. 855–881.
18. Whitney D., Evans B. W. Abbreviations for names of rock-forming minerals // American Mineralogist, 2010. Vol. 95. P. 185–187.
2. Wojtkiewicz G. V., Miroshnikov A. E., Povarennyh A. S., Prokhorov V. G. *Kratkii spravochnik po geochimii* (Quick reference guide for geochemistry). Moscow: Nedra, 1977, 184 p.
3. Godneva M. M., Motov D. D. *Himiy podgrupy titana: sylvati, ftoridi, ftorsylvati iz vodnyh sred* (Chemistry of titanium subgroup: sulfates, fluorides, fluorsulphates of water environments). Moscow: Nauka, 2006, 302 p.
4. Ignatiev, D. V., Burtsev I. N. *Leicokcen Timana: mineralogiy I tehnologicheskii problem* (Leucoxene of Timan: Mineralogy and technology problems). St. Petersburg: Science, 1997, 215 p.
5. Carпов I. K. *Fiziko-himicheskoe modelirovanie na EVM in geochimii* (Physical-chemical computer simulation in geochemistry). Novosibirsk: Nauka, 1981, 248 p.
6. Kopeikin V. A. *Fiziko-himicheskay model povedeniy olova in profile vyvetrivaniy* (Physical-chemical model of tin behavior in the weathering profile). Geochemistry, 2017. No. 4, pp. 368–371.
7. Kopeikin V. A. *Standartnay svobodnay energiy Gibbsa ( $\Delta G_{f(298)}^0$  J/mol) ionov titana in vodnom pastvure* (Standard Gibbs free energy ( $\Delta G_{f(298)}^0$  J/mol) of titanium ions in aqueous solution. Modern problems of theoretical, experimental and applied Mineralogy (Jushkinskie read — 2018). Material mineralogical seminar with international participation. Syktyvkar: Komi SC UB RAS, 2018, pp. 157–158.
8. Korzhinsky D. S. *Teotiy metasomaticheskoi zonalnosti* (Theory of metasomatic zoning). Moscow: Science, 1969, 111 p.
9. Krainov S. R., Ryzhenko B. N., Shvets V. M. *Geochimiy podzemnyh vod. Teoreticheskyy, prikladniy I ekologicheskyy aspekty*. (Geochemistry of groundwaters. Theory, applied and environmental aspects). Moscow: CentrLitNefteGaz, 2012, 672 p.
10. Naumov G. B., Ryzhenko B. N., Hodokovskiy I. L. *Spravochnic termodinamicheskikh velichin (dlt geologov)* (Reference book of thermodynamic quantities (for geologists)). Moscow: Atomizdat, 1971, 240 pp.
11. Ryzhenko B. N., Kovalenko N. I., Prisyagina N. I. *Compleksoobrazovanie titana v gidrotermalnih sistemah* (Complexation of titanium in hydrothermal systems). Geohimiya. 2006, No. 9, pp. 950–966.
12. Chudnenko K. V. *Termodinamicheskoe modelirovanie v geohimii: teorii, algoritmi, programnoe obespechenie, priloheniy* (Thermodynamic modeling in geochemistry: theory, algorithms, software, applications). Novosibirsk: 2010, Academic publishing house GEO, 287 p.
13. Shvetsova I. V. *Mineralogiy leikoksena Yaregskogo mestorothdeniy* (Mineralogy of leucoxene of Yarega Deposit). Leningrad: Science, 1975, 128 p.
14. Shkolnikov E. V. *Vliyinie polimorfizma i dispersnosty dioksida titanana na pastvorimost v kislyh I shelochnyh sredah* (influence of polymorphism and dispersity of titanium dioxide on the solubility in acid and alkaline media). *Izvestia Sankt-Peterburgskoy Lesotehnicheskoy Akademii*, 2016, is. 215, pp. 266–275.
15. Robie R. A., Hemingway B. S., Fisher J. R. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298,15 K and 1 bar pressure and higher temperatures. Geological survey bulletin 1452, Washington, 1978, 456 p.
16. Smith R. H., Martell A. E. Critical stability constants, V. 4, N. Y.- L.: Plenum Press, 1977, 156 p.
17. Turner D. R., Whitefield M., Dickson A. G. The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25 °C and 1 atm pressure. *Geochimica at Cosmochimica Acta*, 1981, V. 45, No. 6, pp. 855–881.
18. Whitney D., Evans B. W. Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American Mineralogist*, 2010, V. 95, pp. 185–187.

## References

1. Vinogradov A. P. *O prichinah vysokogo sodержaniy titana v boxitah* (Causes of high content of titanium in bauxite). Proceedings of AS USSR, 1957, Series Geol., No. 4, pp. 98–103.



## МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МИКРОСФЕРУЛЫ В КАРБОНАТИТАХ ЮЖНОГО УРАЛА

В. Г. Кориневский, Е. В. Кориневский, И. А. Блинов, В. А. Котляров

Институт минералогии УрО РАН, Миасс; [vgkor@mineralogy.ru](mailto:vgkor@mineralogy.ru)

Приводятся первые сведения о находках мелких магнитных микросферул в кальцитовых и доломитовых карбонатитах Южного Урала (Ильменских гор). Состав сферул преимущественно железистый с небольшой примесью марганца. Их поперечник не превышает 1 мм. Форма сферическая или слегка вытянутая, иногда полая внутри. Поверхность микросферул гладкая, блестящая, реже матовая, иногда струйчатая в корке. Внутреннее строение шариков скорлуповато-зональное, с пустотами в центре. Характерно наличие дендритовых и шестоватых кристаллов, их плотная упаковка. Эти микроstructures подобны таковым из железных металлургических слитков. Встречаются сростки сферул разного диаметра. По энергодисперсионным спектрам внутренних поверхностей некоторых полых микросфер выявлено наличие в железной матрице необычной для карбонатитов ассоциации элементов: Pt, Ni, Cu, Zn, Cl, Ca. Отсутствие в составе микросферул собственно Ni-фаз, наличие Cl отличает их от подобных образований космического происхождения.

Наряду со столь же редко встречающимися в карбонатитах кристаллами фторапатита и фторфлогопита, форстерита, гранатов, паргасита, саданагаита, ильменита, рутила, диопсида, железистые микросферы рассеяны в карбонатной матрице породы и не обнаруживают приуроченности к трещинам или пропласткам. Поскольку сферы самородного железа в магматических породах кристаллизуются при температурах около 1500 °С, их наличие в карбонатных породах Ильменских гор является еще одним доказательством их магматической природы.

**Ключевые слова:** карбонатиты, железистые микросферулы, самородное железо, Ильменские горы, Южный Урал.

## METALLIC MICROSPHERULES IN CARBONATITES OF THE SOUTHERN URALS

V. G. Korinevsky, E. V. Korinevsky, I. A. Blinov, V. A. Kotlyarov

Institute of Mineralogy UB RAS, Miass

The first data on findings of small magnetic microspherules in calcite and dolomite carbonatites of the Southern Urals (Ilmeny Mountains) are given. The composition of the microspherules is predominantly ferrous with a small admixture of manganese. Their diameter does not exceed 1 mm. Their form is spherical or slightly elongated, sometimes hollow inside. The surface of the microspherules is smooth shiny, rarely matte, sometimes trickle in the crust. The inner structure of the microspherules is shell-zonal, with voids in the center. They are characterized by the presence of dendritic and columnar crystals, their dense packing. These microstructures are similar to those of iron ingots. There are joints of microspherules of different diameter. The presence of an unusual association of elements for carbonatites in the iron matrix (Pt, Ni, Cu, Zn, Cl, Ca) was revealed by energy-dispersion spectrums from the inner surfaces of some hollow microspheres. The absence of the actual Ni-phases in the composition of the balls distinguishes them from similar formations of cosmic origin.

Along with crystals of fluorapatite and fluorophlogopite, forsterite, garnet, pargasite, sadanagaite, ilmenite, rutile, diopside, which are equally rare in carbonatites, ferrous microspheres are scattered in the carbonate matrix of the rock, without detecting adherence to cracks or interlayers. As the microspherules of native iron in igneous rocks are crystallized at temperatures of about 1500 °C, their availability in carbonate rocks of the Ilmeny Mountains is another evidence of their igneous nature.

**Keywords:** carbonatites, ferrous microspherules, native iron, Ilmeny Mountains, Southern Urals.

### Введение

Хорошо известны многочисленные находки металлических шариков в составе древних осадочных толщ: каменноугольных в Предуралье [19], сеноманских в Крыму [6]. Глубоководные глины на дне Тихого океана [2], на дне озёр [22] также содержат округлые микрочастицы металлов. Достаточно аргументированно доказывается, что металлические микросферы в осадочных отложениях являются свидетелями «космических пылевых событий» [6]. Всё чаще стали появляться сообщения о находках таких образований в магматических горных породах Земли [10, 12, 13, 17, 18, 20, 23]. Мелкие сферы железа наблюдались и в составе лунного грунта [1]. Наше сообщение касается пород Урала, в которых прежде металлические микросферы не находили. Речь пойдет о карбонатитах.

### Геологическая ситуация

Помимо традиционных для Ильменских гор жил редкометалльных карбонатитов [24] здесь наблюдаются более редкие «безрудные» карбонатиты кальцит-доломитового состава [15, 5]. Они изучались на двух разобшённых участках (рис. 1) на побережье оз. Бол. Миассово у северо-западного берега, в копи 287 и в 3 км южнее, на южном берегу этого озера (Мраморный мыс, копь 228).

В копи 287 широтной канавой на протяжении 13 м вскрыт разрез белых разнозернистых кальцит-доломитовых карбонатитов, в которых имеются участки (полосы) преимущественно среднезернистых доломитовых и кальцитовых разновидностей мощностью 0.7—2 м. Эти породы содержат неравномерно распределённую акцессорную примесь безжелезистых фтористых флогопита, тремоли-



Рис. 1. Расположение выходов кальцит-доломитовых карбонатитов (звёздочка) на территории Ильменского заповедника: 1 — копь 287, 2 — копь 288 (Мраморный мыс)

Fig. 1. Location of calcite-dolomite carbonatites outcrops (asterisk) on the territory of Ilmeny Reserve: 1 — pit 287, 2 — pit 288 (Mramorniy cape)

та, апатита, ярко-зелёного паргасита, актинолита, диопсида, волластонита, благородной шпинели, корунда, граната, рутила, титанита, скаполита, ортоклаза, серпентина, пирита, псевдоморфоз гётита по пириту, очень редко циркона. Снежно-белые среднезернистые карбонатиты хорошо обнажены в прибрежной западной стенке Мраморного мыса (копь 228). В отличие от копии 287 карбонатиты здесь преимущественно кальцитовые, с очень небольшим количеством доломита, содержащие довольно обильные идиоморфные мелкие пластинки графита со скульптурными поверхностями одновременного роста с кристаллами кальцита и фторapatита. Остальные минералы встречаются в аксессуарных количествах и обнаруживаются лишь после растворения породы в соляной кислоте. Характерно преобладание среди них округлых кристаллов светло-голубоватого фторapatита, иногда содержащих параллельно расположенные синтаксические включения очень тонких пластинок, возможно графита. Примечательно присутствие редких зерен шеелита, оливина, сапфирина, плагиоклаза, граната, диопсида, паргасита, саданагаита, тремолита, серпентина, ильменита, рутила, скаполита, отсутствия в них благородной шпинели, корунда, циркона, ортоклаза. В целом же набор аксессуарных минералов в карбонатитах Мраморного мыса аналогичен таковому из карбонатитов копии 287.

## Методы исследования

После дробления образцов карбонатитов, отобранных В. Г. и Е. В. Кориневскими из скального обнажения высотой 5 м (копь 228), с удаленными выветрелыми корками, фракция менее 0.2 мм была отмыта в воде до серого шлиха. Полученный остаток просматривался под бинокулой. Отбор металлических микросфер производился вручную с помощью магнита. С целью контроля более грубозернистая часть пробы весом около 1 кг подвергалась растворению в соляной кислоте (концентрация 15 %) с дальнейшей отмывкой тяжелой фракции в воде. Из неё также было отобрано небольшое количество металлических сферул. Из доломитовых карбонатитов копии 287, из наиболее свежих, без корок выветривания, образцов была составлена проба весом около 15 кг. Она подверглась тем же процедурам, что и проба из копии 228. Морфология микросфер изучалась в отраженных электронах на СЭМ Tescan Vega 3 (аналитик И. А. Блинов). На этом же приборе получены энергодисперсионные спектры с напылённой углеродом поверхности микросфер. Их химический состав в полированных зёрнах определён В. А. Котляровым на СЭМ РЭММА-202 М.

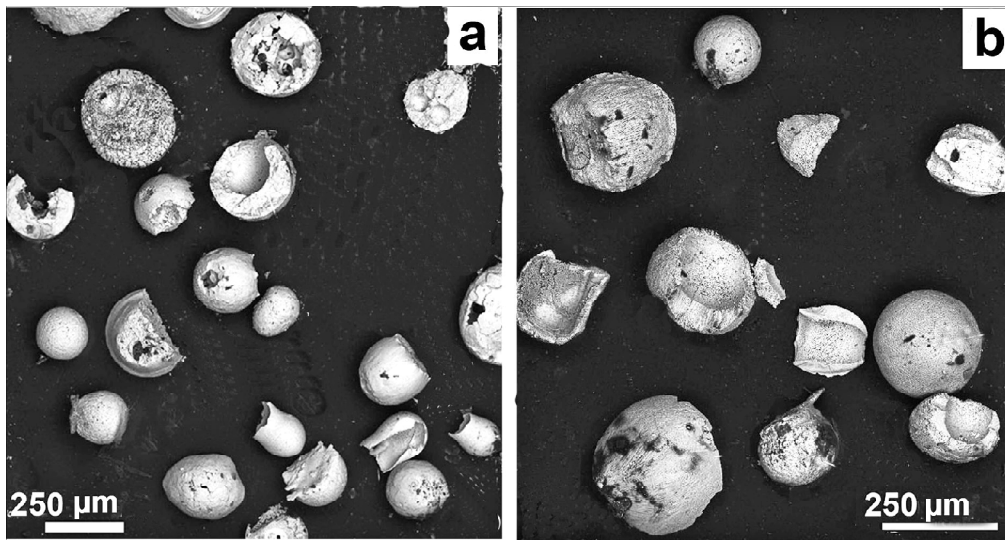
## Строение и особенности состава микросфер

В тяжелой фракции менее 0.2 мм светлого кремово-белого среднезернистого кальцит-доломитового карбонатита из копии 287 было обнаружено много магнитных чёрных микросферул с блестящей поверхностью, скорлуповато-концентрического сложения (рис. 2, а). Их поперечник находится в пределах 0.04–0.63 мм. Нередко в их центре наблюдаются полости (рис. 3, с; 4, d), иногда занимающие большую часть объёма микросферы. Встречаются и сросшиеся микросферулы разного диаметра, а также маленькие каплевидные образования на гладкой поверхности шариков. Концентрические зоны в микросферах сложены тонкими призматическими кристаллами, ориентированными перпендикулярно к поверхности сфер (рис. 3, f). Стенки полостей имеют струйчато-полигональную поверхность, на которой иногда видны отдельные идиоморфные мелкие кристаллы октаэдрического облика (рис. 3, а). Микросферулы в составе карбонатита занимают сотые доли процента. Несколько микросферул из этого карбонатита было получено и при его растворении в слабой соляной кислоте (вес пробы около 1 кг).

Показательно, что в кальцитовых карбонатитах копии 228 было также обнаружено небольшое количество металлических микросферул (рис. 2, b), морфологически сходных с таковыми из доломитовых карбонатитов копии 287 (рис. 2, a). На матовой поверхности отдельных микросферул здесь хорошо проявлена скелетно-перистая или дендритная структура и прилипшие к ней разноразмерные мельчайшие глобулы (рис. 4, a).

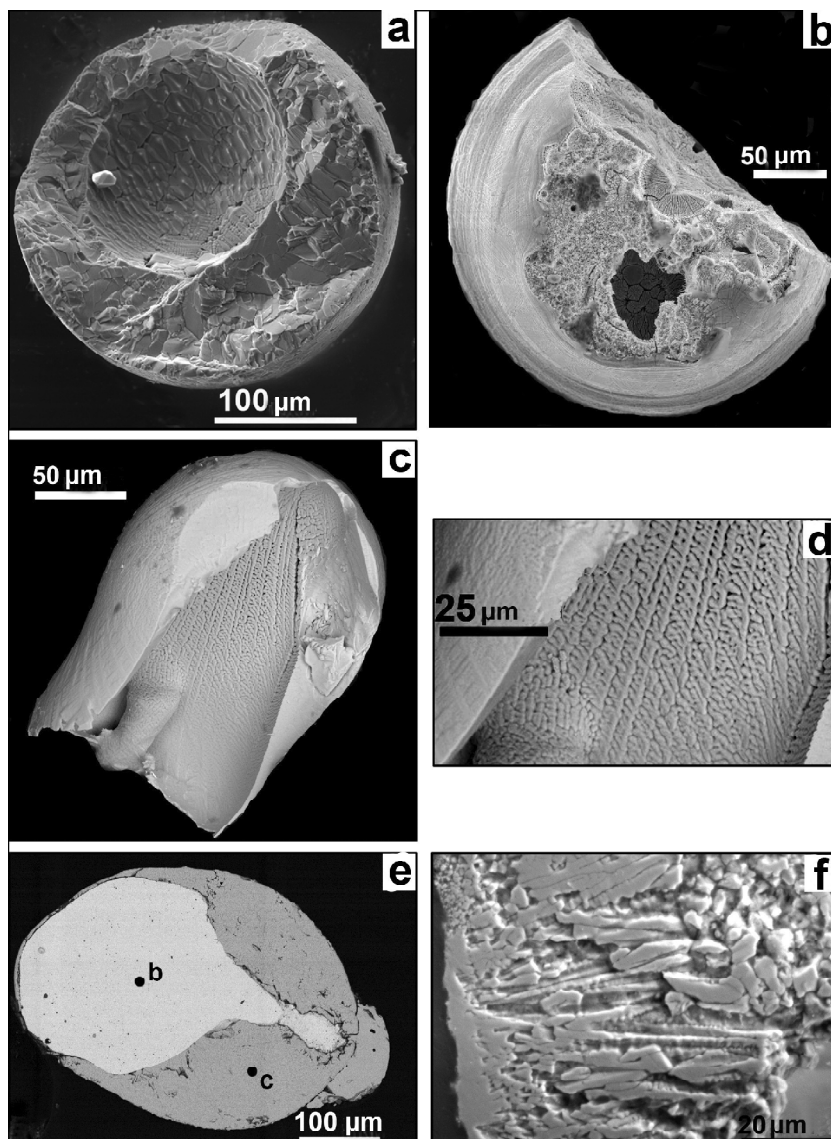
Содержащиеся в карбонатитах аксессуарные минералы (апатит, гранат, амфиболы, оливин, плагиоклаз, эпидот и др.) слагают разобщённые одиночные зёрна, имеющие с вмещающим кальцитом поверхности синхронного роста. Текстура пород повсеместно массивная либо слабopолосчатая, а структура её преимущественно равномерно-среднезернистая. Приуроченности выделений аксессуарив к каким-либо трещинам не отмечено. Вероятно, магнитные сферулы в этих породах имеют аналогичный характер распределения.

Несмотря на различие в составе преобладающих в породе карбонатитов, содержащиеся в них микросферулы



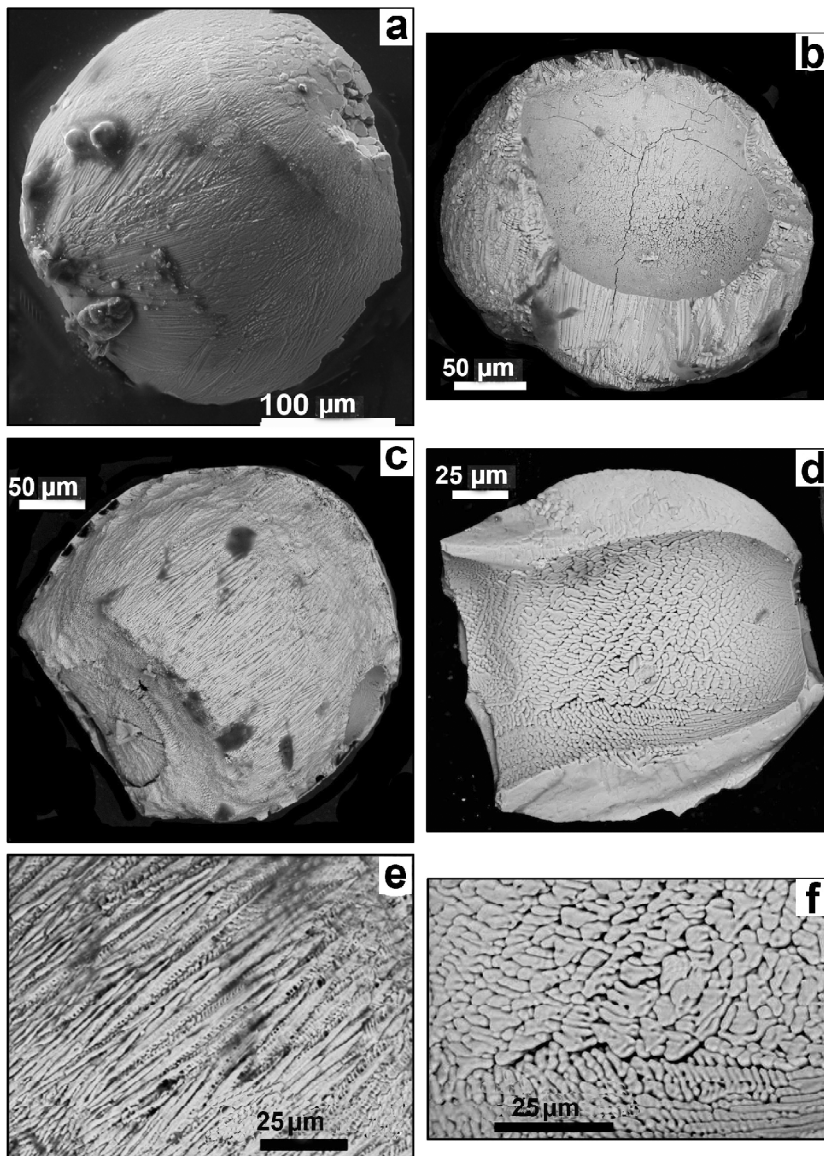
**Рис. 2.** Металлические микросферулы из карбонатитов Ильменских гор: а — морфология микросферул из кальцит-доломитового карбонатита копи 287; б — морфология микросферул из кальцитового карбонатита копи 228 (Мраморный мыс). BSE-фото, Vega 3 Tescan

**Fig. 2.** The metallic microspherules from the carbonatites of the Ilmeny Mountains: а — morphology of microspherules from the calcite-dolomite carbonatite of pit 287; б — morphology of microspherules from the calcite carbonatite of pit 228 (Mramorniy cape). BSE-photos, Vega 3 Tescan



**Рис. 3.** Детали строения металлических микросферул из кальцит-доломитовых карбонатитов копи 287: а — округлая полость в центре микросферулы. На ее стенке видны дендритовые кристаллиты оксида железа и октаэдрический кристалл неизвестного состава; б — concentрически-зональное строение микросферулы. Внутренняя ее часть неоднородного строения с участками радиального расположения кристаллитов; с — полая колбообразная микросферула; д — дендритовая структура стенки полой микросферулы; е — ядро микросферулы сложно самородным железом, а его оболочка — оксидами железа; ф — пластинчатые кристаллиты оксидов железа расположены перпендикулярно к поверхности микросферулы. а, б, с, д, ф — фото в отраженных электронах на сканирующем микроскопе Vega 3 Tescan, е — BSE-фото, РЭММА-202 М

**Fig. 3.** Details of the structure of metallic microspherules from the calcite-dolomite carbonatites of pit 287: а — rounded cavity in the center of microspherule. On its wall are visible dendrite crystallites of iron oxide and octahedral crystal of unknown composition; б — concentric-zonal structure of the microspherule. Its internal part of the non-homogeneous structure with areas of radial arrangement of crystallites; с — hollow flask-shaped microspherule; д — dendrite structure of the hollow microspherule wall; е — nucleus of the microspherule is composed by native iron, and its shell — by iron oxides; ф — plate crystallites of iron oxides are located perpendicular to the surface of the microspherule. а, б, с, д, ф — BSE-photos, Vega 3 Tescan, е — BSE-photos, REMMA-202 M



**Рис. 4.** Детали строения металлических микросферул из кальцитовых карбонатитов копи 228 (Мраморный мыс): а — скопления мелких шариков на дендритовой поверхности крупной микросферулы; б — скорлуповатое сложение микросферулы. Во внешней корке дендритовые кристаллиты расположены перпендикулярно к поверхности внутреннего ядра микросферулы; с — различие структур поверхности микросферулы и ее внутренней части; д — дендритовая структура стенки полой микросферулы; е — параллельное расположение дендритовых кристаллитов на поверхности микросферулы (деталь рис. 3, с); ф — плотная упаковка кристаллитов на внутренней полой поверхности микросферулы (деталь рис. 3, д). BSE-фото, Vega 3 Tescan

**Fig. 4.** Details of the structure of metallic microspherules from the calcite carbonatite of pit 228 (Mramorniy cape): а — the accumulation of small balls on the dendrite surface of a large microspherule; б — the shell addition of the microspherule. In the outer crust dendrite crystallites are perpendicular to the surface of the inner core of the microspherule; с — the difference between the surface structures of the microspherule and its inner part; д — dendrite structure of the wall of the hollow microspherule; е — parallel arrangement of dendrite crystallites on the surface of the microspherule (detail of Fig. 3, с); ф — dense packing of crystallites on the inner hollow surface of the microspherule (detail of Fig. 3, д). BSE-photos, Vega 3 Tescan

обладают близким набором структур. На поверхности микросферул всегда видны плотно прилегающие друг к другу дендритные кристаллы (рис. 4, с, е), которые в подстилающей их корке располагаются перпендикулярно к ней (рис. 3, ф; 4, б). На поперечном срезе некоторых микросферул видны участки, где дендриты расположены радиально (рис. 3, б; 4, с). Стенки полых микросферул, имеющих форму колбочек (рис. 3, с; 4, д), сложены скоплениями плотно соприкасающихся весьма тонких дендритов (рис. 3, д; 4, ф). Они очень напоминают структуры приповерхностных частей железных слитков [14], что может служить надёжным доказательством формирования железных микросферул в карбонатитах из расплава. Об этом же говорят и слившиеся в ориентированные цепочки мелкие бугры роста на поверхности микросферул.

Об элементном составе микросферул можно судить по полученным энергодисперсионным спектрам (ЭДС) с их поверхностей (рис. 5). По ним видно, что микросферы состоят главным образом из Fe (рис. 5, а, б, д) с примесью Mn, но в некоторых сферах в их составе заметную роль играет Ca с незначительной примесью Si (рис. 5, с). Интересно, что спектр со стенки полости одной из микросферул в кальцитовом карбонатите копи 228 (рис. 5, е) помимо преобладающего и здесь Fe показывает значительные содержания необычного для металлических микросферул из по-

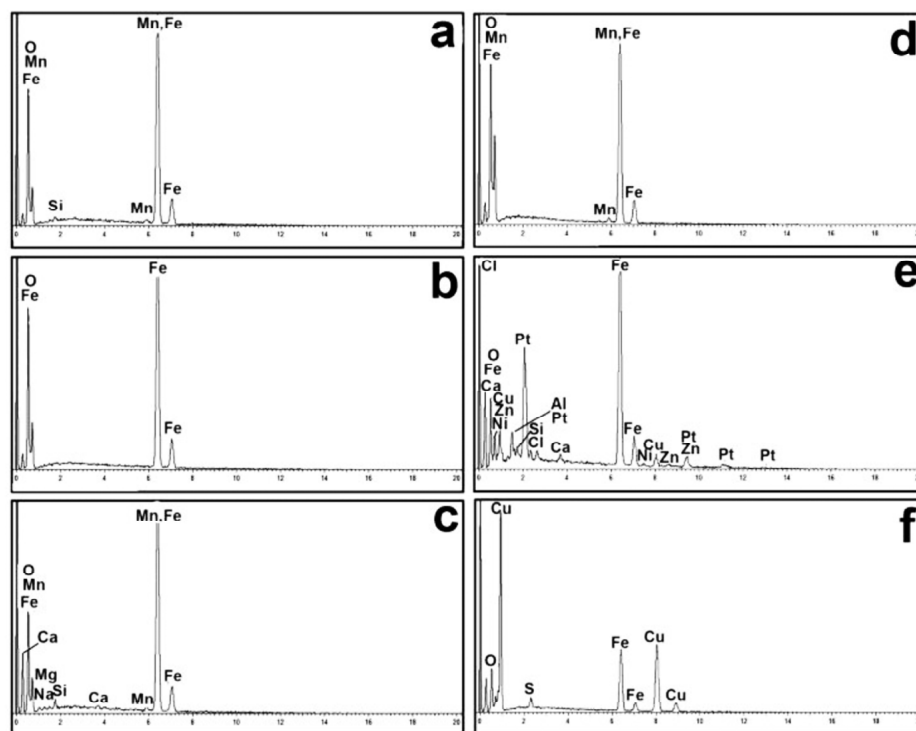
род Земли набора элементов: Pt, Cu, Zn, Ni, Ca в сочетании с большим количеством Cl. В одном из анализов со стенки такой полости обнаружено присутствие  $SO_3$  (1.49 мас. %). Поскольку в ЭДС с наружной поверхности сферул (рис. 5) хлора и серы не обнаружено, возможно эти элементы кристаллизовались на стенках полостей, заполненных хлоридно-сульфатным расплавом. Среди железных дендритов на поверхности полой сферы, внутренняя часть которой обогащена Pt, Cu, Zn, Ni, Ca (рис. 4, д), встречено очень мелкое выделение Cu-Fe-сульфида (рис. 5, ф).

Данные ЭДС подтвердились исследованием химического состава отполированных срезов микросферул на СЭМ РЭММА-202 М (см. табл. 1). Основной их объём по количеству Fe (около 70 мас. %) можно считать сложённым кристаллами оксидов железа, в которых всегда в незначительных количествах (десятые доли и первые %) присутствуют  $SiO_2$  и MnO. Реже состав внешней зоны микросферулы (см. табл. 1, ан. 6) соответствует магнетиту (содержание Fe 73.70 мас. %). В ядре одной из микросферул (рис. 3, е; см. табл. 1; ан. 1) сохранилось округлое выделение самородного Fe. Обращает на себя внимание постоянное присутствие в большинстве микросферул в переменных количествах  $SiO_2$ . Очень ощутимой оказалась разница в содержаниях  $SiO_2$  у двух соприкасающихся бугорков на поверхности одной сферы (в ан. 5 — это 4.23 мас. %,



а в ан. 6 — 14.4 мас. %, см. табл. 1). В отличие от микросферул в кальцит-доломитовом карбонатите копи 287 аналогичные по строению микросферулы из карбонатита копи 228 не содержат  $Al_2O_3$  и  $MgO$ . Сказанное заставляет предполагать полиминеральный состав оксидно-железистой матрицы микросферул. Об этом свидетельствуют и дан-

ные рентгеновского изучения этих образований (см. табл. 2). На дифрактограммах имеются интенсивные пики, которые могут принадлежать магнетиту, вюстититу и самородному железу и, возможно, какому-то шпинелиду. Микросферулы из кальцитовых карбонатитов копи 228 (Мраморный мыс) обладают более сложным минеральным



**Рис. 5.** Энергодисперсионные спектры с поверхности металлических микросферул из карбонатитов Ильменских гор: а, b, с — спектры с поверхности микросферул из кальцит-доломитовых карбонатитов копи 287; d—f — спектры с поверхности металлических микросферул из кальцитовых карбонатитов копи 228 (Мраморный мыс); а — см. рис. 3, а; d, с — см. рис. 4, d

**Fig. 5.** Energy dispersive spectrums of the metallic microspheres from the carbonatites of the Ilmeny Mountains: a, b, c — spectra from the microspheres of the calcite-dolomite carbonatites of pit 287; d—f — spectra of the metallic microspheres from the calcite carbonatites of pit 228 (Mramorniy cape); a — see Fig. 3, a; d, c — see Fig. 4, d

*Таблица 1. Состав металлических микросфер в карбонатитах Ильменских гор (мас. %)*

*Table 1. Composition of metallic microspheres in the carbonatites of the Ilmeny Mountains (wt. %)*

№ п.п.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO <sub>2</sub>		4.27	0.80	0.42	4.23	14.14	4.95	0.51	1.60	0.74	2.26
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.72	0.22	0.22	1.40	1.94	0.93	—	—	—	—
FeO		90.39	89.39	88.53	90.48	78.06	91.35	90.34	94.82	91.34	94.50
Fe	98.99										
MnO		1.81	0.78	0.39	0.99	1.52	1.48	0.36	1.02	0.45	0.98
Mn	0.28										
MgO					0.60	0.52	0.51	—	—	—	—
CaO											
K <sub>2</sub> O											
SO <sub>3</sub>											
Сумма / Total	99.27	97.19	91.19	89.56	97.70	96.18	99.22	91.21	97.44	92.53	97.74

*Примечание.* 1—7 — из кальцит-доломитовых карбонатитов копи 287: 1 — самородное железо, 2 — оксидно-железистая кайма вокруг шарика самородного железа (рис. 3, e), 3—7 — оксидно-железистые микросферулы; 8—11 — оксидно-железистые микросферулы из кальцитовых карбонатитов копи 228 (Мраморный мыс). Пустая клетка — данные отсутствуют, прочерк — не обнаружено.

*Note.* 1—7 — from calcite-dolomite carbonatites of pit 287: 1 — native iron, 2 — iron oxide rim around a native iron ball (fig. 3, e), 3—7 — iron oxide microspheres; 8—11 — iron oxide microspheres from calcite carbonatites of pit 228 (Mramorniy Cape). Empty cell — no data, dash — not detected.



Таблица 2. Расшифровка дифрактограмм железистых микросферул из карбонатитов Ильменских гор

Table 2. Interpretation of diffraction patterns of ferrous microspherules from carbonatites of the Ilmeny Mountains

Копь 287 / Pit 287		Копь 228 / Pit 228	
d, Å	I, %	d, Å	I, %
2.961	39	2.963	18
		2.743	17
		2.554	38
2.528	100	2.525	100
		2.146	32
2.089	11	2.093	41
2.025	20	2.023	24

*Примечание.* Дифрактометр ДРОН-2.0 с Fe-анодом, шаг съемки 0.02°, внутренний стандарт кварц. Аналитик П. В. Хворов, Институт минералогии УрО РАН.

*Note.* Diffractometer DRON-2.0 with Fe-anode, recording step 0.02°, internal quartz standard. Analyst P. V. Khvorov, Institute of Mineralogy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences.

составом, нежели микросферулы из кальцит-доломитовых карбонатитов копи 228. В изученных микросферулах из карбонатитов титан не обнаружен.

### Обсуждение результатов

Существуют две принципиально отличные точки зрения на природу описанных нами карбонатных пород. С одной стороны [8], считается, что в копи 228 имеют место метаморфизованные первично-осадочные породы (мраморы), с другой — в копи 287 наблюдаются выходы магматических пород — карбонатитов [15; 5]. Основанием для заключения об осадочной природе пород Мраморного мыса послужила находка в них разновозрастных зёрен цирконов. В пользу карбонатитовой природы говорят соотношения минералов в породах, форма их выделений, присутствие высокотемпературных парагенезисов, а также большое сходство с карбонатитами «Русской Бразилии» в Пластовском районе (Кучинский карьер), где ими сложены секущие пластовые тела (дайки) [16]. Помочь в разрешении спора могут наши находки металлических микросферул в карбонатных породах Ильменских гор.

До сих пор в магматических породах подобные по составу микросферулы, в том числе самородного Fe, были описаны в траппах Сибири [13], в ультрабазитах [10; 17], в продуктах гидротермального изменения вулканитов [18], в эксплозивных фациях среди осадочных алмазоносных пород [23], в гранитоидах [20; 12], игнимбриках [3]. В карбонатитах они встречены впервые. При описании особенностей структуры металлических микросферул в карбонатитах нами указывалось на их сходство со структурами металлургических слитков [14], что даёт основание для утверждения, что эти образования возникли и росли в карбонатном расплаве с участием летучих хлора и серы.

По представлениям последних лет [9] все микросферулы — это застывшие капли расплавов разнообразного состава (силикаты, металлы, сульфиды, оксиды). Их каплевидная и шаровидная формы свидетельствуют о расплавной природе их вещества и свободновзвешенном на-

хождении самородных фаз в магме [13, с. 200]. Некоторое время они находились в размягченном состоянии, о чём говорят слипшиеся микросферулы. Наиболее благоприятная обстановка для формирования микросферул создаётся при вскипании и дегазации магматического расплава [7]. Повышенная газонасыщенность отделившихся микросферул отражена в их пористости, в наличии полых индивидов (рис. 3, с; 4, d). Это происходит как при извержениях вулканов [21], так и при воздействии на пирокластиты взрывов на фронте ударной волны при декомпенсированном вскипании флюидизированной магмы [23]. Процесс сопровождается прохождением через эту аномальную область магмогенерации восстановленных мантийных флюидов водородного, углеводородного и углекислого состава, что приводит к ликвационному отделению металлических и сульфидных капель от алюмосиликатного (можно добавить — и карбонатного) расплава. Этот механизм обособления металлических микросферул наиболее применим к магматическим породам [13]. «Рудные» капли могут осаждаться из высокотемпературной газовой среды на стенках пор при помощи кавитационного механизма [11] на глубинных горизонтах гидротермальных систем вулканов островных дуг [18], при формировании игнимбриков [3].

Отделившиеся в результате ликвации магмы металлические микросферулы выносятся основной массой расплава на более верхние уровни магматической колонны. Это подтверждается разобранными нами выше примерами с карбонатитами Ильменских гор, где микросферулы находятся в ассоциации со столь же редко встречаемыми высокотемпературными минералами (оливин, гранаты, диопсид, ильменит, рутил, скаполит, циркон, плагиоклаз, ортоклаз, паргасит), которые неизохронны с относительно низкотемпературной вмещающей карбонатной матрицей породы. Самородное железо в траппах кристаллизуется в интервале 1500—1550 °С [13], а сплавы Ti-Fe-Mn-состава, слагающие корковые части многих сферул, образуются при температурах 1200—1500 °С [23]. Таким образом, обнаружение в карбонатитах Ильменских гор железистых микросферул с ядрами из самородного железа, аналоги которых в магматических породах кристаллизуются при температурах 1200—1500 °С, подтверждает магматическую, а не первично-осадочную природу вмещающих их полнокристаллических карбонатных пород. Это вполне согласуется с присутствием в них перечисленных выше высокотемпературных минералов.

Заключение об исходной осадочной природе мраморов с Мраморного мыса на оз. Бол. Миассово в Ильменских горах Урала [8], по нашему мнению, сделано ошибочно из-за некачественного отбора проб, куда вошли образцы из поверхностных частей обнажения, в трещины и поры которых могли попасть переотложенные зерна циркона из окружающих разновозрастных пород. Доказательством этого мнения является отсутствие зерен циркона в отмытой тяжелой фракции протоочки крупнообъемной пробы кальцитовых пород с Мраморного мыса, свежие образцы которых были отобраны из скальной стенки обнажения.

Новые данные по минералогии разобшённых обнажений кальцитовых и кальцит-доломитовых полнокристаллических пород на побережье оз. Бол. Миассово позволяют говорить об их едином магматическом происхождении и принадлежности к семейству специфических карбонатитов, не несущих обычной редкометалльной нагрузки [4].



## Литература

1. Барсуков В. Л., Назаров М. А., Тарасов Л. С. Минералогия лунного вещества // Записки ВМО. 1979. № 1. С. 3—14.
2. Грачёв А. Ф., Цельмович В. А., Корчагин О. А. Космическая пыль и странные шарики в древних земных слоях // Земля и Вселенная. 2008. № 5. С. 1—6.
3. Гребенников А. В., Шека С. А., Карабцов А. А. Силикатно-металлические сферулы и проблема механизма игнимбритовых извержений (на примере Якутинской вулканотектонической структуры) // Вулканология и сейсмология. 2012. № 4. С. 3—22.
4. Кориневский В. Г., Кориневский Е. В. Новый тип карбонатитов на Урале // Литосфера. 2013. № 3. С. 43—57.
5. Кориневский В. Г., Кориневский Е. В. Необычная форма включений пирротина в скаполитах магматических пород Южного Урала // Записки РМО. 2015. № 6. С. 74—83.
6. Корчагин О. А. Присутствие микрокристаллических микросфер и микрочастиц в раннем сеномане Крыма — «космическое пылевое событие» // Доклады РАН. 2010. Т. 431. № 6. С. 733—738.
7. Корчагин О. А., Цельмович В. А., Дубинина С. В. Метеоритные микросферы и частицы из глубоководных известняков верхнего кембрия (Батырбай, Южный Казахстан) // Известия высших учебных заведений. Геология и разведка. Минералогия, петрография, литология. 2007. № 3. С. 17—22.
8. Краснобаев А. А., Вализер П. М., Чередниченко С. В., Бушарина С. В., Медведева Е. В., Пресняков С. Л. Цирконология карбонатных пород (мраморы-карбонатиты) Ильмено-вишневогорского комплекса (Южный Урал) // Доклады РАН. 2013. Т. 450. № 1. С. 1—6.
9. Лукин А. Е. Минеральные сферулы — индикаторы специфического флюидного режима рудообразования и нафтидогенеза // Геофизический журнал. 2013. Т. 35. № 6. С. 10—53.
10. Малич К. Н., Рудашевский Н. С., Соколова Н. И. Микросферулы из ультрабазитов концентрически-зональных массивов Алданского щита, их генетическое и прикладное значение // Минералогический журнал. 1991. Т. 13. № 4. С. 52—71.
11. Новгородова М. И., Андреев С. Н., Самохин А. А., Гамянин Г. Н. Кавитационные эффекты в образовании минеральных микросферул в гидротермальных растворах // Доклады РАН. 2003. Т. 389. № 5. С. 669—671.
12. Новосёлов К. Л. Генетические особенности самородного железа и продуктов его окисления в девонских гранитоидах алейско-змеиногорского комплекса (северо-западная часть Рудного Алтая) // Известия Томского политехнического ин-та. Инжиниринг георесурсов. 2015. Т. 326. № 9. С. 56—67.
13. Округин А. В., Олейников Б. В., Заякина Н. В., Лескова Н. В. Самородные металлы в траппах Сибирской платформы // Записки ВМО. 1981. № 2. С. 186—204.
14. Перепелицын В. А. Основы технической минералогии и петрографии. М.: Недра, 1987. 255 с.
15. Попов В. А., Макагонов Е. П., Никандров С. Н. О новых проявлениях карбонатитов на Урале // Уральский минералог. сб. № 8. Миасс: ИМин УрО РАН, 1998. С. 240—248.
16. Попов В. А., Колисниченко С. В. К минералогии карбонатитов Русской Бразилии на Южном Урале // Уральский минералог. сб. № 15. Миасс: ИМин УрО РАН, 2008. С. 75—84.
17. Пушкарёв Е. В., Аникина Е. В., Гарути Дж., Закарини Ф., Кононкова Н. Н. Металлические и силикатно-оксидные сферулы из ультраосновных пегматитов в дунитах Нижнетагильского платиноносного массива на Среднем Урале (первые данные) // Доклады РАН. 2002. Т. 383. № 1. С. 90—94.
18. Рычагов С. Н., Главатских С. Ф., Сандимирова Е. И. Рудные и силикатные магнитные шарики как индикаторы структуры, флюидного режима и минералорудообразования в современной гидротермальной системе Баранского (о-в Итуруп) // Геология рудных месторождений. 1996. Т. 38. № 1. С. 31—40.
19. Сунгатуллин Р. Х., Сунгатулина Г. М., Закиров М. И., Цельмович В. А., Глухов М. С., Бахтин А. И., Осин Ю. Н., Воробьев В. В. Микросферы космического происхождения в каменноугольных породах разреза Усолка, Предуральский прогиб // Геология и геофизика. 2017. Т. 58. № 1. С. 74—85.
20. Тянь В. Д., Ермолов П. В., Попов Н. В., Рафигов Т. К. О магматической природе самородного железа в гранитоидах и продуктах его окисления // Геология и геофизика. 1976. № 5. С. 48—54.
21. Филимонова Л. Г. Закономерности развития вулканизма и рудообразования активизированных тихоокеанских окраин. М.: Недра, 1985. 159 с.
22. Цельмович В. А., Корчагин О. А., Некрасов А. Н., Старченко С. В. Диагностика происхождения магнитных микросфер. Палеомагнетизм и магнетизм горных пород // Материалы международного семинара по проблемам палеомагнетизма и магнетизма горных пород. 20—24 сентября 2010 г. Санкт-Петербург: Петродворец, 2010. С. 165—171.
23. Чайковский И. И., Коротченко О. В. Эксплозивные минеральные фазы алмазоносных вишеритов Западного Урала // Литосфера. 2012. № 2. С. 125—140.
24. Чередниченко С. В., Котляров В. А. Минералогическая характеристика карбонатитов Ильменогорского миасситового массива (Южный Урал) // Записки РМО. 2014. № 3. С. 105—114.

## References

1. Barsukov V. L., Nazarov M. A., Tarasov L. S. *Mineralogiya lunnogo veshchestva* (Mineralogy of lunar substance). Proceedings of RMS, 1979, No. 1, pp. 3—14.
2. Grachev A. F., Tselmovic V. A., Korchagin O. A. *Kosmicheskaya pyl i strannye shariki v drevnikh zemnykh sloyakh* (Cosmic dust and odd balls in ancient earth layers). Earth and universe, 2008, No. 5, pp. 1—6.
3. Grebennikov V. A., Shcheka S. A., Karabtsov A. A. *Silikatno—metallicheskie sferuly i problema mekhanizma ignimbritovykh izverzheniy* (na primere Yakutinskoy vulkanotektonicheskoy struktury) (Silicate-metallic spherules and the problem of the mechanism of ignimbritic eruptions (for example Yakutinskaya volcano-tectonic structures). Volcanology and Seismology, 2012, No. 4, pp. 3—22.
4. Korinevsky V. G., Korinevsky E. V. *Noviy tip karbonatitov na Urale* (A new type of carbonatites in the Urals). Lithosphere, 2013, No. 3, pp. 43—57.
5. Korinevsky V. G., Korinevsky E. V. *Neobichnaya forma vklyucheniya pirrotina v skapolitakh magmaticheskikh porod Yuzhnogo Urala* (Unusual form of inclusions of pyrrhotite in scapo-



lite igneous rocks of the Southern Urals). Proceedings of RMS, 2015, No. 6, pp. 74–83.

6. Korchagin O. A. *Prisutstvie mikrokristallicheskich mikro-sfer i mikrochastits v rannem senomane Kryma — kosmicheskoe pylevoe sobytie* (Presence of microcrystalline microspheres and microparticles in the Early Cenomanian of Crimea — «space dust events»). Doklady Earth Sciences, 2010, V. 431, No. 6, pp. 733–738.

7. Korchagin O. A., Tsel'movic V. A., Dubinina S. V. *Meteoritnyye mikrosfery i chastitsy iz glubokovodnykh izvestnyakov verkhnego kembriya* (Meteor microspheres and particles from deep-water limestones of the Upper Cambrian (Batterbay, South Kazakhstan)). Izvestiya of higher educational institutions. Geology and exploration. Mineralogy, petrography, lithology, 2007, No. 3, pp. 17–22.

8. Krasnobaev A. A., Valizer P. M., Cherednichenko S. V., Busharina S. V., Medvedeva E. V., Presnyakov S. L. *Tsirkonologiya karbonatnykh porod (mramory—karbonatity) Ilmenovishnevogorskogo kompleksa (Yuzhniy Ural)* (Zirconology of carbonate rocks (marbles, carbonatites) of Il'meno-Vishnevogorsky complex (the South Urals)). Doklady Earth Sciences, 2013, V. 450, No. 1, pp. 1–6.

9. Lukin A. E. *Mineralnye sferuly — indikatory spetsificheskogo flyuidnogo rezhima rudoobrazovaniya i naftidogeneza* (Mineral spherules — indicators of specific fluid regime of ore formation and naphthidogenesis). Geophysical journal, 2013, V. 35, No. 6, pp. 10–53.

10. Malich K. N., Rudashevsky N. S., Sokolova N. I. *Mikrosferuly iz ultrabazitov kontsentricheski-zonalnykh massivov Aldanskogo shchita, ikh geneticheskoe i prikladnoe znachenie* (Microspherules of ultrabasites of concentric—zonal massifs of the Aldan shield, their genetic and applied value). Mineralogical journal, 1991, V.13. No. 4, pp. 52–71.

11. Novgorodova M. I., Andreev S. N., Samokhin A. A., Gamyarin G. N. *Kavitatsionnye efekty v obrzovanii mineralnykh mikrosferul v gidrotermalnykh rastvorakh* (Cavitation effects in the formation of mineral microspherules in hydrothermal solutions). Doklady Earth Sciences, 2003, V. 389, No. 5, pp. 669–671.

12. Novoselov K. L. *Geneticheskie osobennosti samorodnogo zheleza i produktov ego okisleniya v devonskikh granitoidakh aleysko-zmeinogorskogo kompleksa (severo—zapadnaya chast Rudnogo Altaya)* (Genetic features of native iron and the products of its oxidation in the Devonian granitoids of aleyskiy-zmeinogorskiy complex (North-Western part of the Rudniy Altay)). Bulletin of the Tomsk Polytechnic Institute. Engineering of geo—resources, 2015, V. 326, No. 9, pp. 56–67.

13. Okrugin A. V., Oleynikov B. V., Zayakina N. V., Leskova N. V. *Samorodnye metally v trappakh Sibirskoy platformy* (Native metals in traps of the Siberian platform). Proceedings of RMS, 1981, No. 2, pp. 186–204.

14. Perepelitsyn V. A. *Osnovy tekhnicheskoy mineralogii i petrografii* (Fundamentals of technical Mineralogy and Petrography. Moscow: Nedra, 1987 255 p.

15. Popov V. A., Makagonov E. P., Nikandrov S. N. *O novykh proyavleniyakh karbonatitov na Urale* (About new man-

ifestations of carbonatites in the Urals). Ural. mineralogy. sb. No. 8. Miass: IMin UrO RAN, 1998, pp. 240–248.

16. Popov V. A., Kolisnichenko S. V. *K mineralogii karbonatitov Russkoy Brazilii na Yuzhnom Urale* (To Mineralogy of carbonatites of Russian Brazil in the Southern Urals). Ural. mineralogy. sb. No. 15. Miass: IMin UrO RAN, 2008, pp. 75–84.

17. Pushkarev E. V., Anikina E. V., J. Garuti., Zaccarini F., Kononkova N. N. *Metallicheskie i silikatno—oksidnye sferuly iz ultraosnovnykh pegmatitov v dunitakh Nizhnetagil'skogo platinonosnogo massiva na Srednem Urale* (Metallic and silicate-oxide spherules from ultramafic pegmatites in dunites of the Nizhniy Tagil platinum-bearing massif, Middle Urals (first data)). Doklady Earth Sciences, 2002, V. 383, No. 1, pp. 90–94.

18. Rychagov S. N., Glavatskikh S. F., Sandimirova E. I. *Rudnye i silikatnye magnitnye shariki kak indicatory structure, flyuidnogo rezhima i mineraloobrazovaniya v sovremennoy gidrotermalnoy sisteme Baranskogo (o—v Iturup)* (Ore and silicate magnetic balls as indicators of structure, fluid regime of mineral—ore formation in modern Baransky hydrothermal system (Iturup)). Geology of ore deposits, 1996, V. 38, No. 1, pp. 31–40.

19. Sungatullin R. Kh., Sungatullina G. M., Zakirov M. I., Tsel'movic V. A., Glukhov M. S., Bakhtin A. I., Osin Yu. N., Vorob'ev V. V. *Mikrosfery kosmicheskogo proiskhozhdeniya v kamennougolnykh porodakh razreza Usolka, Preduralskiy progib* (Microspherules of cosmic origin in the Carboniferous rocks of the Usolka section, Ural deflection). Geology and Geophysics, 2017, V. 58, No. 1, pp. 74–85.

20. Tyan D. V., Ermolov P. V., Popov N. V., Rafikov T. K. *O magmaticheskoy prirode samorodnogo zheleza v granitoidakh i produktakh ego okisleniya* (About of the igneous nature of native iron in granitoids and products of its oxidation). Russian Geology and Geophysics, 1976, No. 5, pp. 48–54.

21. Filimonova L. G. *Zakonomernosti razvitiya vulkanizma i rudoobrazovaniya aktivizirovannykh tikhoookeanskikh okrain* (Patterns of volcanism and ore formation in the active Pacific margins). Moscow: Nedra, 1985, 159 pp.

22. Tsel'movic V. A., Korchagin O. A., Nekrasov A. N., Starchenko S. V. *Diagnostika proiskhozhdeniya magnitnykh mikrosfer* (Diagnostics of an origin of magnetic microspheres). Paleomagnetism and magnetism of rocks. Proceedings of the international seminar on paleomagnetism and magnetism of rocks. 20–24 September 2010. St. Petersburg: Petrodvorets, 2010, pp. 165–171.

23. Chaikovskiy I. I., Korotchenkova O. V. *Eksplzivnyye mineralnye fazy almazonosnykh visheritov Zapadnogo Urala* (Explosive mineral phase diamondiferous visherites of West of the Urals). Lithosphere, 2012, No. 2, pp. 125–140.

24. Cherednichenko S. V., Kotlyarov V. A. *Mineralo-geokhimicheskaya kharakteristika karbonatitov Ilmenogorskogo miaskitovogo massiva (Yuzhniy Ural)* (Mineral-geochemical characteristics of carbonatites of Ilmenogorskiy miaskite massif (Southern Urals)). Proceedings of RMS, 2014, No. 3, pp. 105–114.



## ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ В АЛМАЗЕ С ПОМОЩЬЮ РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ВКЛЮЧЕНИЙ УГЛЕРОДНЫХ ВЕЩЕСТВ

С. И. Исаенко, Т. Г. Шумилова

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *s.i.isaenko@gmail.com*

Методом рамановской спектроскопии изучены включения углеродного вещества в россыпных алмазах рек Б. Щугор и Б. Колчим, (Пермский край, Красновишерский район, Россия). Установлено, что включения углеродных веществ (УВ) могут быть представлены как графитом разной степени кристалличности, так и слабоупорядоченным стеклоподобным углеродом. Проведен анализ корреляции рамановского сдвига моды алмаза  $T_{2g}$  ( $1332\text{ см}^{-1}$  при н.у.) от положения полос G и G+D' в КР-спектрах углеродных включений. Обнаружена зависимость остаточной деформации алмазной решетки от степени кристалличности включения УВ, выражающаяся в появлении D'-полосы в КР-спектре. Показано, что корректная оценка остаточного напряжения включений УВ в алмазе может быть произведена только по КР-спектрам высококристаллического графита ( $FWHM_G = 12\text{—}20\text{ см}^{-1}$ ) либо по нанокристаллическому графиту ( $FWHM_G = 20\text{—}40\text{ см}^{-1}$ ) с D'-полосой в спектре. По включениям слабоупорядоченного углерода ( $FWHM_G = 40\text{—}70\text{ см}^{-1}$ ) остаточные напряжения с использованием графитового коэффициента вычислять нельзя, в данном случае их можно оценивать только по остаточной деформации алмазной матрицы. При отсутствии комплексного анализа особенностей КР-спектров УВ и изначальном ошибочном принятии нанокристаллического и стеклоподобного УВ за высококристаллический графит происходит завышение полученных величин остаточного напряжения в 1.5—2 раза.

**Ключевые слова:** спектроскопия комбинационного рассеяния света, остаточные напряжения, алмаз, углеродные включения.

## THE FEATURES OF DETERMINATION OF RESIDUAL STRESS IN THE DIAMOND BY RAMAN SPECTROSCOPY OF CARBON SUBSTANCE INCLUSIONS

S. I. Isaenko, T. G. Shumilova

Institute of Geology Komi SC UB RAS, Syktyvkar

Raman spectroscopy was used to study the inclusions of carbon substance in placer diamonds from the rivers B. Shchugor and B. Kolchim, (Perm Region, Krasnovishersky district, Russia). It is established that inclusions of carbon substance within natural diamonds could be presented by either graphite of different degree of crystallinity, or low ordered glass-like carbon. The correlation between a Raman shift of  $T_{2g}$  diamond band ( $1332\text{ cm}^{-1}$  at room conditions) from G and G+D' graphitic carbon bands in Raman spectra has been analyzed. The dependence of residual deformation of a diamond lattice of crystallinity degree of carbon inclusions was defined, the latter was marked with appearance of a D'-bands in Raman spectra. It was shown that correct estimation of the residual tension of carbon substance inclusions within diamond could be made only on the basis of Raman data of high ordered graphite ( $FWHM_G = 12\text{—}20\text{ cm}^{-1}$ ), or by nanocrystalline graphite ( $FWHM_G = 20\text{—}40\text{ cm}^{-1}$ ) having a D' band within a spectrum. It is not correct to use the inclusions of low ordered carbons ( $FWHM_G = 40\text{—}70\text{ cm}^{-1}$ ) for the residual tension with the standard graphite coefficient for calculations, at the case the residual pressure can be estimated only by residual deformation of a diamond matrix. Without the complex analysis of the carbon inclusions Raman features and initial wrong acceptance of nanocrystalline and glass-like carbons as high ordered graphite the residual pressure is overestimated up to 1.5—2 times.

**Keywords:** Raman spectroscopy, residual stress, diamond, carbon inclusions.

### Введение

Для определения условий происхождения алмазов в последнее время широко используются типоморфные особенности захваченных в процессе роста алмаза минеральных включений и их остаточных напряжений. По ним определяется алмазный парагенезис, а также оценивается глубина его формирования. Однако вопрос установления давлений образования алмаза по остаточным напряжениям включений оказывается достаточно сложным и всегда неоднозначным. В данной работе рассматриваются особенности определения остаточных напряжений в алмазе по включениям углеродного вещества (УВ) на примере россыпных алмазов уральско-бразильского типа.

Первые работы по изучению давления включений в природных кристаллах алмазов приходятся на начало 70-х годов XX в. под руководством Н. В. Соболева. Одними из первых эту тему затронули также сотрудники ИГ Коми НЦ УрО РАН Б. А. Мальков и А. М. Асхабов, которые еще в 1977—1978 гг. попытались произвести оценку остаточных напряжений в алмазах по включениям с теоретическими обоснованиями условий образования алмаза. Ими была рассмотрена теория процесса захвата включений алмазом при его росте и последующем увеличении внутренних напряжений при уменьшении давления и температуры [12].

Как правило, включение в алмазе находится под остаточным давлением, которое может проявляться как в деформации растяжения, так и в деформации сжатия. Остаточное напряжение влияет на структуру как минерала-включения, так и минерала-хозяина и может быть обнаружено структурно-чувствительными методами, такими как рентгеновская дифракция [12, 22] (изменение межплоскостных расстояний), рамановская [2, 3, 6, 16, 17, 19, 22] и ИК-спектроскопия [20] (спектральный сдвиг положения линий активных мод колебаний). При этом на сегодняшний день нет исчерпывающих методик оценки ростовых давлений алмаза по остаточным напряжениям. Существующие методики не учитывают степень кристалличности минерала включения и его влияния на минерал хозяина [2, 3, 16, 19]. Поэтому новые методические разработки по корректному определению остаточных напряжений могут оказать неоценимую помощь в дальнейшем при решении вопроса о давлениях в процессе роста природного алмаза.

Оценка остаточных напряжений в алмазе разными структурными методами, проведенная рядом исследователей, показана в таблице 1. Как видно из таблицы, величины остаточных напряжений, определенные по разным включениям в одном и том же образце, могут различаться в несколько раз. Так, при исследовании кимберлитов труб-

ки Панда (Канада) в 2003 г. Д. Глиннеман [12] оценил величину остаточного напряжения по графиту методом рентгеновской дифракции, полученные значения уложились в диапазон 0.1–2.6 ГПа. Эти же алмазы в 2005 году изучал Л. Насдала [19] методом рамановской спектроскопии. При проведении двухмерного рамановского картирования напряжений в алмазе вокруг включений им был обнаружен максимальный сдвиг линии алмаза, соответствующий 2.2 ГПа, а по сдвигу линий графита рассчитанные остаточные напряжения составили 1.7–4.7 ГПа. Полученные результаты, различающиеся более чем в 2 раза, привели исследователя к выводу о трудностях использования графита для определения остаточных напряжений [19].

В 2007 г. А. Хохряков и Д. Нечаев при исследовании синтетического алмаза обнаружили сдвиг линии графита в КР-спектре и, пересчитав его в остаточное напряжение, получили величину 2.3 ГПа [2]. При этом не учитывали ни степень кристалличности графита (полуширина G-полосы), ни сдвиг алмазной линии в приведенном спектре 1333 см<sup>-1</sup>, которые соответствуют остаточному напряжению решетки алмаза 0.5 ГПа. Позднее, в 2015 г., эти ученые исследовали кристаллы алмаза с включениями графита, полученными в экспериментах по моделированию природного алмазообразования в хлоридных и карбонатных системах при мантийных P-T-параметрах [3]. По графитам

Таблица 1. Остаточные напряжения в алмазе, определенные различными методами

Table 1. Residual pressures in diamond, determined by different methods

Источник алмаза Source diamond	Автор, год Author, year	Метод Method	Минерал Mineral	ГПа, мин-макс / среднее GPa, min-max/average
Ботсвана / Botswana	Навон, 1991 [20] Navon, 1991 [20]	ИК / IR	кварц во флюидных включениях / quartz in fluid inclusions	1.5–2.1
Венесуэла / Venezuela	Соболев, 2000 [22] Sobolev, 2000 [22]	КР / RS	коэсит / coesite	3.4–3.6
		РД / XD	коэсит / coesite	2.6–3.4
Кимберлиты Панды, Канада / Kimberlite Panda, Canada	Глиннеман, 2003 [12] Glynneman, 2003 [12]	РД / XD	<b>графит / graphite</b>	<b>0.1–2.6 / 1.6</b>
Кимберлиты Панды, Канада / Kimberlite Panda, Canada	Насдала, 2005 [19] Nasdahla, 2005 [19]	КР / RS	алмаз / diamond	2.2
			<b>графит / graphite</b>	<b>1.7–4.7</b>
Копетон (Новый Южный Уэльс, Австралия) / Copeton (New South Wales, Australia)	Баррон, 2008 [6] Barron, 2008 [6]	КР / RS	коэсит / coesite	3.2–3.6
			клинопироксен / clinopyroxene	1.4–2.3
			гроссуляровый гранат grossular garnet	0.8
Продукты синтеза (5.7–7.5 ГПа 1400–1800 С) / Synthesis Products (5.7–7.5 GPa 1400–1800 С)	Хохряков, 2007 [2] Khokhryakov, 2007 [2]	КР / RS	<b>графит / graphite</b>	<b>2.3</b>
			<b>графит / graphite</b>	<b>2.5–3.0</b>
Метаморфические породы, Кокчетавский массив (Казахстан) / Metamorphic rocks, Kokchetav massif (Kazakhstan)	Корсаков, 2010 [16] Korsakov, 2010 [16]	КР / RS	<b>графит / graphite</b>	<b>1.0–2.6</b>
			алмаз / diamond	1.5
	Корсаков, 2015 [17] Korsakov, 2015 [17]	КР 3D / RS 3D	алмаз (центральная зона) diamond (central zone)	2.7

Примечание: ИК — инфракрасная спектроскопия, КР — рамановская спектроскопия, РД — рентгеновская дифракция.

Note: IR — infrared spectroscopy, RS — Raman spectroscopy, XD — X-ray diffraction.



с G-полосой в КР-спектрах с частотой 1587—1597 см<sup>-1</sup> и полушириной от 25 до 31 см<sup>-1</sup> они оценили остаточное напряжение величиной 2.5—3.0 ГПа.

При исследовании в 2010 г. метаморфических алмазов Кокчетавского массива (Казахстан) А. Корсаков [16] рассчитал остаточные напряжения по КР-спектрам включений графита в пределах 1.0—2.6 ГПа, а по алмазу — 1.5 ГПа. Позднее, в 2015 г., А. Корсаков с соавторами [17] начали использовать трехмерное рамановское картирование с пространственным разрешением 0.2 мкм и обнаружили в центральной области алмаза давление 2.7 ГПа, которое потом ни во включениях, ни около включений обнаружить не удалось.

Как следует из рассмотренных выше работ, зачастую многие исследователи пытаются рассчитать остаточное давление простым умножением сдвига линии в КР-спектре на соответствующий коэффициент. Далее применяются формулы, как, например, в работе И. Израиля [14] по расчету давления во время роста алмаза, используется полученная величина остаточного давления в ГПа, при этом температура принимается за некоторую константу, далее высчитываются параметры давления образования алмазов, а затем и собственно глубина образования в километрах. Подобный метод расчета используется и при оценке остаточного напряжения по сдвигу линии, предположительно графита [2, 3, 19]. Определяется остаточное напряжение по сдвигу линии графита в КР-спектре, величина которого в результате оказывается весьма завышенной по сравнению с остаточным напряжением матрицы алмаза.

Ранее [4] нами были изучены различные минеральные включения, в том числе UV в кристаллах алмаза из трубки Мир (Саха, Якутия), находящиеся на разной глубине и имеющие в одних случаях четкие кристалломорфологические очертания гексагональных пинакоидальных кристаллов графита, в других — облаковидные очертания при отсутствии каких-либо четких границ, а также включения, выполняющие трещины. Из 80 отобранных якутских алмазов (общее количество — 173 кристалла) тогда удалось получить данные по 25 включениям, 5 из которых оказались углеродными. Были получены данные по включениям халькопирита, форстерита и UV. Положение G-полосы UV в КР-спектрах находилось в диапазоне 1587—1596 см<sup>-1</sup>, а полуширина соответственно составляла 15—30 см<sup>-1</sup>.

Исследования якутских алмазов показали перспективы изучения включений методом рамановской спектроскопии. Поэтому мы провели более детальные исследования на включениях UV в наиболее проблемных алмазах уральского типа «*in situ*», без пробоподготовки образцов (без распиловки либо сошлифовки поверхностей до включений), что особенно важно для избежания релаксации включений при выводе их на поверхность и в близкповерхностные условия, а также при изучении ценных кристаллов и музейных образцов, алмазов ювелирного качества. В данной работе рассматриваются результаты исследований остаточных напряжений по сдвигу G-полосы в КР-спектре углеродного включения с учетом степени его кристалличности и реакции алмаза на включение.

### Образцы для исследования

В качестве объекта для исследования были выбраны россыпные алмазы рек Б. Щугор и Б. Колчим (Пермский край, Красновишерский район, коллекция Л. И. Лукьяновой, ВСЕГЕИ). Из представительной выборки, состоящей из сотен кристаллов и их сростков, для исследований

было отобрано 74 прозрачных алмаза разных габитусных типов, включая типичные ромбододекаэдровиды уральского типа, плоскогранные октаэдры, кубы и поликристаллы, и имеющие графитовые включения на разной глубине. Кубические кристаллы оказались непригодными для проведения корректного анализа ввиду их поликристалличности и наличия большого количества ростовых дефектов. Детальные исследования величин остаточных напряжений удалось выполнить только на 10 кристаллах, отличающихся хорошей прозрачностью и отсутствием трещин, сбрасывающих стрессовое давление.

### Оборудование и методика исследований

Методом рамановской спектроскопии алмазы были исследованы в ЦКП «Геонаука» (ИГ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар). Методика подготовки образцов заключается в предварительном осмотре образца под бинокулярным микроскопом МБС-10 (ЛОМО, г. Санкт-Петербург) и ориентировке вверх поверхностью алмаза с минимальным расстоянием до включения. Далее производится фокусировка на включении объективом микроскопа Olympus VX-41 рамановского спектрометра.

Рамановские спектры записывались на высокоразрешающем спектрометре LabRam HR 800 (Horiba, Jobin Ivo). Для возбуждения комбинационного рассеяния света при регистрации КР-спектров использованы лазеры: встроенный He-Ne ( $\lambda = 633$  нм, мощность 0.2—2 мВт) и внешний Ar<sup>+</sup> ( $\lambda = 488$  нм, мощность 1—10 мВт). В процессе регистрации спектров была задействована решетка спектрометра 600 ш/мм, размер конфокального отверстия — 300 мкм, щели — 100 мкм (объектив  $\times 50$  — пятно лазера 1.5 мкм, размер анализируемой области — 5 мкм). Время накопления сигнала составляло от 0.5 до 10 секунд, количество измерений на одном участке спектрального диапазона варьировало от 5 до 10 раз. Регистрация спектров осуществлялась при комнатной температуре.

При возбуждении лазером 633 нм КР-спектры были получены в диапазоне 100—5300 см<sup>-1</sup>, что соответствует интервалу 635—950 нм (для наблюдения за полосами люминесценции). При работе с лазером 488 нм КР-спектры регистрировались в интервале 100—10000 см<sup>-1</sup>, что соответствует диапазону люминесценции 490—950 нм.

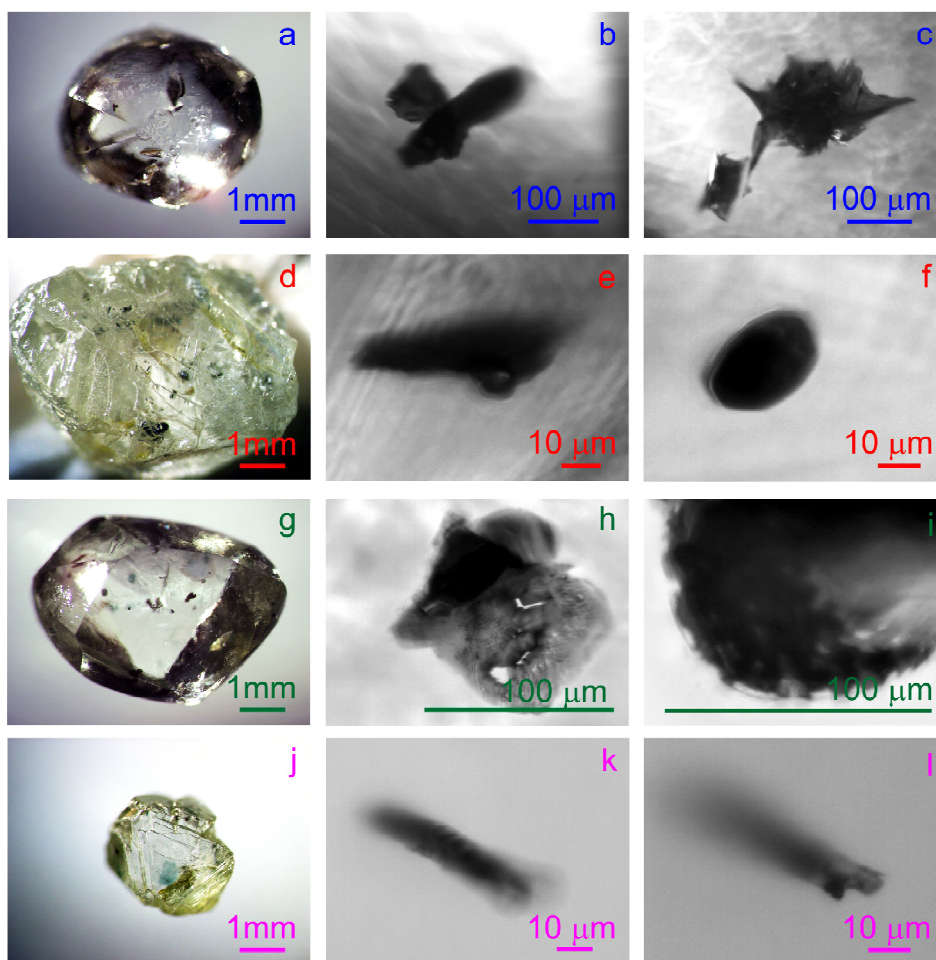
После регистрации КР-спектров включений оценивалась величина остаточного напряжения (напряжение сжатия, если зафиксирован сдвиг в сторону увеличения относительного волнового числа, или напряжение растяжения, если сдвиг в сторону уменьшения) матрицы алмаза и самого включения. Сдвиг линии алмаза от положения 1332 см<sup>-1</sup> (положение моды T<sub>2g</sub> алмаза при отсутствии внешних напряжений) умножался на коэффициент 2.2 см<sup>-1</sup>/ГПа (смещение линии алмаза при приложенном внешнем давлении, по данным Ю. Акахамы [5]). Аналогичные действия производились при подсчете остаточного напряжения включения UV, предположительно графита, величина сдвига G-полосы относительно положения 1582 см<sup>-1</sup> умножалась на соответствующий коэффициент 4.7 см<sup>-1</sup>/ГПа [13].

### Результаты

В результате проведенных исследований методом рамановской спектроскопии у 10 кристаллов были зарегистрированы КР-спектры по 35 включениям UV (рис. 1). Кроме включений UV были получены данные по 11 минеральным включениям (табл. 2): форстерита, магнезиохромита,

магнетита, пирита, гематита, пиропа, которые будут рассмотрены в отдельной работе. Как видно из таблицы, диапазон остаточных напряжений в матрице алмаза вблизи включений УВ заметно шире, чем вблизи «неуглеродных» включений.

Анализ зависимости характеристик спектров включений и матрицы алмаза от глубины нахождения включения в каждом отдельном алмазе был произведен по 22 спектрам для четырех образцов. Оказалось, что сдвиг положения G-полосы УВ не зависит от глубины нахождения



**Рис. 1.** Оптические изображения кристаллов алмазов под бинокулярным микроскопом МБС-10 (ЛОМО) (a, d, g, j) и изображения (b, c, e, f, h, i, k, l) обнаруженных в них включений УВ, полученные с помощью микроскопа Olympus BX-41. a, b, c — кристалл № 78—76 (глубина нахождения включений 20—40 мкм); d, e, f — кристалл № 41-76 (10—250 мкм), g, h, i — кристалл № 221-76 (50—125 мкм); j, k, l — кристалл № 16633 (75—100 мкм)

**Fig. 1.** Optical images of diamond crystals under the binocular microscope MBS-10 (LOMO) (a, d, g, j) and images (b, c, e, f, h, i, k, l) detected in them inclusions of carbon substance obtained with the Olympus microscope BX-41. a, b, c — crystal No. 78-76 (depth of inclusions 20—40 microns); d, e, f — crystal No. 41-76 (10—250 μm), g, h, i — crystal No. 221-76 (50—125 μm); j, k, l — crystal No. 16633 (75—100 μm)

*Таблица 2. Остаточная деформация алмаза на границе с минералом включения*

*Table 2. Residual deformation of diamond at the boundary with the inclusion mineral*

Количество анализов Number of analyses	Минерал Mineral	Величина сдвига линии КР, см <sup>-1</sup> Shift RS line, cm <sup>-1</sup>	Пересчетный коэффициент, см <sup>-1</sup> /ГПа Correction factor, cm <sup>-1</sup> /GPa	Остаточная деформация включения, ГПа Residual deformation of inclusion, GPa	Остаточная деформация алмаза, ГПа Residual deformation of diamond, GPa
1	форстерит / forsterite	-1	3.1 [14]	-0.3	-0.2
1	магнезиохромит / magnesiochromite	—	—	—	0.0
1	магнетит / magnetite	—	—	—	0.1
1	пирит / pyrite	5	2.9 [15]	1.7	-0.3
1	гематит / hematite	3	3.5 [21]	0.9	0.4
6	пироп / pyrope	-0.4 ... 1.2	3.9 [18]	-0.1 ... 0.3	0.1—0.7
35	УВ / NC inclusions	-2.5 ... 18	4.7 [13]	-0.5 ... 3.8	-0.4 ... 1.0



ния включения. Изменение величины сдвига рамановской линии алмазной матрицы вблизи включения было зафиксировано только у одного кристалла.

Во всех КР-спектрах углеродных микровключений отчетливо выделяются высокоинтенсивная линия, соответствующая моде алмаза  $T_{2g}$  ( $1332\text{ см}^{-1}$  при н.у.), и малоинтенсивные полосы УВ (рис. 2). Кроме того, КР-спектры, как правило, осложнены интенсивной люминесценцией центров — 493, 504, 638, 648, 657, 664, 702, 710, 742, 787, 928 нм и др. (рис. 3). Полученные КР-спектры включений УВ в диапазоне  $1200\text{--}2000\text{ см}^{-1}$  условно можно разбить на два типа. В первом случае отчетливо наблюдается узкая линия моды  $T_{2g}$  алмаза ( $1331.1\text{--}1334.3\text{ см}^{-1}$ ) и G-полоса включения УВ (около  $1582\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ ) (рис. 2, а). Во втором типе спектров, в дополнение к перечисленным выше полосам, наблюдается D'-полоса, по классификации П. Тана [23], в интервале  $1619\text{--}1627\text{ см}^{-1}$ , в виде плеча G-полосы (рис. 2, б). В классификации, предложенной О. Бейсаком [7], D'-полоса обозначается D<sub>2</sub>-полосой, она характеризует разупорядоченность графита — начинает проявляться в спектрах слабоупорядоченных графитов и исчезает в высококристаллическом графите [9].

Как показали наши исследования, остаточное напряжение алмазной решетки как реакция на включение УВ выражается в сдвиге линии алмаза в КР-спектре включения (рис. 4). По положению и полуширине (FWHM) алмазной линии  $T_{2g}$  КР-спектры включений УВ условно были разделены на 3 типа. В первом типе спектров линия алмаза находится в положении  $1332\text{ см}^{-1}$ , что соответствует отсутствию остаточных напряжений алмазной решетки около включения (рис. 4, а). Во втором типе спектров линия алмаза смещается в сторону увеличения относитель-

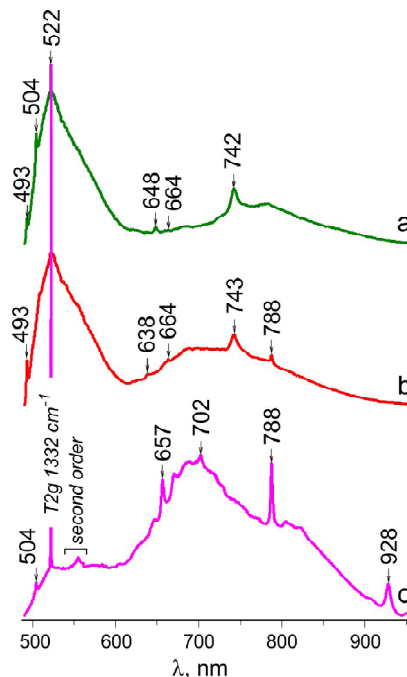


Рис. 3. Спектры люминесценции уральских алмазов, полученные при возбуждении лазером 488 нм: а — образец № 16671-72\_р6, б — 1476\_п1, с — 100-76\_п3. На рисунке отмечена узкая линия рамановской моды  $T_{2g}$  алмаза ( $1332\text{ см}^{-1}$ ) и полоса второго порядка (second order)

Fig. 3. Luminescence spectra of Ural diamonds obtained by laser excitation at 488 nm: a — sample No. 16671-72 p6, b — 1476 p1, c — 100-76 p3. The figure shows a narrow line of Raman diamond mode  $T_{2g}$  ( $1332\text{ см}^{-1}$ ) and the second order band

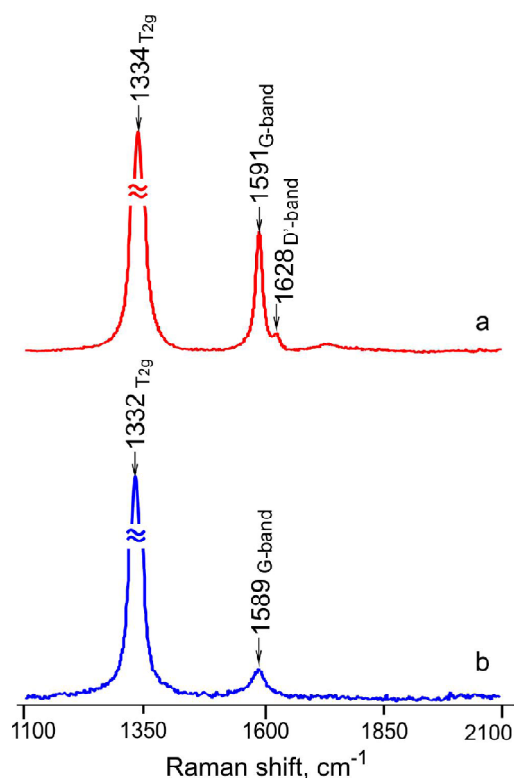


Рис. 2. Типичные КР-спектры включений УВ в алмазе: а — присутствуют G- и D'-полосы, б — присутствует только G-полоса

Fig. 2. Typical Raman spectra of carbon substance inclusions in diamond: а — there are G- and D'-bands, б — there is only a G-band

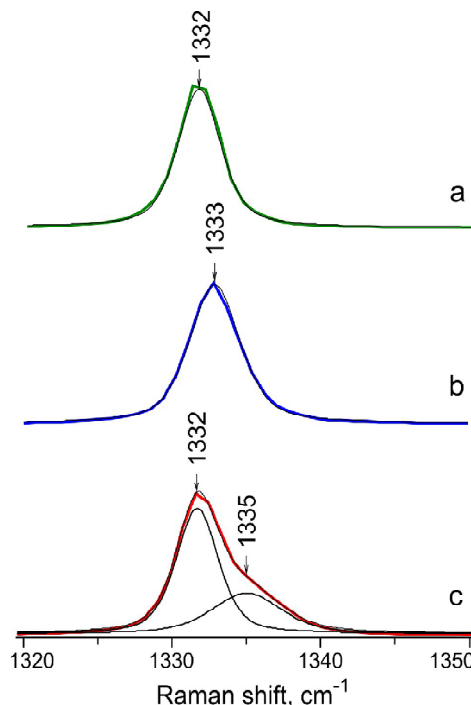


Рис. 4. Реакция алмазной матрицы на включение графита, выражающаяся в сдвиге линии  $T_{2g}$  в КР-спектре: а — положение линии при отсутствии реакции матрицы, б — сдвиг линии  $T_{2g}$ , с — уширение линии и появление плеча

Fig. 4. The reaction of the diamond matrix to the inclusion of graphite, expressed in the shift of the  $T_{2g}$  line in the Raman spectrum: а — the position of the line in the absence of the matrix response, б — the shift of the line  $T_{2g}$ , с — the line broadening and appearance of the shoulder

ного волнового числа (рис. 4, б), что соответствует деформации сжатия алмазной решетки. В ряде случаев положение линии алмаза смещалось в сторону уменьшения рамановского сдвига, что соответствовало деформации растяжения, что тоже отнесено ко второму случаю. В третьем типе спектров отклик алмазной решетки проявлялся в уширении линии алмаза и появлении плеча (рис. 4, с), что может быть связано с расщеплением трижды вырожденной моды алмаза  $T_{2g}$  под воздействием остаточного напряжения. При этом нельзя полностью исключать возможность наблюдать подобное при наложении рамановского сигнала от несжатого участка алмаза и сжатой области вокруг включения при регистрации сигнала от мелких включений УВ, сопоставимых с размером анализируемой области алмаза.

Для оценки зависимости остаточного напряжения УВ и матрицы алмаза был проведен анализ зависимости положения линии алмаза  $T_{2g}$  от положения полос G и G+D' в КР-спектрах. На рис. 5 представлены частота встречаемости комбинаций полос G и D' и соответствующий им сдвиг линии алмаза, условно разделенный на три диапазона: 1)  $< 1331.8 \text{ см}^{-1}$  — соответствующий остаточному растяжению решетки алмаза; 2)  $1331.8\text{--}1332.2 \text{ см}^{-1}$  — диапазон без напряжений решетки, 3)  $> 1332.2 \text{ см}^{-1}$  — соответствующий остаточному напряжению решетки алмаза. Подобные интервалы были выбраны с учетом погрешности определения положения линии алмаза, составляющей  $0.2 \text{ см}^{-1}$ . Так, для включений с D'-полосой в КР-спектре характерно в сумме 100 % попадание в область либо растяжений, либо напряжений решетки алмаза вокруг включения и полное отсутствие попадания в диапазон без напряжения решетки алмаза, в отличие от 54 % КР-спектров включений, где отчетливо выделяется лишь одна G-полоса. Напротив, для 46 % включений без D'-полосы в КР-спектре характерно отсутствие напряжения алмазной матрицы. Кроме того, наибольший сдвиг линии алмаза ( $1334.3 \text{ см}^{-1}$ ) характерен именно для спектров включений с D'-полосой, в то время как наибольший сдвиг в спектрах без D'-полосы составляет  $1333.9 \text{ см}^{-1}$ .

Можно было ожидать, что УВ высокой степени кристалличности, характеризующемуся малой шириной G-полосы, будет соответствовать повышенное остаточное напряжение матрицы алмаза, а включению разупорядоченного графита с высокой шириной G-полосы в рамановском спектре — его низкое значение. Согласно полученным данным, в спектрах без D'-полосы полуширина G-полосы принимает значения от 26 до  $70 \text{ см}^{-1}$ , что соответствует углеродному веществу от нанокристаллического графита до шунгита. В КР-спектрах с D'-полосой полуширина G-полосы варьирует от 19 до  $39 \text{ см}^{-1}$ , что соответствует нанокристаллическому графиту. При этом четкой зависимости реакции алмазной решетки от полуширины G-полосы не обнаружено — остаточное напряжение матрицы может быть существенным либо неразличимым как при малой, так и при большой полуширине G-полосы. Данный факт может быть связан с точностью фокусировки на включение и размером включения. С уменьшением размера включения уменьшается вероятность его (соответственно, и области алмаза непосредственно около включения) попадания в анализируемую область. Таким образом, главным критерием реакции матрицы алмаза на включение УВ в нашем случае является присутствие D'-полосы в КР-спектре включения.

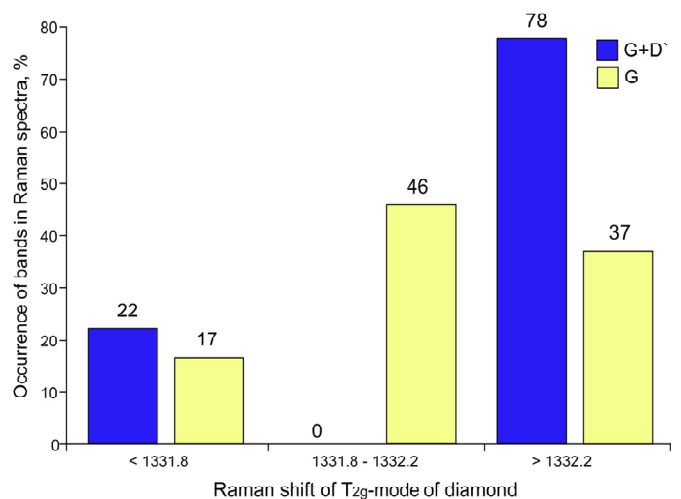


Рис. 5. Частота встречаемости полос G+D', G в соответствующем интервале сдвигов линии алмаза  $T_{2g}$  в КР-спектрах включений УВ

Fig. 5. Frequency of occurrence of bands G + D', G in the corresponding interval of shifts of the  $T_{2g}$  diamond line in the Raman spectra of carbon substance inclusions

## Обсуждение

Известно, что линии или полосы в спектрах комбинационного рассеяния (КР-спектрах) минералов могут смещаться в зависимости от множества факторов, главными из которых являются температура и давление, при которых находится анализируемая область образца [5, 8, 13, 24, 25]. Причем эти параметры могут изменяться в ходе измерений под воздействием лазерного пучка.

Ранее экспериментально для разных минералов были получены коэффициенты сдвига линий в КР-спектрах в зависимости от приложенного внешнего давления [5, 9, 13]. Например, смещение линии алмаза  $1332 \text{ см}^{-1}$  в КР-спектре (мода  $T_{2g}$ ) из положения  $1332 \text{ см}^{-1}$  в положение  $1334 \text{ см}^{-1}$  может свидетельствовать о  $0.9 \text{ ГПа}$  давления либо о наличии остаточного напряжения, поскольку смещение линии алмаза в сторону увеличения относительного волнового числа, по данным Ю. Акахамы, составляет  $2.2 \text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$  [5]. При нормальном давлении положение G-полосы составляет  $1582 \text{ см}^{-1}$ . По данным М. Ханфланда [13], при увеличении внешнего давления G-полоса в КР-спектре высококристаллического графита смещается в сторону увеличения рамановского сдвига на  $4.7 \text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$ , т. е. при внешнем давлении  $1 \text{ ГПа}$  положение G-полосы составит  $1587 \text{ см}^{-1}$ .

С учетом этого обстоятельства становится заманчивым использование захватываемых алмазом графитовых протои сингенетических включений, имеющих структурную реакцию кристаллообразующей среды алмаза. По смещению положения G-полосы высококристаллического графита, находящегося в виде включения в алмазе, в принципе, можно оценивать остаточное давление, при котором оно находится в алмазе. Однако использование включений углеродного вещества в качестве индикатора условий образования алмаза имеет целый ряд ограничений.

Во-первых, согласно А. Феррари [10], положение G-полосы у высококристаллического графита составляет  $1582 \text{ см}^{-1}$ , но с увеличением разупорядочения G-полоса нанокристаллического графита смещается к положению



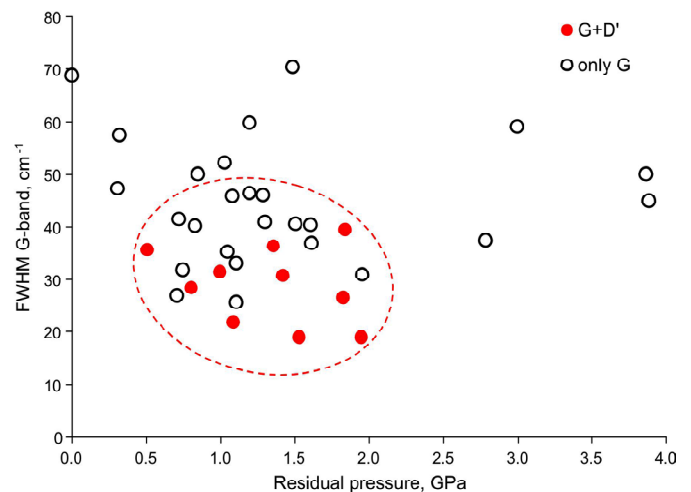
1600  $\text{cm}^{-1}$ . Слабоупорядоченные углеродные вещества, например шунгит, при нормальном давлении имеют положение G-полосы 1592–1604  $\text{cm}^{-1}$ , а у синтетического аналога шунгита стеклоуглерод — 1594  $\text{cm}^{-1}$  [11]. То есть, используя коэффициент 4.7  $\text{cm}^{-1}/\text{ГПа}$  при определении остаточного напряжения по включениям графита, нужно быть уверенным, что включение представляет собой именно графит, для которого определялся этот коэффициент, а не, например, шунгит или стеклоуглерод. Поэтому необходимо учитывать, что если углеродное вещество включения является слабоупорядоченным или дефектным графитом, то сдвиг G-полосы может быть вызван не столько остаточным напряжением, сколько разупорядочением структуры самого включения, так как с ростом разупорядочения увеличивается и сдвиг G-полосы в сторону увеличения относительного волнового числа [10].

Во-вторых, исходя из теоретических предпосылок, предполагается, что остаточное напряжение должно проявляться и в алмазной матрице вокруг включения, которое, в свою очередь, зависит от степени кристалличности углеродного включения.

Согласно полученным данным, реакция алмазной матрицы на включения УВ уральских алмазов различается в зависимости от степени упорядоченности УВ включений. Слабоупорядоченный графит маркируется дополнительной D'-полосой в рамановском спектре [9]. По нашим данным, реакция алмазной решетки на включение выражена в два раза отчетливее в тех случаях, когда D'-полоса выделяется в виде плеча G-полосы в спектрах КР. Для КР-спектров, представляющих УВ только G-полосой, в половине случаев характерно полное отсутствие отклика алмазной решетки на включение. На рис. 6 построена диаграмма корреляции остаточного напряжения включений УВ в уральских алмазах и полуширины G-полосы. Исходя из предположения, что все включения графитовые, был использован коэффициент 4.7  $\text{cm}^{-1}/\text{ГПа}$ . По данному рисунку видно, что разброс значений по остаточным напряжениям, определенным по КР-спектрам с G+D'-полосами, примерно в 2 раза меньше, чем в целом по выборке. Таким образом, с учетом специфики D'-полосы в КР-спектрах нами установлено, что для уральских алмазов диапазон остаточных напряжений составляет 0.5–1.8 ГПа при среднем значении 1.3 ГПа. При этом остаточные напряжения матрицы алмаза как реакция на включения УВ имеют величину  $-0.4 \dots 1$  ГПа. Таким образом, предложенный методический подход показал хорошую сходимость результатов, что позволяет использовать указанные спектроскопические характеристики альтернативно друг другу.

## Выводы

Определение остаточных напряжений включений углеродного вещества в алмазе методом рамановской спектроскопии требует анализа дополнительных факторов и не может применяться в упрощенном виде лишь по сдвигу линий УВ в КР-спектрах. Следует принимать во внимание, что включение УВ может быть представлено минимум тремя разновидностями, имеющими отличительные спектроскопические характеристики: высококристаллическим графитом ( $G = 1582 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{FWHM}_G = 12\text{--}20 \text{ cm}^{-1}$ ), нанокристаллическим графитом ( $G = 1582\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{FWHM}_G = 20\text{--}40 \text{ cm}^{-1}$ ) и аморфным стеклоподобным углеродом ( $G = 1592\text{--}1604 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{FWHM}_G = 40\text{--}70 \text{ cm}^{-1}$ ). Поэтому для корректного определения остаточных напряжений по УВ необходимо: 1) в случае, если УВ представ-



**Рис. 6.** Диаграмма корреляции остаточного напряжения включений УВ в уральских алмазах с полушириной G-полосы. Пустые кружки — в КР-спектрах УВ присутствует только G-полоса, кружки с заливкой — КР-спектр УВ содержит кроме G-полосы также и D'-полосу. Штрихованной линией ограничена область, построенная по включениям, в КР-спектре которых присутствует D'-полоса.

**Fig. 6.** Diagram of the correlation of the residual pressure of carbon substance inclusions in Ural diamonds with FWHM of the G-band. Empty circles — there are only G-bands in the Raman spectra of the carbon substance, circles with filling — the Raman spectrum of the carbon substance contains, in addition to the G-band, also the D'-band. The dashed line is a bounded region built from inclusions, in the Raman spectrum of which there is a D'-band

лено высококристаллическим графитом, нужно использовать коэффициент сдвига G-полосы 4.7  $\text{cm}^{-1}/\text{ГПа}$ ; 2) если УВ представлено нанокристаллическим графитом, то следует рассматривать спектры только с D'-полосой и затем к этим спектрам применять коэффициент 4.7  $\text{cm}^{-1}/\text{ГПа}$ ; 3) в остальных случаях, в том числе если УВ представлено стеклоподобным углеродом, коэффициент сдвига G-полосы для высококристаллического графита применять нельзя, здесь может быть использовано только остаточное напряжение, определенное по сдвигу линии алмазной матрицы. Оценка остаточных напряжений только по положению G-полосы УВ, без учета степени его кристалличности, приводит к искажению результатов с завышением величины остаточного давления в 1.5–2 раза.

Комплексный анализ влияния особенностей КР-спектров УВ вместе с совершенствованием методики эксперимента в перспективе дает возможность сделать инструмент углеродных включений более функциональным и точным для определения остаточных напряжений.

*Авторы выражают большую признательность Л. И. Лукьяновой за любезно предоставленные образцы для исследований.*

*Работа выполнена в рамках темы НИР ГР № АААА-А17-117121270036-7.*

## Литература

1. Мальков Б. А., Асхабов А. М. Кристаллические включения с октаэдрической огранкой (отрицательные кристаллы) — свидетели ксеногенности алмазов в кимберлитах // Доклады АН СССР. 1978. Т. 238. № 3. С. 695–697.



2. Хохряков А.Ф., Нечаев Д.В. Исследование включений метастабильного графита в кристаллах алмаза // Кристаллогенезис и минералогия: Материалы II Международной конференции, Санкт-Петербург, 1—5 октября 2007 г. СПб., 2007. С. 134—136.
3. Хохряков А. Ф., Нечаев Д. В. Типоморфные особенности включений графита в алмазе: экспериментальные данные // Геология и геофизика. 2015. Т. 56. № 1—2. С. 300—307.
4. Шумилова Т. Г., Исаенко С. И., Шеманина Е. И., Лукьянова Л. И. Оптическая анизотропия и микровключения минералов в алмазе трубки Мир // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар 2010. № 4. С. 5—8.
5. Akahama Y., Kawamura H. Diamond anvil Raman gauge in multimegabar pressure range // High Pressure Research. 27. P. 473—482. 2007. doi:10.1080/08957950701659544.
6. Barron L. M., Barron B. J., Mernagh T. P., Birch W. D. Ultrahigh pressure macro diamonds from Copeton (New South Wales, Australia), based on Raman spectroscopy of inclusions // Ore Geology Reviews. V. 34. N. 1/2. P. 76—86. 2008.
7. Beysac O., Goffé, B., Petit, J.P., Froigneux, E., Moreau, M. and Rouzaud, J.N. On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials using Raman spectroscopy. Spectrochimica Acta A. 59. 2267—2276. 2003.
8. Boppart H., J. van Straaten, Isaac F. Silvera. Raman spectra of diamond at high pressures // Phys. Rev. B. V. 2. Issue 2. P. 1423—1425. 1985. doi:10.1103/PhysRevB.32.1423.
9. Ferrari A. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron—phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. Solid State Communications 143. P. 47—57. 2007.
10. Ferrari A.C. and Robertson J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 362 (1824). P. 2477—2512. 2004.
11. Golubev Ye. A., Isaenko S. I., Prikhodko A. S., Borgardt N. I., Suvorova E. I. Raman spectroscopic study of natural nanostructured carbon materials: shungite vs. anthraxolite // European Journal of Mineralogy. V. 28 N. 3. P. 545—554. 2016.
12. Glinnemann, J., Kusaka, K., and Harris, J.W. Oriented graphite single-crystal inclusions in diamond. Zeitschrift für Kristallographie. 218. P. 733—739. 2003.
13. Hanfland M., Beister H. and Syassen K. Graphite under pressure: Equation of state and first-order Raman modes. Phys. Rev. B. V. 39. Issue 17. P. 12598—12603. 1989. doi:10.1103/PhysRevB.39.12598.
14. Israeli E. S., Harris J. W., Navon O. // Raman barometry of diamond formation, Earth and Planetary Science Letters. V. 173. Issue 3. P. 351—360. 1999. doi:10.1016/S0012-821X(99)00235-6.
15. Klepe A. K., Jephcoat A. P. High-pressure Raman spectroscopic studies of FeS<sub>2</sub> pyrite // Mineralogical Magazine. V. 68 (3). P. 433—441. 2004.
16. Korsakov A. V. et al. Diamond—Graphite Relationships in Ultrahigh-pressure Metamorphic Rocks from the Kokchetav Massif, Northern Kazakhstan // Journal of Petrology. V. 51. No. 3. P. 763—783. 2010. doi: 10.1093/petrology/egq001.
17. Korsakov A. V., Toporski J., Dieing T., Yang J., and Zelenovskiy P. S. Internal diamond morphology: Raman imaging of metamorphic diamonds. J. Raman Spectrosc., 46: 880—888. 2015. doi:10.1002/jrs.4738.
18. Mernagh T. P. Liu L. G. Pressure dependence of Raman spectra from the garnet end-members pyrope, grossularite and almandite // Journal of Raman spectroscopy. V. 21. P. 305—309. 1990.
19. Nasdala L., Hofmeister W., Harris J. W., Glinneman J. Growth zoning and strain patterns inside diamond crystals as revealed by Raman maps // American Mineralogist, Vol. 90. P. 745—748. 2005.
20. Navon O. High internal pressures in diamond fluid inclusions determined by infrared absorption // Nature. V. 353. P. 746—748. 1991.
21. Shim S. H., Duffy T. S. Raman spectroscopy of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to 62 GPa // American Mineralogist. V. 87. P. 318—326. 2002.
22. Sobolev N.V., Fursenko B.A., Goryainov S.V., Shu J.F., Hemley R.J., Mao H.K., Boyd F.R. Fossilized high pressure from the Earth's deep interior: the coesite-in-diamond barometer // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. V. 97. P. 11875—11879. 2000.
23. Tan P. H., Dimovski S., Gogotsi Y. Raman scattering of non-planar graphite: arched edges, polyhedral crystals, arched edges, polyhedral crystals. Phil Trans R Soc Lond A 362. 2289—2310. 2004.
24. Tan P. H., Deng Y. M. and Zhao Q. Temperature-dependent Raman spectra and anomalous Raman phenomenon of highly oriented pyrolytic graphite // Phys. Rev. B58. 5435—5439. 1998.
25. Zouboulis E. S., Grimsditch M. Raman scattering in diamond up to 1900 K. Phys. Rev. B. 43. 12490. 1991.

## References

1. Malkov B. A., Askhabov A. M. *Kristallicheskiye vklyucheniya v oktaedricheskoy ogrankoy (otritsatel'nyye kristally) - svideteli ksenogenostialmazov v kimberlitakh* (Crystalline inclusions with octahedral (negative crystals) - witnesses xenogeneic diamonds in kimberlites). Reports of the USSR Academy of Sciences, 1978, V. 238, No. 3, pp. 695—697.
2. Khokhryakov A.F., Nechayev D.V. *Issledovaniye vklyucheniya metastabilnogo grafita v kristallakh almaza* (Investigation of inclusions of metastable graphite in diamond crystals). Crystallogenes and Mineralogy: Proceedings of the II International Conference, St. Petersburg, October 1—5, 2007, 2007.
3. Khokhryakov A. F., Nechayev D. V. *Tipomorfnyye osobennosti vklyucheniya grafita v almaze: eksperimentalnyye dannyye* (Typomorphic features of graphite inclusions in diamond: experimental data). Geology and geophysics. 2015, V. 56, No. 1—2, pp. 300—307.
4. Shumilova T. G., Isaenko S. I., Shemanina Ye. I., Luk'yanova L. I. *Opticheskaya anizotropiya i mikrovklyucheniya mineralov v almaze trubki Mir* (Optical anisotropy microinclusions and minerals in diamond tube). Vestnik of Institute of Geology of the Komi SC UB RAS, No. 4, Syktvykar, 2010, pp. 5—8.
5. Akahama Y., Kawamura H. Diamond anvil Raman gauge in multimegabar pressure range. High Pressure Research, 2007, 27, pp. 473—482. doi:10.1080/0857950701659544.
6. Barron L. M., Barron B. J., Mernagh T. P., Birch W. D. Ultrahigh pressure macro diamonds from Copeton (New South Wales, Australia), based on Raman spectroscopy of inclusions. Ore Geology Reviews, 2008, V. 34, No. 1/2, pp. 76—86.
7. Beysac O., Goffé, B., Petit, J.P., Froigneux, E., Moreau, M. and Rouzaud, J.N. On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials using Raman spectroscopy. Spectrochimica Acta A., 2003, 59, pp. 2267—2276.



8. Boppart H., J. van Straaten, Isaac F. Silvera. Raman spectra of diamond at high pressures. *Phys. Rev. B.*, 1985, V. 2, Issue 2, pp. 1423–1425. doi:10.1103/PhysRevB.32.1423.
9. Ferrari A. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, 2007, 143, pp. 47–57.
10. Ferrari A.C. and Robertson J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2004, 362 (1824), pp. 2477–2512.
11. Golubev Ye. A., Isaenko S. I., Prikhodko A. S., Borgardt N. I., Suvorova E. I. Raman spectroscopic study of natural nanostructured carbon materials: shungite vs. anthraxolite. *European Journal of Mineralogy*, 2016, V. 28, No. 3, pp. 545–554.
12. Glinnemann, J., Kusaka, K., and Harris, J.W. Oriented graphite single-crystal inclusions in diamond. *Zeitschrift für Kristallographie*, 2003, 218, pp. 733–739.
13. Hanfland M., Beister H. and Syassen K. Graphite under pressure: Equation of state and first-order Raman modes. *Phys. Rev. B.*, 1989, V. 39, Issue 17, pp. 12598–12603. doi:10.1103/Phys. Rev. B. 39. 12598.
14. Izraeli E. S., Harris J. W., Navon O. Raman barometry of diamond formation, *Earth and Planetary Science Letters*, 1999, V. 173, Issue 3, pp. 351–360. doi:10.1016/S0012-821X(99)00235-6.
15. Kleppe A. K., Jephcoat A. P. High-pressure Raman spectroscopic studies of FeS<sub>2</sub> pyrite // *Mineralogical Magazine*, 2004, V. 68 (3), pp. 433–441.
16. Korsakov A. V. et al. Diamond–Graphite Relationships in Ultrahigh-pressure Metamorphic Rocks from the Kokchetav Massif, Northern Kazakhstan. *Journal of Petrology*, 2010, V. 51, No. 3, pp. 763–783. doi: 10.1093/petrology/egq001.
17. Korsakov A. V., Toporski J., Dieing T., Yang J., and Zelenovskiy P. S. Internal diamond morphology: Raman imaging of metamorphic diamonds. *J. Raman Spectrosc.*, 2015, 46: 880–888. doi:10.1002/jrs.4738.
18. Mernagh T. P. Liu L. G. Pressure dependence of Raman spectra from the garnet end-members pyrope, grossularite and almandite. *Journal of Raman spectroscopy*, 1990, V. 21, pp. 305–309.
19. Nasdala L., Hofmeister W., Harris J. W., Glinneman J. Growth zoning and strain patterns inside diamond crystals as revealed by Raman maps. *American Mineralogist*, 2005, V. 90, pp. 745–748.
20. Navon O. High internal pressures in diamond fluid inclusions determined by infrared absorption. *Nature*, 1991, V. 353, pp. 746–748.
21. Shim S. H., Duffy T. S. Raman spectroscopy of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to 62 GPa. *American Mineralogist*, 2002, V. 87, pp. 318–326.
22. Sobolev N.V., Fursenko B.A., Goryainov S.V., Shu J.F., Hemley R.J., Mao H.K., Boyd F.R. Fossilized high pressure from the Earth's deep interior: the coesite-in-diamond barometer. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2000, V. 97, pp. 11875–11879.
23. Tan P. H., Dimovski S., Gogotsi Y. Raman scattering of non-planar graphite: arched edges, polyhedral crystals, arched edges, polyhedral crystals. *Phil Trans R Soc Lond*, 2004, A 362, pp. 2289–2310.
24. Tan P. H., Deng Y. M. and Zhao Q. Temperature-dependent Raman spectra and anomalous Raman phenomenon of highly oriented pyrolytic graphite. *Phys. Rev.* 1998, B. 58, pp. 5435–5439.
25. Zouboulis E. S., Grimsditch M. Raman scattering in diamond up to 1900 K. *Phys. Rev. B.* 43. 1991, 12490.



УДК 620.193.8

DOI: 10.19110/2221-1381-2018-10-56-61

## ОБРАЗОВАНИЕ ZN-СОДЕРЖАЩИХ ФАЗ В РЕЗУЛЬТАТЕ МИКРОБИАЛЬНО ОБУСЛОВЛЕННОЙ КОРРОЗИИ

Ю. С. Симакова<sup>1</sup>, Л. В. Леонова<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *yulia5-07@mail.ru*<sup>2</sup>Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург; *lleonova@yandex.ru*

В работе представлены результаты изучения техногенных минералов — сульфидов и силиката цинка, образовавшихся в виде осадка в трубе и кране батареи системы центрального отопления. Для характеристики объектов был использован комплекс физических методов (рентгенофлуоресцентный, энергодисперсионный и рентгенодифрактометрический, метод сканирующей электронной микроскопии). Результаты исследований продемонстрировали, что в системе городского центрального отопления могут возникать условия, благоприятные для существования бактерий и развития микробиологически индуцированной коррозии. Показано, что кроме кристаллов таблитчатого габитуса разных генераций соединения цинка представлены шаровидными агрегатами и биоморфозами по чехлам бактерий, по-видимому являвшимися активаторами коррозии деталей, содержащих цинк, и осаждавшими его в процессе жизнедеятельности в виде сфалерита, вюртцита и гемиморфита.

**Ключевые слова:** сферические агрегаты ZnS, городская система центрального отопления, микробиально обусловленная коррозия.

## FORMATION OF ZN-CONTAINING PHASES AS A RESULT OF MICROBIAL CONDITIONED CORROSION

Y. S. Simakova<sup>1</sup>, L. V. Leonova<sup>2</sup>

Institute of Geology, Komi Science Center, Urals Branch of RAS, Syktyvkar

Institute of Geology and Geochemistry, Urals Branch of RAS, Yekaterinburg

The results of this investigation of technogenic minerals — Zn sulfides and silicates formed as precipitate at the fittings of hydronic heating system — are presented. The morphology, mineralogy and surface chemistry of the matter were studied by X-ray diffraction, X-ray fluorescence spectroscopy, scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray. The results of this investigation provide clear evidence that hydronic heating systems have been found to support a breeding ground for bacteria associated with microbiologically influenced corrosion (MIC). In the precipitate Zn minerals are presented by tabular crystals of several generations, spheres, spherical aggregates and biomorphs on the bacterial cells that probably activated fitting corrosion and promoted Zn precipitation as sphalerite, wurtzite and hemimorphite.

**Keywords:** ZnS spherical aggregates, city hydronic heating system, microbiologically influenced corrosion.

### Введение

Образование сульфидов металлов (особенно наноразмерных) представляет большой интерес как с точки зрения процессов минералообразования, изучения геохимических циклов элементов в природе, биоминерализации, формирования месторождений полезных ископаемых, так и с точки зрения производства полупроводников и микробиологически обусловленной коррозии [1, 4, 5, 9, 10, 14]. Популярность этих объектов вызвана их широким распространением как в природных, так и антропогенных системах. Кроме того, обнаружены микрочастицы сульфидов металлов в промышленных и бытовых сточных водах и отстойниках, что позволило предположить, что сульфидизация является основным процессом осаждения для металлов, растворенных в инженерных системах [8]. Нередки случаи микробиологически индуцированной коррозии латунных деталей в отопительных системах [4]. Причем в этом случае ионы меди не подавляют развитие микроорганизмов в системе, хотя традиционно считается, что Cu, Zn, Pb и их соединения являются биоцидами [1]. Микробиологически обусловленная коррозия металлов может быть вызвана: 1) метаболическими реакциями,

поглощающими кислород; 2) контролем массовой транспортировки продуктов и реагентов коррозии; 3) производством корродирующих веществ; 4) производством дополнительных реагентов [6]. Считается, что нежелательное (корродирующее) воздействие на сплавы меди и цинка производится продуктами метаболизма некоторых микроорганизмов, такими как CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, органическими и неорганическими кислотами, соединениями серы [2].

Сплавы на основе цинка широко применяются при производстве различных изделий бытового и промышленного назначения, их устойчивость к коррозии имеет большое значение. Воздействие микроорганизмов способно вызывать биокоррозию металлов и изменять физические и химические условия окружающей среды (рН, концентрацию ионов и т. п.), способствуя разрушению сплавов [11].

### Объект и методы исследования

Объектом наших исследований стал осадок в батареях и трубах городского центрального отопления. В конце отопительного сезона из батареи центрального отопления в жилом доме Сыктывкара выбило кран, находящийся в торце батареи (рис. 1). При ближайшем рассмотрении ока-



Рис. 1. Кран батареи центрального отопления и следы коррозии на нем

Fig. 1. Corrosion areas on a section of a brass fitting

залось, что соединения подверглись коррозии, а в кране и трубе отложился осадок в виде порошка кремового цвета. Кран зарубежного производства, эксплуатировался около 10 лет.

Был проведен анализ осадка и металла крана комплексом методов: рентгенофлуоресцентным анализом (РФА) на волновом спектрометре Shimadzu XRF-1800 (аналитик С.Т. Неверов, ИГ Коми НЦ УрО РАН), фазовый состав образцов определялся методом рентгенодифрактометрического анализа образцов (дифрактометр Shimadzu XRD-6000). Морфология поверхности новообразований и элементный состав частиц изучался с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (JSM-6390LV JEOL, углеродное напыление) и энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) (Inca Energy 450).

## Результаты и обсуждение

Сплав, из которого изготовлен кран, корродирован и загрязнен налетом, что вносит некоторую неточность в определение. Тем не менее очевидно, что кран состоит из сплава цинка и меди, причем в отличие от латуни содержание цинка в нём существенно преобладает. По данным РФА, содержание Zn — 54.26 %, Cu — 21.90 %. Кроме этих элементов в качестве добавок присутствуют также никель и хром, входящие в покрытие крана (Ni — 6.99 %, Cr — 1.17 %), а также S — 3.87, Si — 3.40, Al — 3.12, Ca — 1.42, K — 1.79 и Fe<sub>общ</sub> — 0.60 %. Химический состав осадка по результатам РФА следующий (%): ZnO — 61.97, SO<sub>3</sub> — 18.75, SiO<sub>2</sub> — 7.61, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 6.31, Fe<sub>2</sub>O<sub>3общ</sub> — 0.61, MgO — 3.05, CaO — 0.68, K<sub>2</sub>O — 0.07, CuO — 0.87, NiO — 0.03.

Фазовый состав осадка, по данным рентгенофазового анализа, представлен двумя модификациями ZnS — вюрцитом (гексагональная модификация) и сфалеритом (кубическая модификация) — с небольшой добавкой гемиморфита Zn<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>2</sub> (рис. 2). Аналогичные данные получены и другими исследователями [3, 13, 14] при синтезе ZnS в присутствии органических веществ. Считается, что вюрцит — это более высокотемпературная модификация, устойчивая при  $t > 1000$  °С, однако присутствие органического вещества делает структуру вюрцита стабильной и при более низких температурах. Эксперименты [16] показали, что стабильность модификаций ZnS зависит от размеров кристаллитов и сорбции ими воды. Рефлексы минералов на дифрактограммах уширены и малоинтенсивны, что обусловлено различными размерами их микрокристаллитов.

При изучении осадка методом фотолюминесценции наблюдалось голубое свечение образца, характерное для органических компонентов.

Методом СЭМ были получены снимки поверхности осадка, на которых видны крупные таблитчатые удлинен-

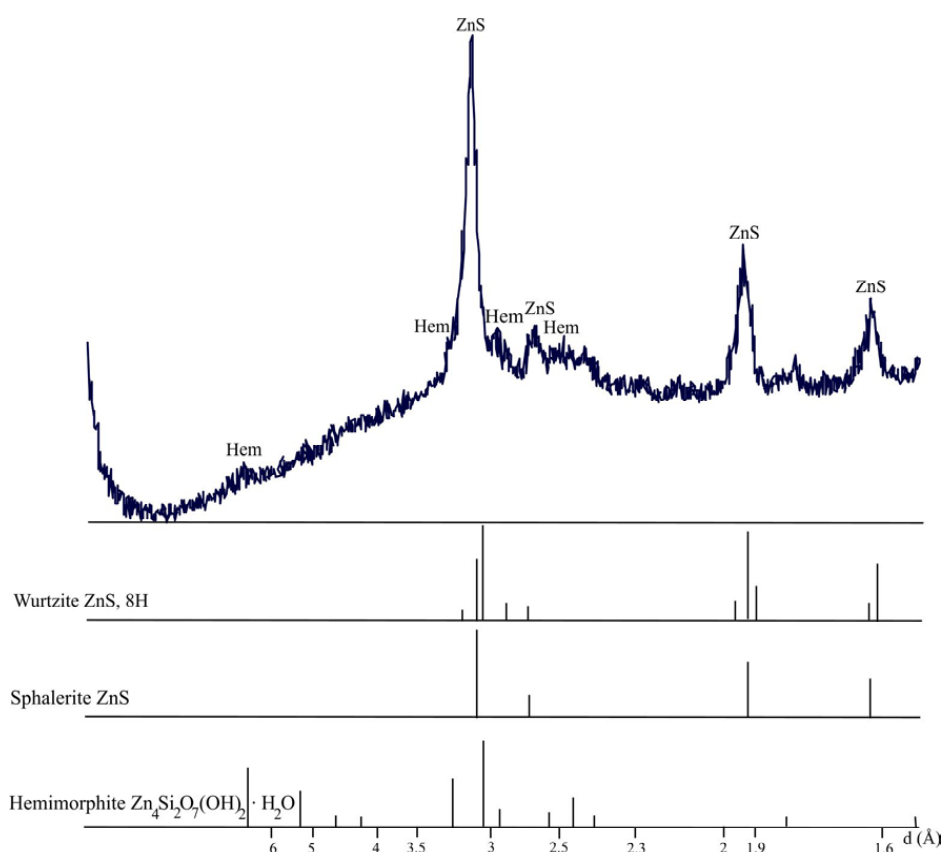
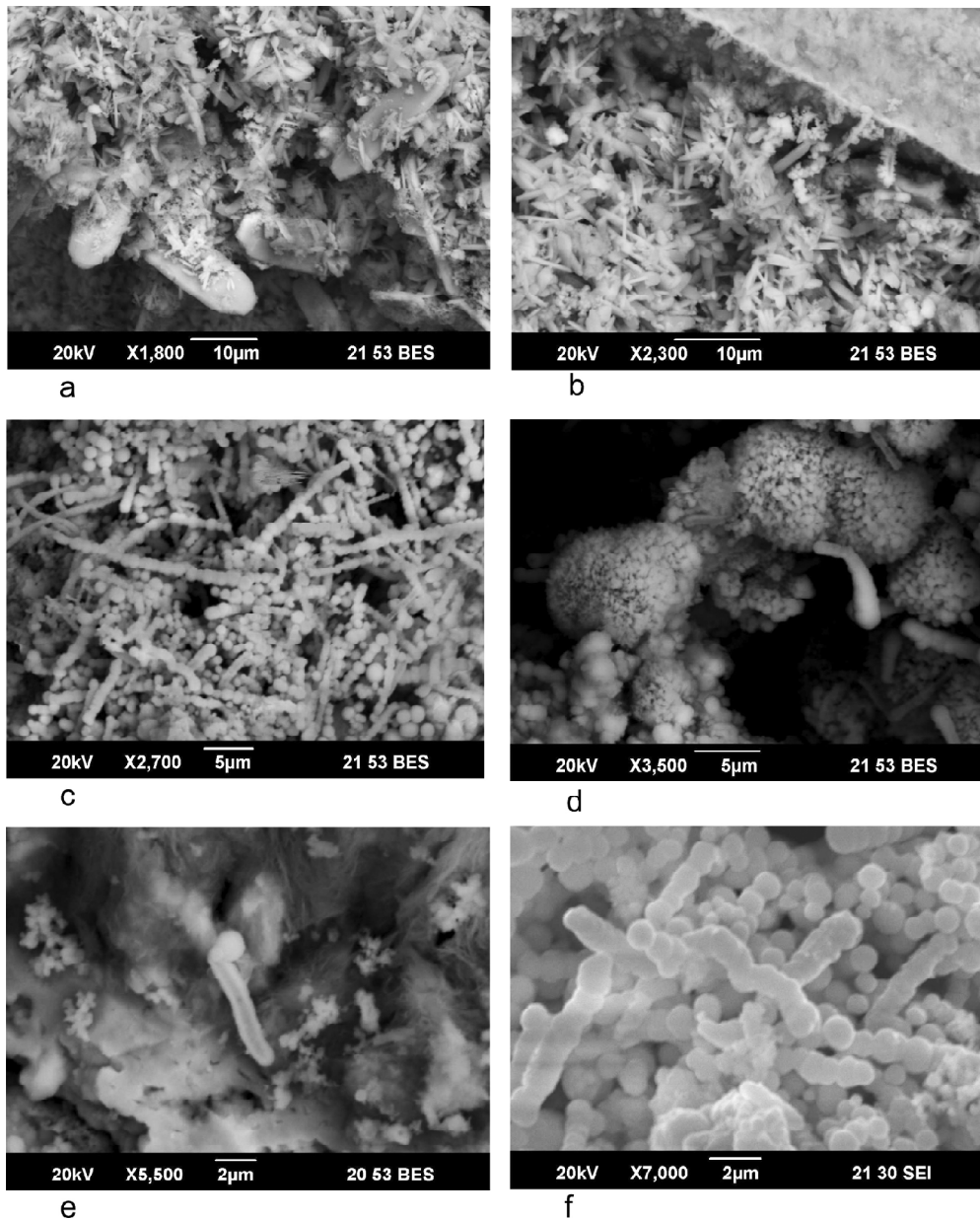


Рис. 2. Дифрактограмма порошка, образовавшегося в кране. Hem — гемиморфит

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of a precipitate from a brass fitting. Hem — hemimorphite



**Рис. 3.** Микрофотографии новообразований: а — таблитчатые кристаллы гемиморфита и мелкие кристаллы сульфидов цинка; б — кристаллы сульфидов цинка нескольких генераций; в — цепочки сферических образований сульфидов цинка; д — сферические агрегаты сульфидов цинка и минерализованные чехлы бактерий; е — слабофоссилизированные (на фото — полупрозрачные) чехлы бактерий; ф — цепочки сферических образований сульфидов цинка

**Fig. 3.** Scanning electron microscopy images of: a — typical area of the precipitate with tabular hemimorphite crystals and small crystals of ZnS; b — several generations of ZnS crystals; c — chains of ZnS spheres; d — spherical aggregates of ZnS and mineralized bacterial covers; e — poor-fossilized bacterial covers (at the image - semi-transparent objects); f — chains of ZnS spheres

ные кристаллы гемиморфита размером 15–30 мкм, мелкие многочисленные кристаллы сульфидов цинка размером 2–5 мкм и отложившиеся позже на их поверхности кристаллы сходной формы более поздней генерации (рис. 3, а, б). Кроме кристаллов наблюдались также сферические агрегаты (диаметром около 10 мкм), причём на спектрах ЭДС этих новообразований (рис. 4, б, спектр 33) сигналы Si ниже, а S — выше, чем на спектрах ЭДС таблитчатых кристаллов (рис. 3, а), что свидетельствует о присутствии различных минералов цинка. Более крупные таблитчатые кристаллы являются гемиморфитом, а мелкие пластинчатые кристаллы и сферические агрегаты представлены сульфидами Zn (рис. 4, а, спектры 15 и 23 соответственно).

С шаровидными агрегатами часто ассоциируют скопления образований, представляющих собой цепочки из мелких глобул (рис. 3, в, ф), по элементному составу идентичные шаровидным агрегатам (рис. 4, б, спектр 37). При детальном изучении было установлено, что по морфологии и размерам они представляют собой биоморфозы по чехлам элементоспецифических бактерий. На СЭМ-изображениях (рис. 3, д, е) они выглядят как полупрозрачные слабофоссилизированные цилиндры. Различная длина нитей указывает на то, что это бактерии, способные образовывать цепочки. Вероятно, они формировали общий слизистый чехол, в состав которого входили полисахариды. При отмирании этих организмов происходила минерали-

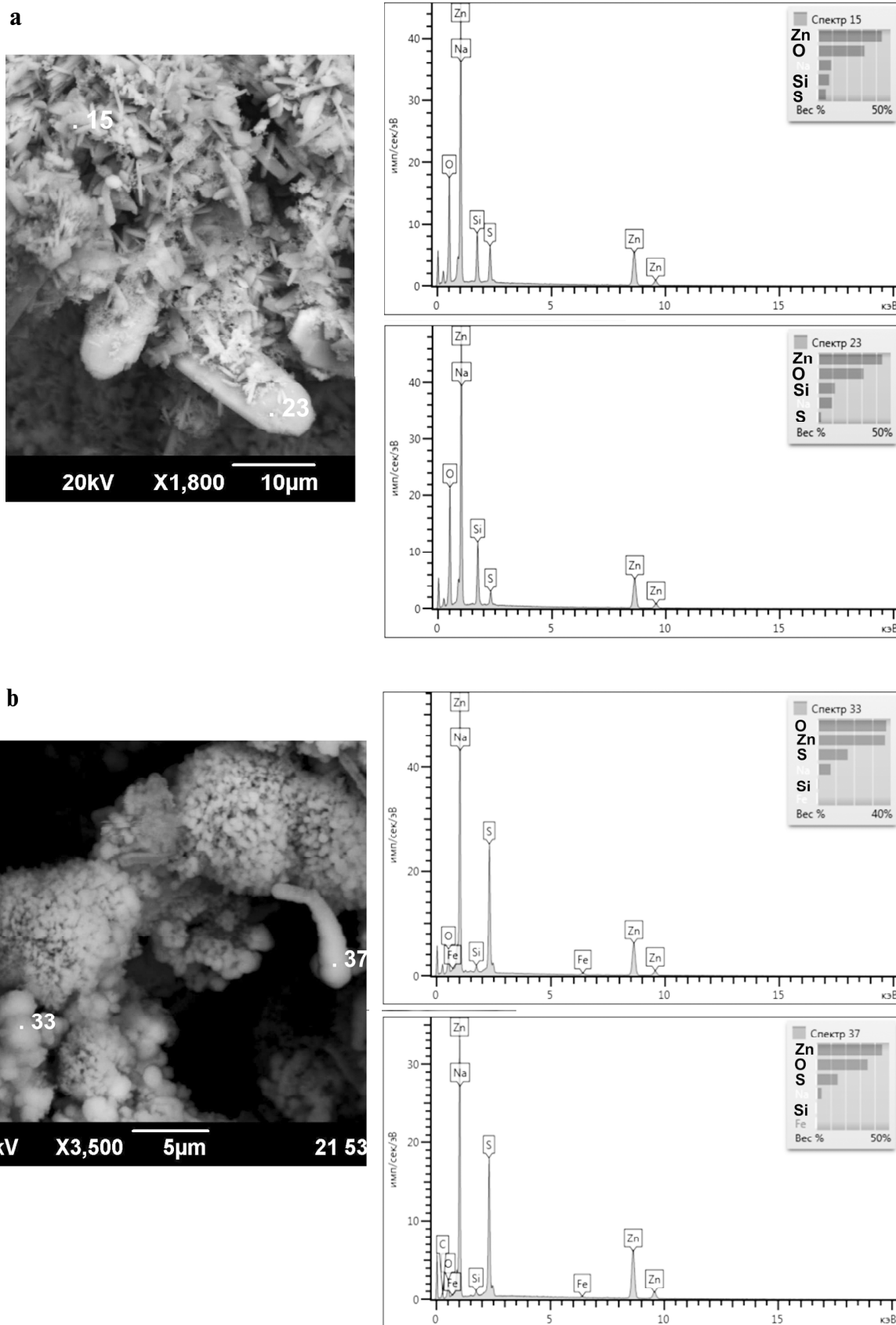


Рис. 4. СЭМ-изображения: а — новообразованного осадка, б — шаровидных агрегатов. В правой части — спектры ЭДС в обозначенных точках (а — в точках 15 и 23, б — в точках 33 и 37 соответственно)

Fig. 4. SEM-images of: а — newly formed precipitate, б — spherical aggregates. At insets — EDS elemental spectra showing the chemical composition of points (а — 15 and 23, б — 33 and 37 correspondingly)



зация чехла. Причём выпуклость боковых поверхностей клеток акцентировалась благодаря минерализации чехла. Таким образом, создаётся впечатление «нанизанных на нить бусин» (рис. 3, f). Присутствие как кристаллографических форм соединений Zn, так и сферических агрегатов сульфида цинка свидетельствует о разных путях образования этих фаз: биогенном и абиогенном. Мы склонны полагать, что материалом для кристаллов и сфероидов послужили биогенные наночастицы соединений Zn.

Глобулы сульфида цинка, которые мы наблюдали в наших образцах, неоднократно описаны также в работах других исследователей [7, 12, 15 и др.], отмечающих, что такие формы обособлений характерны для ZnS, образовавшегося при непосредственном участии микроорганизмов. В работе Лабренца [5] показано, что подобные сферические образования ZnS, сформировавшиеся в биопленках около Pb-Zn-месторождения, могли образоваться при помощи сульфатредуцирующих бактерий семейства *Desulfobacteriaceae* в широком температурном интервале. Исследования [10] доказали, что биосульфатредукция способствует агрегации и осаждению биогенных сульфидов, а присутствие биопленок препятствует мобильности наночастиц ZnS. Показано также, что сферические агрегаты ZnS образуются вокруг и внутри микробальных клеток, когда при распаде клеток цистеинсодержащие пептиды связываются с ионами цинка.

Что касается гемиморфита, то, согласно исследованиям [9], биогенный гемиморфит в природных и искусственных условиях может перекристаллизовываться, образуя таблитчатые кристаллы, аналогичные тем, что мы наблюдали в нашем образце (рис. 4, а). Диффузность рефлексов гемиморфита на дифрактограмме, отражающая низкую степень кристалличности минерала, может служить свидетельством его первичной биогенной природы. Вероятно, гемиморфит образовался в системе изначально в условиях низких содержаний серы и при повышенной температуре раствора.

Таким образом, изучение нашего образца позволяет сделать вывод о том, что в системе центрального отопления может происходить новообразование соединений Zn — сульфидов и силикатов. Появление этих фаз обусловлено микробальной деятельностью, результатом которой является биокоррозия элементов отопительной системы, приводящая к их разрушению.

## Выводы

На основании вышеизложенного можно сделать следующие выводы:

1. Металлические детали в бытовых отопительных системах могут подвергаться микробиологически обусловленной коррозии, особенно в условиях повышенных температур.

2. Сплавы, содержащие цинк, разрушаются с образованием сульфидов, силикатов и других соединений Zn, характеризующихся низкой степенью кристалличности фаз. При этом медь, содержащаяся в сплаве, не является ингибитором жизнедеятельности присутствующих в системе отопления микроорганизмов и не препятствует микробиологически индуцированной коррозии деталей.

3. Образование соединений цинка может происходить как биогенным, так и абиогенным путем. Вероятно, материалом для кристаллов и сфероидов послужили биогенные наночастицы соединений Zn. Морфология частиц сульфида Zn позволила предположить, что

они являются биоморфозами по чехлам элементоспецифических бактерий.

*Работа выполнена при частичной поддержке Программы фундаментальных научных исследований УрО РАН № 18-5-5-44.*

## Литература

1. *Коррозия* строительных материалов: Монография / В. Н. Вернигорова, Е. В. Королёв, А. И. Еремкин, Ю. А. Соколова. М.: Палеотип, 2007. 176 с.
2. *Borenstein S. W.* Microbiologically Influenced Corrosion Handbook. A volume in Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, 1994, 304 p.
3. *Castillo et al.* Biologically-induced precipitation of sphalerite—wurtzite nanoparticles by sulfate-reducing bacteria: Implications for acid mine drainage treatment // *Science of the Total Environment*. 2012. V.423, pp. 176—184.
4. *Clark R. A., Clark D. R.* Microbiologically Influenced Corrosion in Hydronic Heating Systems // *Journal of Failure Analysis and Prevention*, 2004, V. 4, pp 38—42.
5. *Labrenz, M. & Banfield.* Sulfate-reducing bacteria-dominated biofilms that precipitate ZnS in a subsurface Circumneutral-pH Mine Drainage System // *J. Microb. Ecol.*, 2004, V. 47, pp. 205—217.
6. *Lewandowski Z., Beyenal H.* Mechanisms of Microbially Influenced Corrosion. In: Springer Series on Biofilms. Springer, Berlin, Heidelberg. 2008, pp. 1—30.
7. *Liu et al.* Synthesis of ZnS nanoparticles via hydrothermal process assisted by microemulsion technique // *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, V. 486, Issues 1—2, L40—L43.
8. *Lombi E., Donner E., Tavakkoli E., Turney T. W., Naidu R., Miller B. W., Scheckel K. G.* Fate of zinc oxide nanoparticles during anaerobic digestion of wastewater and post-treatment processing of sewage sludge // *Environ. Sci. Technol.*, 2012, V. 46 (16), pp. 9089—9096.
9. *Medas D., Podda F., Meneghini C., De Giudici G.* Stability of biological and inorganic hemimorphite: Implications for hemimorphite precipitation in non-sulfide Zn deposits // *Ore Geology Reviews*, 2017, V. 89, pp. 808—821.
10. *Moreau J. W., Webb R. I., Banfield J. F.* Ultrastructure, aggregation-state, and crystal growth of biogenic nanocrystalline sphalerite and wurtzite // *American Mineralogist*, 2004. V. 89, pp. 950—960.
11. *Nalan Oya San, Hasan Nazir, Gönül Dönmez.* The effect of *Aeromonas eucrenophila* on microbiologically induced corrosion of nickel zinc alloy // *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2013. V. 80, pp. 34—40.
12. *Remoundaki E. et al.* Characterization, morphology and composition of biofilm and precipitates from a sulphate-reducing fixed-bed reactor // *Journal of Hazardous Materials* 2008. V.153, pp. 514—524.
13. *Wu. X., Li K., Wang H.* Facile synthesis of ZnS nanostructured spheres and their photocatalytic properties // *Journal of Alloys and Compounds* 487, 2009, pp. 537—544.
14. *Xu J. et al.* Highly-defective nanocrystals of ZnS formed via dissimilatory bacterial sulfate reduction: A comparative study with their abiogenic analogues // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016. V.180, pp. 1—14.
15. *Yoon S. et al.* Natural zinc enrichment in peatlands: Biogeochemistry of ZnS formation // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012. V.84, pp. 165—176.



16. Zhang H., Huang F., Gilbert B. and Banfield J. F. Molecular dynamics simulations, thermodynamic analysis, and experimental study of phase stability of zinc sulfide nanoparticles. // *J. Phys. Chem.* 2000. B 107, 13051–13060.

## References

1. Korroziya stroitelnyh materialov (Corrosion of building materials). Monograph. V. N. Vernigorova, E.V. Korolev, A. I. Eremkin, Yu. A. Sokolova. Moscow: Paleotip, 2007, 176 p.

2. Borenstein S. W. Microbiologically Influenced Corrosion Handbook. A volume in Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, 1994, 304 p.

3. Castillo et al. Biologically-induced precipitation of sphalerite–wurtzite nanoparticles by sulfate-reducing bacteria: Implications for acid mine drainage treatment. *Science of the Total Environment*, 2012, V.423, pp. 176–184.

4. Clark R. A., Clark D. R. Microbiologically Influenced Corrosion in Hydronic Heating Systems. *Journal of Failure Analysis and Prevention*, 2004, V. 4, pp 38–42.

5. Labrenz, M. & Banfield. Sulfate-reducing bacteria-dominated biofilms that precipitate ZnS in a subsurface Circumneutral-pH Mine Drainage System. *J. Microb. Ecol.*, 2004, V. 47, pp. 205–217.

6. Lewandowski Z., Beyenal H. Mechanisms of Microbially Influenced Corrosion. In: Springer Series on Biofilms. Springer, Berlin, Heidelberg. 2008, pp. 1–30.

7. Liu et al, Synthesis of ZnS nanoparticles via hydrothermal process assisted by microemulsion technique. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, V. 486, Issues 1–2, L40–L43.

8. Lombi E., Donner E., Tavakkoli E., Turney T. W., Naidu R., Miller B. W., Scheckel K. G. Fate of zinc oxide nanoparticles during anaerobic digestion of wastewater and post-

treatment processing of sewage sludge. *Environ. Sci. Technol.*, 2012, V. 46 (16), pp. 9089–9096.

9. Medas D., Podda F., Meneghini C., De Giudici G., Stability of biological and inorganic hemimorphite: Implications for hemimorphite precipitation in non-sulfide Zn deposits. *Ore Geology Reviews*, 2017, V. 89, pp. 808–821.

10. Moreau J. W, Webb R. I., Banfield J. F. Ultrastructure, aggregation-state, and crystal growth of biogenic nanocrystalline sphalerite and wurtzite. *American Mineralogist*, 2004, V. 89, pp. 950–960.

11. Nalan Oya San, Hasan Nazir, Gönül Dönmez The effect of *Aeromonas eucrenophila* on microbiologically induced corrosion of nickel zinc alloy. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2013, V. 80, pp. 34–40.

12. Remoundaki E. et al. Characterization, morphology and composition of biofilm and precipitates from a sulphate-reducing fixed-bed reactor. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, V. 153, pp. 514–524.

13. Wu.X., Li K., Wang H. Facile synthesis of ZnS nanostructured spheres and their photocatalytic properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 487, 2009, pp. 537–544.

14. Xu J. et al. Highly-defective nanocrystals of ZnS formed via dissimilatory bacterial sulfate reduction: A comparative study with their abiogenic analogues. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, V.180, pp. 1–14.

15. Yoon S. et al. Natural zinc enrichment in peatlands: Biogeochemistry of ZnS formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, V.84, pp 165–176.

16. Zhang H., Huang F., Gilbert B. and Banfield J. F. Molecular dynamics simulations, thermodynamic analysis, and experimental study of phase stability of zinc sulfide nanoparticles. *J. Phys. Chem*, 2000, B 107, 13051–13060.



## НАТАЛЬЯ НИКОЛАЕВНА ТИМОНИНА

К ЮБИЛЕЮ

### NATALYA NIKOLAEVNA TIMONINA

FOR JUBILEE

Natalya Nikolaevna Timonina is a prominent specialist in oil and gas mineralogy, PhD (geology and mineralogy), the head of Laboratory of oil and gas basins of the Institute of geology, Komi SC UB RAS.

Наталья Николаевна Тимонина — крупный специалист в области нефтегазовой геологии, кандидат геолого-минералогических наук, заведующая лабораторией нефтегазоносных бассейнов Института геологии Коми НЦ УрО РАН.

Наталья Николаевна родилась 5 октября 1958 г. в Свердловске. В 1982 г., после окончания геологического факультета Московского государственного университета, поступила на должность стажера-исследователя в лабораторию геологии природных газов, которая входила в состав Отдела геологии горючих ископаемых Института геологии Коми филиала АН СССР. В то время под руководством таких известных ученых, как В. А. Дедеев, В. П. Якуцени, Л. З. Аминов проводились всесторонние исследования по актуальным проблемам нефтегазоносности Тимано-Печорской провинции. В 1994 г. Н. Н. Тимонина защитила кандидатскую диссертацию на тему «Условия нефтегазонакопления в мезозойских отложениях Тимано-Печорской провинции». В 1995 г. она перешла на работу в министерство промышленности, транспорта и связи Республики Коми, где работала в должности заместителя начальника департамента нефти и газа.

За время работы в Институте геологии и органах государственной власти Н. Н. Тимониной внесен большой вклад в изучение нефтегазоносности Тимано-Печорской провинции, развитие и освоение минерально-сырьевой базы нефти и газа Республики Коми. Проведенные ею исследования способствовали оценке нетрадиционной газоносности недр, перспективам обнаружения газовых гидратов в северных и арктических районах. Большое внимание Н. Н. Тимонина уделяет изучению условий формирования, закономерностям распространения и особенностям строения терригенных коллекторов, что способствует повышению достоверности подсчета запасов углеводородного сырья и позволяет оптимизировать выбор методов воздействия на пласт.

В течение многих лет Н. Н. Тимониной проводилась большая работа, связанная с мониторингом состояния ресурсной базы нефтегазодобывающих предприятий, решением задач ее воспроизводства, рациональным использованием попутного газа, а также с вопросами государственного регулирования инвестиционной деятельности предприятий нефтегазового комплекса. При ее непосредственном участии разработана и реализована система заключения соглашений между нефтегазовыми компаниями и правительством Республики Коми.

Н. Н. Тимонина активно участвовала в работе Межведомственной комиссии по недропользованию, работает в составе Тимано-Печорской нефтегазовой секции Цен-



тральной комиссии по согласованию технических проектов разработки месторождений углеводородного сырья (ЦКР Роснедр по УВС), проводит экспертизу технологических документов на разработку месторождений углеводородов.

Хорошо зная проблемы развития минерально-сырьевой базы и эксплуатации месторождений углеводородного сырья, Н. Н. Тимонина принимала участие в создании программ геологического изучения и воспроизводства сырьевой базы нефтегазодобывающей отрасли в Республике Коми, разработке «Стратегии экономического и социального развития Республики Коми», участвовала в оперативном решении вопросов функционирования нефтегазового комплекса.

В настоящее время Н. Н. Тимонина, выполняя обязанности заведующей лабораторией геологии нефтегазоносных бассейнов, ведет большую научную и научно-организационную работу, является руководителем научно-исследовательских программ Уральского отделения РАН, членом ученого совета Института геологии Коми НЦ УрО РАН, занимается подготовкой кадров, читает лекции для студентов Сыктывкарского лесного института, выступает с докладами на научных и научно-практических конференциях по важнейшим проблемам нефтегазоносности Тимано-Печорской провинции.

Результаты научной и организационно-управленческой деятельности Н. Н. Тимониной отражены во многих опубликованных работах, в том числе монографиях, а также в материалах и решениях органов государственной власти Республики Коми.

Н. Н. Тимонина награждена почетной грамотой Министерства промышленности, транспорта и связи Республики Коми (1999), нагрудным знаком «За заслуги в изучении недр Республики Коми» (2000); почетной грамотой Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Коми (2002), почетной грамотой Министерства промышленности и энергетики Республики Коми (2008), почетной грамотой Республики Коми (2009), почетной грамотой Министерства природных ресурсов и



экологии Российской Федерации (2013), памятной медалью Республики Коми «95 лет Республике Коми» (2016).

За вклад в развитие нефтегазового комплекса Республики Коми и изучение нефтегазоносности Тимано-Печорской провинции в 2018 году ей присуждено почетное звание «Заслуженный работник Республики Коми».

Дорогая Наталья Николаевна! От всей души поздравляем Вас с этой замечательной датой и желаем Вам крепкого здоровья, тепла семейного очага, счастья и дальнейших творческих успехов!

Редакция *Вестника*

## ПРОФЕССИОНАЛ В ОБЛАСТИ ФИЗИКИ МИНЕРАЛОВ

к 60-летию В. П. ЛЮТОВА

### PROFESSIONAL IN AREA OF PHYSICS OF MINERALS

[FOR V. P. LYUTOEV'S JUBILEE]

Vladimir Pavlovich Lyutov a well-known specialist in the sphere of the physics of minerals, PhD (geology and mineralogy), a leading researcher of the Laboratory of mineralogy.

Владимир Павлович Лютов — известный специалист в области физики минералов, кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории минералогии.

Владимир Павлович родился 25 октября 1958 г. в Сыктывкаре. В 1980 г., после окончания физико-математического факультета Сыктывкарского госуниверситета по специальности «физика твердого тела», В. П. Лютов поступил на должность инженера в лабораторию генетической и экспериментальной минералогии Института геологии Коми филиала АН СССР. Вскоре был мобилизован в ряды Советской армии, а затем продолжил работу в Институте геологии.

В течение многих лет В. П. Лютовым проводятся спектроскопические исследования с использованием методов электронного парамагнитного резонанса, мессбауэровской, оптической и инфракрасной спектроскопии, рентгенолюминесценции. Получены фундаментальные знания о структуре и свойствах различных минеральных образований и синтетических соединений, имеющие большое значение для решения проблем типоморфизма минералов, геокорреляций, материаловедения, синтеза новых материалов, оценки качества и совершенствования методов обогащения минерального сырья.

В. П. Лютовым выполнено детальное изучение оптического флюорита, горного хрусталя, пьезооптического и особо чистого кварца, относящихся к важнейшим полезным ископаемым. Изучение жильного кварца уральских месторождений способствовало переоценке минерально-сырьевой базы особо чистого кварца и выделению наиболее перспективных объектов. На крупнейшем в России месторождении Желанном прослежены закономерности изменчивости кварца в пределах промышленных жил, определены блоки высококачественного сырья для синтеза монокристаллов и плавки специальных видов стекла. С использованием методов спектроскопии выявлены кристаллохимические особенности рудных компонентов Пижемского титанового месторождения в Республике Коми, восточно-сибирских ильменит-титаномагнетитовых руд, железистых руд Криворожского бассейна, уральских пигментных руд, ожелезненных бокситов Среднего Тимана. Результаты этих исследований имеют большое значение и раскрывают возможности совершенствования технологий обогащения руд. Внешен большой вклад в изучение алмазов ряда российских и



зарубежных месторождений, в том числе алмазов Тимана, установлены спектроскопические маркеры условий их формирования, которые могут использоваться при поисках коренных алмазоносных месторождений.

В рамках международных и российских проектов В. П. Лютовым впервые проведено спектроскопическое изучение минералов Кольской сверхглубокой скважины. Выполнены детальные исследования структурных особенностей минеральных образований, подвергнутых шоковому метаморфизму, таких как импактиты астроблем, метеориты, фульгуриты. Существенное место в исследованиях занимает изучение синтетических кристаллических веществ как новых перспективных искусственных материалов.

На протяжении многих лет В. П. Лютов занимается преподавательской деятельностью в Сыктывкарском госуниверситете и других высших учебных заведениях, обучая студентов физическим методам исследований. Читает лекции по спектроскопии минералов на всероссийских молодежных конференциях. Им подготовлены два кандидата наук, осуществляется руководство научными исследованиями по грантам Российского фонда фундаментальных исследований, программам фундаментальных исследований РАН. В. П. Лютов является постоянным членом комиссии РМО по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов.

По материалам исследований В. П. Лютовым лично и в соавторстве опубликовано более 450 работ, в том числе около 100 статей в центральных и зарубежных изданиях, две авторские и несколько коллективных монографий,



более десятка брошюр. Он является соавтором 3 изобретений, подтвержденных авторскими свидетельствами. Получены патенты на определение концентраций структурных дефектов в алмазах, способ изменения окраски минералов.

За время работы В. П. Лютоев награжден почетными грамотами Коми НЦ УрО РАН (1988), УрО РАН (1999), РАН и профсоюза работников РАН (2004), почетной грамотой Республики Коми (2008); межотраслевым знаком

«Горняцкая слава» III степени (2008), премией Правительства Республики Коми в области научных исследований (2011), почетными грамотами Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Коми (2013) и Министерства образования, науки и молодежной политики Республики Коми (2018).

Дорогой Владимир Павлович! Желаем Вам и Вашим близким крепкого здоровья, оптимизма, жизнелюбности, дальнейших творческих успехов!

Редакция *Вестника*

## ХРОНИКА

1 октября — 70-летний юбилей старшего геолога лаборатории геологии нефтегазоносных бассейнов Н. С. Лавренко.

С 1 по 5 октября г. н. с. лаборатории органической геохимии д. г.-м. н. Д. А. Бушнев принял участие в работе X Международной конференции «Химия нефти и газа», г. Томск.

С 3 по 6 октября н. с. лаборатории палеонтологии П. А. Безносков в рамках соглашения о научном сотрудничестве между Институтом геологии Коми НЦ УрО РАН и Упсальским университетом (Швеция) проводил совместные исследования с профессором П. Э. Альбергом на европейской установке синхротронного излучения (ESRF) (Гренобль, Франция) по проекту «A tale of two lakes: fossil faeces illuminate freshwater ecosystem change during the Late Devonian period».

5 октября — юбилей в. н. с. лаборатории геологии нефтегазоносных бассейнов к. г.-м. н. Н. Н. Тимониной.

С 8 по 15 октября г. н. с. лаборатории технологии минерального сырья д. г.-м. н. О. Б. Котова приняла участие в работе 5-й Международной конференции по перспективным материалам и технологиям их переработки, в Университете Мишкольца, Венгрия.

25 октября — 60-летний юбилей в.н.с. лаборатории минералогии к. г.-м. н. В. П. Лютоева.

29 октября — Геологический музей им. А. А. Чернова посетила делегация Министерства национальной политики Республики Коми.

30 октября — Геологический музей им. А. А. Чернова посетили участники конференции Парламентской ассоциации Северо-Запада России.

## Chronicle

October 1 — the 70<sup>th</sup> Anniversary of Nina Lavrenko, Senior Geologist of the Laboratory of geology of oil and gas basins.

October 1 to 5 — DSc D. A. Bushnev, Chief Researcher of the Laboratory of organic geochemistry, took part in the 10<sup>th</sup> International Conference «Chemistry of oil and gas», Tomsk.

October 3 to 6 — Researcher of the Laboratory of paleontology P. A. Beznosov in the framework of the Agreement on Scientific Cooperation between the Institute of Geology, Komi Science Center, UB RAS, and Uppsala University (Sweden), under the project «A tale of two lakes: fossil faeces illuminate freshwater ecosystem change during the Late Devonian period» conducted joint researches with P. E. Alberg at the european synchrotron radiation facility (ESRF) (Grenoble, France).

October 5 — Anniversary of PhD N. N. Timonina, Leading Researcher of the Laboratory of geology of oil and gas basins.

October 8 to 15 — DSc. O. B. Kotova, Chief Researcher of the Laboratory of Mineral Technology, took part in the 5<sup>th</sup> International Conference on Advanced Materials and Processing Technologies held at the University of Miskolc, Hungary.

October 25 — the 60<sup>th</sup> Anniversary of PhD V. P. Lyutoev, Leading Researcher of the Laboratory of Mineralogy.

October 29 — Geological Museum named after A. A. Chernov was visited by a delegation from the Ministry of National Policy of Komi Republic.

October 30 — Geological Museum named after A. A. Chernov was visited by participants of the conference of the Parliamentary association of the North-West of Russia.

Ответственный за выпуск:  
О. В. Валяева

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

Компьютерная верстка  
Т. В. Хазовой

Свид. о рег. средства массовой информации ПИ № ФС77-56817 от 29.01.2014, выданное Роскомнадзором.

Подписано в печать 03.12.2018. Формат бумаги 60×84 1/8. Печать RISO. Усл. п. л. 8. Тираж 140. Заказ 1088.

Учредитель: ИГ Коми НЦ УрО РАН. Адрес: 167982, Сыктывкар, Первомайская, 54.

Редакция, издательство, типография: Издательско-информационный отдел Института геологии Коми НЦ УрО РАН.

Адрес: 167982, Республика Коми, Сыктывкар, Первомайская, 54. Тел.: (8212) 24-51-60. E-mail: vestnik@geo.komisc.ru

На обложке использованы фото И. Астаховой, Н. Ильиной, А. Перетягина