



Vestnik of Geosciences **Вестник геонаук**

Сентябрь
September
2022,
№ 9 (333)

Журнал издается под научно-методическим руководством Отделения наук о Земле РАН
The journal is published under the research and methodological guidance of the RAS Department of Earth Sciences

Главный редактор А. М. Асхабов

Зам. главного редактора И. Н. Бурцев

Зам. главного редактора О. Б. Котова

Ответственный секретарь И. В. Козырева

Chief Editor A. M. Askhabov

Deputy Chief Editor I. N. Burtsev

Deputy Chief Editor O. B. Kotova

Executive Secretary I. V. Kozyreva

Редакционный совет

Л. Н. Андреичева, Сыктывкар, Россия
А. И. Антошкина, Сыктывкар, Россия
Т. М. Безносова, Сыктывкар, Россия
М. А. Богдасаров, Брест, Беларусь
М. А. Т. М. Брокманс, Тронхейм, Норвегия
Д. А. Бушнев, Сыктывкар, Россия
Ю. Л. Войтеховский, Санкт-Петербург, Россия
А. Д. Гвишиани, Москва, Россия
В. А. Жемчугова, Москва, Россия
А. В. Журавлев, Сыктывкар, Россия
В. А. Каширцев, Новосибирск, Россия
М. Комак, Любляна, Словения
С. В. Кривовичев, Санкт-Петербург, Россия
С. К. Кузнецов, Сыктывкар, Россия
М. Мартинс, Ору-Прету, Бразилия
Т. П. Майорова, Сыктывкар, Россия
П. Мянник, Таллин, Эстония
А. И. Николаев, Апатиты, Россия
Б. М. Осовецкий, Пермь, Россия
Ю. Ф. Патраков, Кемерово, Россия
И. В. Пеков, Москва, Россия
Д. В. Пономарев, Сыктывкар, Россия
В. Н. Пучков, Екатеринбург, Россия
Д. Ю. Пуцаровский, Москва, Россия
А. М. Пыстин, Сыктывкар, Россия
Ш. Сан, Мянъян, Китай
К. М. Соджа, Гамильтон, Нью-Йорк, США
О. В. Удоратина, Сыктывкар, Россия
М. А. Федонкин, Москва, Россия
А. Г. Шеломенцев, Сыктывкар, Россия

Технический редактор Г. Н. Каблис

Заведующий редакцией Т. А. Некучаева

Editorial Board

L. N. Andreicheva, Syktyvkar, Russia
A. I. Antoshkina, Syktyvkar, Russia
T. M. Beznosova, Syktyvkar, Russia
M. A. Bogdasarov, Brest, Belarus
M. A. T. M. Broeckmans, Trondheim, Norway
D. A. Bushnev, Syktyvkar, Russia
Yu. L. Voytekhovskiy, St. Petersburg, Russia
A. D. Gvishiani, Moscow, Russia
V. A. Zhemchugova, Moscow, Russia
A. V. Zhuravlev, Syktyvkar, Russia
V. A. Kashirtcev, Novosibirsk, Russia
M. Komac, Ljubljana, Slovenia
S. V. Krivovichev, St. Petersburg, Russia
S. K. Kuznetsov, Syktyvkar, Russia
M. Martins, Ouro Preto, Brazil
T. P. Mayorova, Syktyvkar, Russia
P. Männik, Tallinn, Estonia
A. I. Nikolaev, Apatity, Russia
B. V. Osovetsky, Perm, Russia
Yu. F. Patrakov, Kemerovo, Russia
I. V. Pekov, Moscow, Russia
D. V. Ponomarev, Syktyvkar, Russia
V. N. Puchkov, Yekaterinburg, Russia
D. Yu. Pushcharovsky, Moscow, Russia
A. M. Pystin, Syktyvkar, Russia
Sh. Sun, Mianyang, China
C. M. Soja, Hamilton, NY, USA
O. V. Udoratina, Syktyvkar, Russia
M. A. Fedonkin, Moscow, Russia
A. G. Shelomentsev, Syktyvkar, Russia

Technical Editor G. N. Kablis

Managing Editor T. A. Nekuchaeva

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

Выходит ежемесячно. Основан в 1995 году
академиком Н. П. Юшкиным.

Предыдущее название:

Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН

Пятилетний импакт-фактор
РИНЦ журнала (2020) – 0.414



SCIENTIFIC JOURNAL

Monthly issued. Founded in 1995
by Academician N. P. Yushkin.

Former title:

Vestnik of Institute of Geology of Komi SC UB RAS

Five-year RSCI
impact factor (2020) – 0.414

geo.komisc.ru/vestnik

Содержание	Content
Научные статьи	Scientific articles
Генетические типы корундов <i>В. В. Шипцов, Н. Г. Барнов</i>3	Genetic types of corundum <i>V. V. Shchiptsov, N. G. Barnov</i>3
Органическое вещество, его генерационный потенциал и состав артинских отложений севера Предуралья Краевого прогиба (Тимано-Печорская провинция) <i>О. С. Котик, В. А. Салдин</i>15	Organic matter, its generation potential, and the composition of the Artinskian deposits of the north of the Pre-Ural Foredeep (Timan-Pechora Province) <i>O. S. Kotik, V. A. Saldin</i>15
Золото из аллювиальных отложений Пуйвинского района (Приполярный Урал) <i>С. К. Кузнецов, К. Г. Пархачева, В. Н. Филиппов</i>21	Gold from alluvium of the Puyva region (the Subpolar Urals) <i>S. K. Kuznetsov, K. G. Parkhacheva, V. N. Filippov</i>21
Региональная кривая изотопов углерода и биотические события в силуре западного склона Приполярного Урала и поднятия Чернова <i>Т. М. Безносова, В. А. Матвеев</i>31	Regional carbon isotope curve and biotic events in the Silurian of the Western slope of the Subpolar Urals and Chernov Uplift <i>T. M. Beznosova, V. A. Matveev</i>31
Комбинаторное разнообразие фуллеренов C ₆₂ –C ₁₅₀ <i>Ю. Л. Войтеховский, Д. Г. Степенищikov</i>37	Combinatorial diversity of C ₆₂ to C ₁₅₀ fullerenes <i>Yu. L. Voytekhovsky, D. G. Stepenishchikov</i>37

Правила
оформления
статей



Vestnik
article
Formatting



Обзорная статья • Review article

УДК 553.62

DOI: 10.19110/geov.2022.9.1

Genetic types of corundum

V. V. Shchiptsov^{1, 2}, N. G. Barnov³¹Institute of Geology, Karelian Research Centre, RAS, Petrozavodsk²Petrozavodsk State University, Petrozavodsk; vv.shchiptsov@gmail.com³Mining Institute, National Research University «MISIS», Moscow; barnov@inbox.ru

It is pointed out that corundum is the only natural modification with corundum Al and O packing motif, which determines the physical and chemical features of noble corundum. Based on the authors' ideas about the genesis of noble corundum with the application of original analytical data, which clarify the consolidated literature data, corundums of the magmatic, metamorphic and detrital series are defined. A scheme of the location of the main deposits of noble corundums of the world is given. It is stated that all properties of noble corundums are determined by their primary indigenous origin. The general condition of corundum formation is protocrystallization from melts in deep magmatic centers under the condition of subsequent rapid solidification of the main mass of the melt. The presented research methods allow determining characteristics and a wide range of application of corundums. Precambrian corundum deposits are of the prevailing genetic type.

Keywords: noble corundum, genesis, magmatism, metamorphism, Precambrian.

Генетические типы корундов

В. В. Щипцов^{1, 2}, Н. Г. Барнов³¹Институт геологии КарНЦ РАН, ФИЦ «Карельский научный центр РАН», Петрозаводск²Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск³Горный институт НИТУ «МИСиС», Москва

Показано, что корунды представляют собой единственную природную модификацию с корундовым мотивом упаковки Al и O и что определяет физические и химические особенности благородных корундов. На основании авторских представлений о генезисе благородных корундов с приложением оригинальных аналитических данных, уточняющих сводные литературные данные, выделены корунды магматогенной, метаморфогенной и детритовой серий. Дана схема размещения основных месторождений благородных корундов мира. Приведены методики исследований, позволяющие определить характеристики и широкий диапазон областей использования корундов. Месторождения корундов докембрия относятся к преобладающему генетическому типу.

Ключевые слова: благородные корунды, генезис, магматизм, метаморфизм, докембрий.

Introduction

In the introductory part of the article, the authors give a brief overview of corundum.

Corundum is the only natural modification with corundum packing motif of Al and O atoms. Its crystals are distinguishable by their hardness, colour and shade.

All varieties of corundum, including gem varieties (ruby and sapphire), crystallize in the ditrigonal-scalenohedral form of trigonal syngony symmetry. The refractive indices of corundum are constant with Ne values of 1.760 – Ne 1.768. B. W. Andersen and C. J. Paune [1] proposed to use the specific gravity of gem corundum as a reference.

The density of most gem varieties is 3.96–3.99 g/cm³, reaching 4–4.1 for green and blue-green sapphires from Australia. The mineral has a hardness of 9 on the Mohs scale and is the second only to diamond.

Corundum has the chemical composition of Al₂O₃ typically containing trace amounts of iron, titanium, chromium, and vanadium. Inclusions of rutile, hematite, ilmenite, garnet and spinel can be present.

The idiochromatic colouring of gemstones is caused by transition metal ions: Fe, Co, Ni, Mn, Cr, V, and Ti.

They are capable of absorbing a certain wavelength in the visible spectrum, thus determining colour. Ruby and sapphire contain 5 of these elements — Cr, V, Ti, Fe, Mn — as impurities.

The goal of this paper is to present the author's view on the genesis of noble corundums supported by the original analytical data and data already existing in the literature.

Corundum-bearing formations of the world

Geological and petrological conditions of corundum crystallization are diverse [2, 3, 6, 21, 23, 25–27, 29, 33, 36, 37, 40]. Deposits of noble corundums (rubies and sapphires) have been identified in the places, where their formation is associated with specific growth conditions of transparent crystals.

Rubies and sapphires are extracted mainly from the placers formed on the slopes and valleys of rivers, where the primary bedrock deposits were destroyed and corundum, as a mineral extremely resistant to mechanical and chemical attack, moved into sand/gravel river (more rare-

ly lake and marine) sediments. Such deposits are economically viable owing to the possibility of mineral extraction through simple operations of sieving or washing [7–9].

Alluvial, deluvial-alluvial placers and eluvial, eluvial-deluvial residual deposits of ancient weathering are of primary importance in the total balance of gem corundums production [10–15]. The primary ruby- and sapphire-bearing bodies, due to which the secondary deposits are formed, have been insufficiently studied.

The layout below (Fig. 1) shows the main deposits of noble corundums in the world.

Based on the international genetic classification of world noble corundums [6], we divide corundums into types and subtypes. The magmatic series (type I) includes alkaline basalts (IA subtype) and kimberlites (IB subtype). These subtypes have no industrial significance and are considered by us as necessary taxa in the general taxonomy. The rocks have undergone metamorphism of amphibolite, granulite or eclogite facies conditions.

The metamorphosed series includes two types — type IIA metamorphic sensu stricto and type IIB metamorphic-metasomatic. Type IIA has two subtypes: subtype II A1

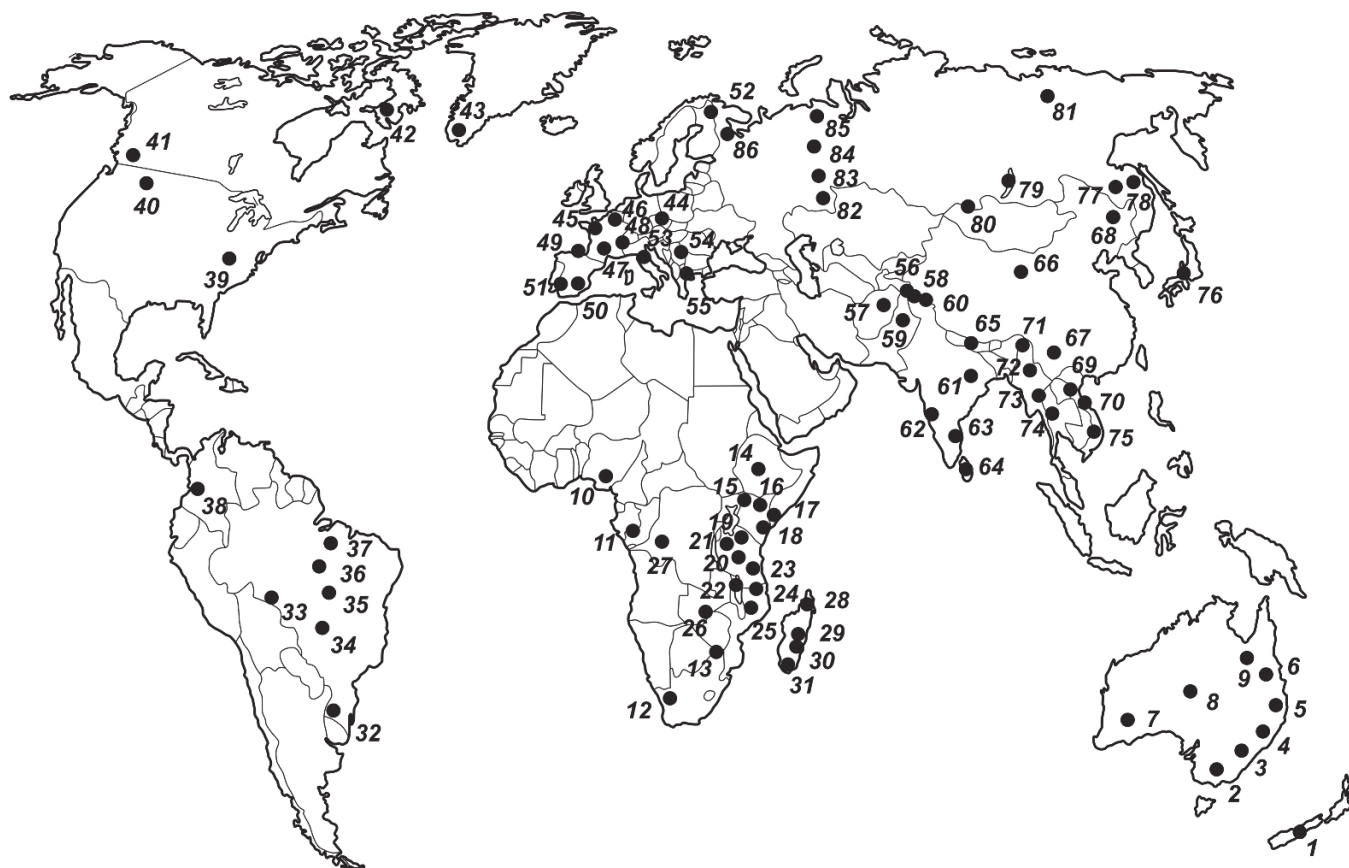


Fig. 1. Layout of the main corundum-bearing areas, deposits and large corundum occurrences of the world.

New Zealand: 1 — Westland (Hokitika); Australia: 2 — West Melbourne fields, 3 — Tumbarumba, 4 — Macquarie-Cudgegong, Barrington Tops-Yarrowitch, 5 — New England fields (Inverell). 6 — Anakie fields-Rubyvale. 7 — Poona, 8 — Harts range, 9 — Lava Plains; Nigeria: 10 — Kaduna; Congo: 11 — Kinshasa; South Africa: 12 — Namakvaland, 13 — Barberton; Ethiopia: 14 — Kibre mengist, Dilla; Kenya: 15 — West Pokot, 16 — Baringo, 17 — Kitui. 18 — Mangare (Rockland-former John Saul mine; Penny Lane; Aqua, Hard Rock; Tanzania: 19 — Uмба valley, 20 — Longido, Lossogonoi, 21 — Winza, Loolera (Kibuko), 22 — Morogoro (Mwalazi; Visakazi; Nyama, Kibuko), Mahenge (Lukande; Mayote; Kitwalo; Ipanko, 23 — Songea, 24 — Tunduru; Mozambique: 25 — Montepuez (Namahumbire/Namahaca), M'sawize, Ruambeze; Zimbabwe: 26 — O'Briens (Verdits); Democratic Republic of Congo: 27 — Mbuji-Mayi; Madagascar: 28 — Andilamena, Ambodivoangy-Zahamena, Didy, Vatomandry, 29 — Andriba; Ankaratra (Antsirabe-Antanifotsy region, Soamiakatra-Ambohimandroso; Ambohibary), 30 — Ambositra, Ihosy, Zazafotsy, Ilakaka-Sakaraha; 31 — Bekily-Vohibory area (Ambatomena; Ianapera; Fotadrevo; Anavoha; Maniry; Gogogogo; Vohitany; Ejeda); Brazil: 32 — State Santa Katerina, Byra-Velha, 33 — State Mato Grosso de Sul, 34 — State San Paulu, Itaka, 35 — State Minas Gerais, 36 — State Goias, 37 — State Bahia; Colombia: 38 — Mercaderes-Rio Mayo; USA: 39 — North Carolina (Corundum Hill; Cowee Valley; Buck Creek, Rock Creek), 40 — Cone Valley; Canada: 41 — Revelstoke. 42 — Baffin Island; Greenland: 43 — South of Nuuk region (Fiskenasset district-Aappaluttoq); North of Nuuk (Stove; Kangerdluarssuk); Switzerland: 44 — Campo Lungo; France: 45 — Brittany (Champtoceaux), 46 — French Massif Central (Haut-Allier-Chantel; Peygerolles; Lozire-Aveyron-Marvejols), 47 — Vialat-du-Tarn, 48 — Pyrenees (Arignac); Spain: 49 — Alboran sea, 50 — Marrocos, 51 — Beni Bousera; Norway: 52 — Froland; Italy: 53 — Piedmont; Macedonia: 54 — Prilep; Greece: 55 — Gorgona-Xanthi, Paranesti-Drama; Tajikistan: 56 — Snezhnoe, Turakuloma, Badakhshan; Afghanistan: 57 — Jegdalek, Kash; Pakistan: 58 — Hunza valley; 59 — Batakundi, Nangimali, 60 — Dir; India: 61 — Orissa, Kalahandi, 62 — Karnakata (Mysore), 63 — Andhra Pradesh (Salem district); Sri Lanka: 64 — Ratnapura, Polonnaruwa, Elahera; Nepal: 65 — Chumar, Ruyil; China: 66 — Sichuan and Yunnan, 67 — Qinghai, 68 — Yuan Jiang; Vietnam: 69 — Luc Yen-Yen Bai; 70 — Quy Chau; Myanmar: 71 — Mogok, 72 — Namya, 73 — Mong Hsu; Thailand: 74 — Chanthaburi-Trat (BoWaen, Bo NaWong, Wat Tok Phrom, Bo Rai, Nong Bon); Cambodia: 75 — Pailin, Samlaut; Japan: 76 — Ida; Russia: 77 — Primorie, the Pervomaiskoe occurrence, 78 — Nezametninskoe deposit, Khabarovsk Territory, 79 — Budunskoe



deposit, Lake Baikal; 80 — Tuva, Khansungsky occurrence; 81 — Yakutia, Neryuga, Chaynytskoe deposit; 82 — Cherry Mountains; 83 — Southern Ural, Borzovsky placer; 84 — Ilmensky mountains; Middle Ural, Kornilov-Log; 85 — Makar-Ruz; 86 — Khitostrov

Рис. 1. Схема размещения основных корундоносных областей, месторождений и крупных проявлений корундов мира. Новая Зеландия: 1 — Westland (Hokitika); Австралия: 2 — West Melbourne fields, 3 — Tumbarumba, 4 — Macquarie-Cudgegong, Barrington Tops-Yarrowitch, 5 — New England fields (Inverell), 6 — Anakie fields-Rubyvale, 7 — Poona, 8 — Harts range, 9 — Lava Plains; Нигерия: 10 — Kaduna; Конго: 11 — Kinshasa; Южная Африка: 12 — Namakvaland, 13 — Barberton (Verdits); Эфиопия: 14 — Kibre mengist, Dilla; Кения: 15 — West Pokot, 16 — Baringo, 17 — Kitui, 18 — Mangare (Rockland-former John Saul mine; Penny Lane; Aqua, Hard Rock; Танзания: 19 — Umba valley; 20 — Longido, Lossogonoi, 21 — Winza; Loolera (Kibuko), 22 — Morogoro (Mwalazi; Visakazi; Nyama, Kibuko), Mahenge (Lukande; Mayote; Kitwalo; Ipanko, 23 — Songea, 24 — Tunduru; Мозамбик: 25 — Montepuez (Namahumbire/Namahaca), M'sawize, Ruambeze; Зимбабве: 26 — O'Briens (Verdits); Демократическая Республика Конго: 27 — Mbuji-Mayi; Мадагаскар: 28 — Andilamena, Ambodivoangy-Zahamena, Didy, Vatomandry, 29 — Andriba; Анкаратра (Antsirabe-Antanifotsy region, Soamiakatra-Ambohimandroso; Ambohibary), 30 — Ambositra, Ihosy, Zazafotsy, Ilakaka-Sakaraha; 31 — Bekily-Vohibory area (Ambatomena; Ianapera; Fotadrevo; Anavoha; Maniry; Gogogogo; Vohitany; Ejeda); Бразилия: 32 — State Santa Katerina, Byra-Velha, 33 — State Mato Grosso de Sul, 34 — State San Paulu, Itaka, 35 — State Minas Gerais, 36 — State Goias, 37 — State Bahia; Колумбия: 38 — Mercaderes-Rio Mayo; США: 39 — North Carolina (Corundum Hill; Cowee Valley; Buck Creek, Rock Creek), 40 — Cone Valley; Канада: 41 — Revelstoke, 42 — Baffin Island; Гренландия: 43 — South of Nuuk region (Fiskenasset district-Aappaluttoq); North of Nuuk (Stove; Kangerdluarssuk); Швейцария: 44 — Campo Lungo; Франция: 45 — Brittany (Champocéaux), 46 — French Massif Central (Haut-Allier-Chantel; Peygerolles; Lozire-Aveyron-Marvejols), 47 — Vialat-du-Tarn, 48 — Pyrenees (Arignac); Испания: 49 — Alboran sea, 50 — Marrocos, 51 — Beni Bousera; Норвегия: 52 — Froland; Италия: 53 — Piedmont; Македония: 54 — Prilep; Греция: 55 — Gorgona-Xanthi, Paranesti-Drama; Таджикистан: 56 — Snezhnoe, Turakuloma, Badakhshan; Афганистан: 57 — Jegdalek, Kash; Пакистан: 58 — Hunza valley; 59 — Batakundi, Nangimali, 60 — Dir; Индия: 61 — Orissa, Kalahandi, 62 — Karnakata (Mysore), 63 — Andhra Pradesh (Salem district); Шри Ланка: 64 — Ratnapura, Polonnaruwa, Elahera; Непал: 65 — Chumar, Ruyil; Китай: 66 — Sichuan and Yunnan, 67 — Qinghai, 68 — Yuan Jiang; Вьетнам: 69 — Luc Yen-Yen Bai, 70 — Quy Chau; Мьянма: 71 — Mogok, 72 — Namyu, 73 — Mong Hsu; Таиланд: 74 — Chanthaburi-Trat (BoWaen, Bo NaWong, Wat Tok Phrom, Bo Rai, Nong Bon); Камбоджа: 75 — Pailin, Samlaut; Япония: 76 — Ida; Россия: 77 — Приморье, Первомайское проявление, 78 — Незаметнинское месторождение, Хабаровский край, 79 — Будунское месторождение, озеро Байкал, 80 — Тува, Хансангское проявление, 81 — Республика Саха (Якутия), Нерюга, Чайническое месторождение, 82 — Вишневые горы; 83 — Южный Урал, Борзовская россыпь; 84 — Ильменские горы, Средний Урал, Корнилов лог, 85 — Макару-Рузь, 86 — Хитостров

and subtype II A2. Subtype II A1 is represented by metabasite-ultrabasites and gneisses (Winza, Longido (Tanzania); Andriba, Anavoha, Gogogogo. Ianapera; Fotadrevo, Maniry, Vohitany (Madagascar), Kibre mengist (Ethiopia); Kitui, Rockland-former, John Saul mine; Penny Lane (Kenya), M'sawize; Ruambeze (Mozambique); Karnataka, Orissa (India); Brittany (France), Froland (Norway); Hokitika (Australia); Makar-Ruz (Russia) and others). Subtype II A2 — marbles and calcium-silicate rocks — Jegdalek (Afghanistan); Chumar; Ruyil (Nepal), Snezhnoe, Turakuloma, Badakhshan (Tajikistan); Hunza valley, Batakundi; Nangimali (Pakistan); Mogok; Mong Hsu (Myanmar), Luc Yen-Yen Bai; Quy Chau (Vietnam), Morogoro, Mahenge (Tanzania); West Pokot (Kenya); Revelstoke (Canada), Ilmen Mountains and others).

Type IIB consists of two subtypes: subtype II B1 and subtype II B2.

Subtype II B1 includes plumasites and metasomatites (Transvaal, O'Breins (Zimbabwe); Aqua; Penny lane, Rockland-John, Saul mine; Hard Rock (Kenya), Karnataka (India), Kitwalo (Tanzania); Bekily, Anavoha, Vohitany, Andilamena (Madagascar); Makar-Ruz, Hitostrov (Russia); Poona, Harts Range (Australia), Aappaluttoq; Nuuk-Stove, Kangerdluarssuk (Greenland); Corundum Hill (USA), etc.). Subtype II B2 includes metasomatized gneisses, shales, ultrabasite-basites of shire zones (Zazafotsy, Ambatomena, Ambositra (Madagascar); Nangimali formation (Pakistan), etc.). Complexes II B1 and II B2 are subjected to metamorphogenic-metasomatic processes of greenschist, amphibolite, or granulite facies conditions.

The detrital series is the most important for ruby mining. Two types belong to this series — Type IIIA and Type IIIB. Type IIIA is represented by placer deposits in the areas of alkaline basalts and kimberlites (Lava Plains, Anakie

fields, New England fields; Macquarie-Cudgegong, Barrington Tops; Tumbarumba, Western Melbourne fields (Australia); Chantaburi-Trat (Thailand); Pailin (Cambodia); Ankaratra, Vatomandry (Madagascar) and others). Type IIIB comprises placers in metamorphic complexes (Ratnapura; Elahera, Polonnaruwa (Sri Lanka); Mogok; Mong Hsu (Myanmar); Ilakaka, Andilamena; Didy; Zahamena (Madagascar); Luc Yen, Yen Bai, Quy Chau (Vietnam); Tunduru, Songea, Winza, Umba valley, Morogoro; Mahenge (Tanzania); Montepuez; M'sawize; Ruambeze (Mozambique); Cowee Valley (USA) and others). Complexes IIIA and IIIB are unmetamorphosed.

Thus, the magmatic, metamorphogenic and detrital series of corundumbearing formations have been identified on the basis of previous studies [4, 6, 10, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 23, 30] and our own data [34–36].

The technological mineralogy of corundum deposits is related to the geological and tectonic position, and the specific features of regional metamorphism as applied to specific ruby-sapphire mineralization. All properties of noble corundums are determined by their primary origin. In contrast to the international classification, we propose to separate metasomatic deposits of noble corundums into two groups for their genetic typification: 1) metasomatic, which owe their origin to the action of postmagmatic hydrothermal solutions, and 2) metamorphogenic-metasomatic, genesis of which is a logical completion in local zones [34]. Identified genetic groups of ruby deposits in their geological position determine the features of structure, composition and properties of minerals more accurately, i. e., typomorphism [36]. Studies by N. G. Barnov et al. [34] place less emphasis on the position that the magmatic series includes deposits of magmatic, pegmatitic, skarn, metasomatic (postmagmatic) genesis.

As a rule, processes of allochemical metasomatism, rock desalinization and alumina enrichment of mineral-forming solutions develop on the contact of rocks of contrast composition (ultramafic and granitoids or marble and mafic), exchange of components between them, additional inflow of substance from deep Earth zones and frequent variations of chemical composition of mineral-forming solutions circulating in metasomatism zones.

Not all genetic types of ruby and sapphire deposits are equally significant for gem mining. The noble corundums of pegmatite origin have little industrial importance. They have been mined in small amounts from formations of this genetic type in India (Tamil Nadu), Brazil (Goias), Canada (Bancroft ore field, Ontario), Russia (Murzinskaya-Aduyskaya strip), but have never been considered as a promising source for industry supply.

Noble corundums are formed in the favorable environment for growth of transparent crystals, but such conditions are extremely rare in nature. For example, corundums of alkaline basic lamprophyres are crystallized from aluminum-rich magmas at deep (mantle) levels [4]. Ruby-bearing marbles and associated ruby placers are spread over a vast area of the Mogok mining district in Northern Myanmar and in several areas of Thailand. Large sapphire placers are developed in eastern Australia, Sri Lanka, Thailand and Cambodia, where their primary sources — sapphire-bearing basalts — occupy a large area.

Megacrystals of corundum *in situ* are rare; they are known only in basaltoids, which break through the continental crust, and confine to the areas of extensive continental uplift.

Corundum formation is a protocrystallization from melts in deep magmatic sources under the condition of subsequent rapid solidification of the main mass of the melt. Typical corundum-bearing rocks are corundum syenites and syenite-pegmatites, which form dikes and veins among alkaline syenites or granite-gneisses and gneisses near their contacts with massifs of alkaline or nepheline syenites. Examples of such include deposits of the Ilmensky and Cherry Mountains in Russia, the provinces of Ontario and Quebec in Canada, Madras and Kashmir in India, the island of Sri Lanka and others.

Corundum is formed in magmatic melt from excessive alumina, and its crystallization occurs at great depth under the condition of rapid magma ascent to the surface [12]. The features of geochemical composition of clinopyroxene and garnet megacrystals from the alluvial sapphire deposit Dac Nong (Vietnam) and model calculations showed that they were formed as a result of crystallization of alkaline basalts in a deep intermediate chamber (pressure 14–15 kbar), which is close to MOX boundary (50 km) for this part of South-East Asia [13].

The excess of alumina required for corundum crystallization, is usually fixed at the contacts of hyperbasites with dikes of acidic or basic feldspathic rocks. In such conditions, metasomatic processes play a great role. These processes develop during the desilification of aluminosilicate rocks, which contact with ultramafic rocks; at this moment, the formation of fine-, medium- and coarse-grained rocks, containing corundum, occurs. In kyshtymites, for example, the corundum content reaches 90% (Borzhovskoye corundum deposit in the Urals). Corundum-containing alkaline lamprophyres are crystallized from aluminum-rich magmas at deep (mantle) levels (Yogo

Gulch deposit in Montana, USA) and Cenozoic olivine and feldspathoid alkaline basalts (Anakie deposit in Australia, Pailin in Cambodia and others); sapphire accumulations are noted in the latter.

Gem extraction from dense bedrock basalts, marble and gneisses is only possible with drilling, crushing and other technological methods, which sharply increase the cost of mining; the mining becomes unprofitable, and the extracted raw materials become defective because of the formation of numerous technogenic cracks in the crystals. Therefore, placers are generally the most important source of rubies and sapphires; gem extraction from primary, relatively soft marbles (in comparison to other rocks) is done manually and in limited quantities in Afghanistan, Pakistan, India, Myanmar, and some other countries.

Corundum is a polygenic mineral; it is widespread and found among rocks of varied composition and origin. As a rock-forming mineral, it is present in some crystalline schists and hornblendes of high degree of metamorphism, in scarny marble, in secondary quartzites, in corundum syenite-pegmatites and in plagioclases (plumasites, kyshtymites, marundites). In the form of single occurrences, corundum is found in peridotites, alkaline and nepheline syenites, granites, granite pegmatites, basalts, andesites, trachytes and other igneous rocks.

As a resistant mineral, corundum is practically unchanged in placer deposits, except for a common weak abrasion due to corundum high hardness. For this reason, all properties of noble corundums are determined by their primary origin; the physical and chemical features of rubies and sapphires and the characteristics of their main deposit types become the basis for understanding their genesis.

Research method

High-precision trace elemental analysis of original corundum samples was carried out by a quadrupole mass spectrometer X-SERIES 2 Terhmo in IGEM RAS. The results of the analysis are illustrated with the spider diagram (Fig. 2).

Electron-microscopic analysis of corundum crystals was carried out by a scanning electron microscope Carl Zeiss EVO-LS-10 equipped with energy dispersive spectrometer Oxford MAX 50. As a result, qualitative EMF spectra were obtained for a number of samples and mapping of separate areas by chemical composition was carried out.

The research was carried out with Nicolet 380 FT-IR spectrometer using a THERMO Scientific Centaurus microscope. The special feature of this equipment is the use of special OMNIC computer program necessary for automated acquisition of spectra, their quality control, as well as data analysis and processing. The sample preparation is not necessary when working with an infrared microscope. The size of the sample for analysis can be limited. The optimal particle thickness ranges from 0.005 to 0.015 mm. Centaurus infrared microscope equipped with a highly sensitive MST-A detector allows to analyse particles as small as 40 microns in the range of 600–4000 cm in transmission and reflection mode. Interpretation of the obtained spectra was carried out using the database and the methodology developed at CNIGRI [39].

The mineral chemical compositions were studied by an electron-probe microanalyzer JXA-8100 by JEOL in the



laboratory of mineral matter analysis of IREM RAS. The analysis was carried out at accelerating voltage 20 kV, current on the Faraday cylinder 20 nA, probe diameter 3–5 microns. Exposure time to the main elements was 10 sec. The corrections were calculated using the ZAF correction method using JEOL software.

The surface of studied samples was polished and sprayed with a thin layer of carbon to ensure electrical conductivity.

For visual observation of fluid inclusions (FI), as well as for thermometric and cryometric studies, double-sided transparent-polished plates with 0.25–0.3 mm thickness were made from corundum samples. The area of the plates was several square centimetres.

Using Olympus BX-51 optical microscope, the shape and dimensions of PVs were determined. Microthermometric studies of PV were carried out in the sector of mineralogy of IREM RAS by a measuring complex based on THMSG-600 microthermometer of Linkam (England).

To obtain reliable microthermometric data, a research was conducted on groups of at least two fluid inclusions with the same phase relations and close temperatures of phase transitions to ensure the initial homogeneity of the trapped fluid. The temperature measurement accuracy was ± 0.2 °C for the temperature range from –60 to +60 °C and ± 1.5 °C out of range.

Results were interpreted by standard methods [3, 24]. The composition of the main salt components of the solutions was determined by the eutectic melting point (Tevt).

Characteristics of world noble corundums

Results of high-precision trace elemental analysis (of impurities and trace elements) are shown for several selected examples of world deposits and occurrences of noble corundums from the authors' collection (fig. 2).

Table 1 shows representative analyses of corundum by genetic type from several sources.

The infrared spectra of individual micrograins in the same sample vary (Fig. 3), indicating heterogeneous composition of corundum. The spectra of transparent and translucent grains differ significantly from each other. Most of the samples show IR absorption in three spectral intervals 4000–2500 cm^{-1} , 2200–1900 cm^{-1} and 1500–700 cm^{-1} . The last interval corresponds to natural vibrations of the crystal lattice of corundum. This conforms with the fact that only lines in the interval 1500–700 cm^{-1} can be traced in colourless transparent corundum, containing no visible impurities (Fig. 4).

In area 4000–2500 cm^{-1} show valence vibrations of OH- and NH-groups (Fig. 5)

In this case, hydroxyl groups are most likely to be included in adsorbed water (gas-liquid inclusions, intergranular water) as well as structural hydroxyl groups very typical for corundum. It can be assumed that clear lines near 3310, 3292 3080 cm^{-1} and some others (Fig. 5) refer exactly to valent vibrations of structural OH-groups. These groups can be considered as typomorphic properties of corundum from different deposits. Narrow lines 2120 and 1990 cm^{-1} seem to be related to strain vibrations of structural OH-groups.

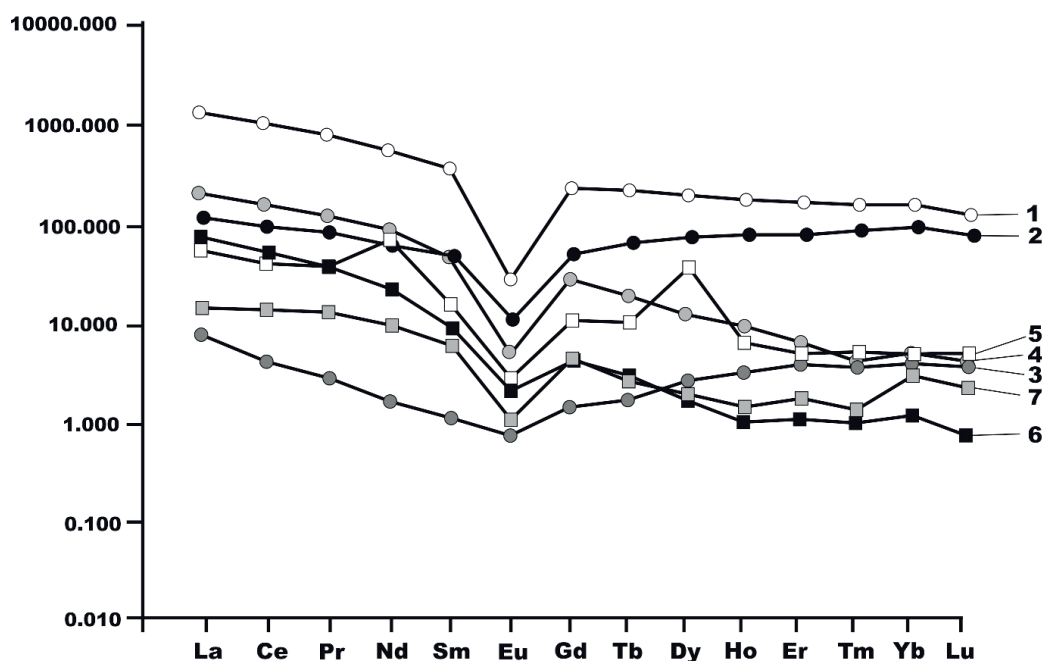


Fig. 2. Multielement spider diagram for corundum. The REE contents of corundum (ppm) are normalised to chondrite [37]. 1 — ruby in gneiss, Madagascar, subtype II B2 (assay 60); 2 — blue corundum, Olkhon island, Lake Baikal, Russia II B1 (assay 32); 3 — sapphire, Ambositra, Madagascar, subtype II B1 (assay. 34); 4 — pink corundum, Morogoro, Tanzania, subtype II A2 (assay 40); 5 — corundum, Jegdalek, Afghanistan, subtype II A2 (assay 41); 6 — ruby, Karnataka, India, subtype II B1 (assay 55); 7 — corundum, India, subtype II B1 (assay 2)

Рис. 2. Мультиэлементная спайд-диаграмма для корундов. Нормализованные по хондриту [36]. Содержание элементов-примесей и РЗЭ в корундах, ppm: 1 — рубин в гнейсе, Мадагаскар, подтип II B2 (проба 60); 2 — синий корунд, остров Ольхон, оз. Байкал, Россия II B1 (проба 32); 3 — сапфир, Амбоситра, Мадагаскар, подтип II B1 (проба. 34); 4 — розовый корунд, Морогоро, Танзания, подтип II A2 (проба 40); 5 — корунд, Джегдалек, Афганистан, подтип II A2 (проба 41); 6 — рубин, Карнатака, Индия, подтип II B1 (проба 55); 7 — корунд, Индия, подтип II B1 (проба 2)

Table 1. Representative oxide analyses (wt %) of EMPA rubies originating from deposits of different geological types according to the new improved geological classification for ruby

Таблица 1. Репрезентативные анализы оксидов (мас. %) ЕМПА рубинов, происходящих из месторождений различных геологических типов, в соответствии с новой, усовершенствованной геологической классификацией для рубина

Type of deposit Тип место- рождения	Deposit Место- рождение	Colour corundum Цвет корунда	Country Страна	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	V ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	Ga ₂ O ₃	Total Всего	References Ссылки
Type IA	Somiakatra	deep red	Madagascar	98.16	na	0.03	0.060	0.858	0.52	0.01	99.64	29
		pink		98.75	na	0.01	0.000	0.243	0.26	0.01	99.28	
Type IB	MbuijiMayi	fushsia	RDC	93.76	0/01	0.01	0.029	5.641	0.47	0.01	99.94	9
	Paranesti	red	Greece	97.58	bdl	0.01	0.010	2.650	0.39	0.07	100.71	32
	Montepuez	red	Mosambique	99.38	bdl	0.01	na	0.080	0.45	bdl	99.92	5
Type IIA ₁	Vohitany	red	Madagascar	99.06	0.01	0.01	0.010	0.219	0.59	0.01	99.90	6
	LucYen	red to pink	Vietnam	99.42	0.02	0.02	0.10	0.370	0.02	0.01	99.90	20
	Nanggimali	pink	Pakistan	99.85	0.01	0.02	0.050	0.055	0.00	0.01	99.88	6
	Anovoha	pink	Madagascar	98.76	0.00	0.00	0.020	0.023	0.45	0.00	99.85	6
Type IIB ₂	Zazafotsy	red	Madagascar	98.63	0/01	0.03	0.005	0.188	0.30	0.01	99.17	6
	Hokitika	red	New Zeland	90.65	na	bdl	0.050	9.050	0.18	na	99.93	11
		red		98.43	0.02	0.04	0.040	0.761	0.52	0.02	99.83	28
	Vatomandry	red brown	Madagascar	99.50	0.03	0.02	0.012	0.127	0.21	0.01	99.91	7
	Macquarie	red	Australia	99.07	0.09	bdl	na	0.450	0.22	na	99.83	29
Type IIIB	Quy Chau	red to pink	Vietnam	99.28	0.00	0.03	0.020	0.580	0.06	0.01	99.98	20
	Luc Yen	red to pink		99.76	0.00	0.01	0.070	0.540	0.01	0.01	100.40	20

Note: na — not analyzed, bdl — below detection limit.

Примечание: na — не проанализировано, bdl — ниже предела обнаружения.

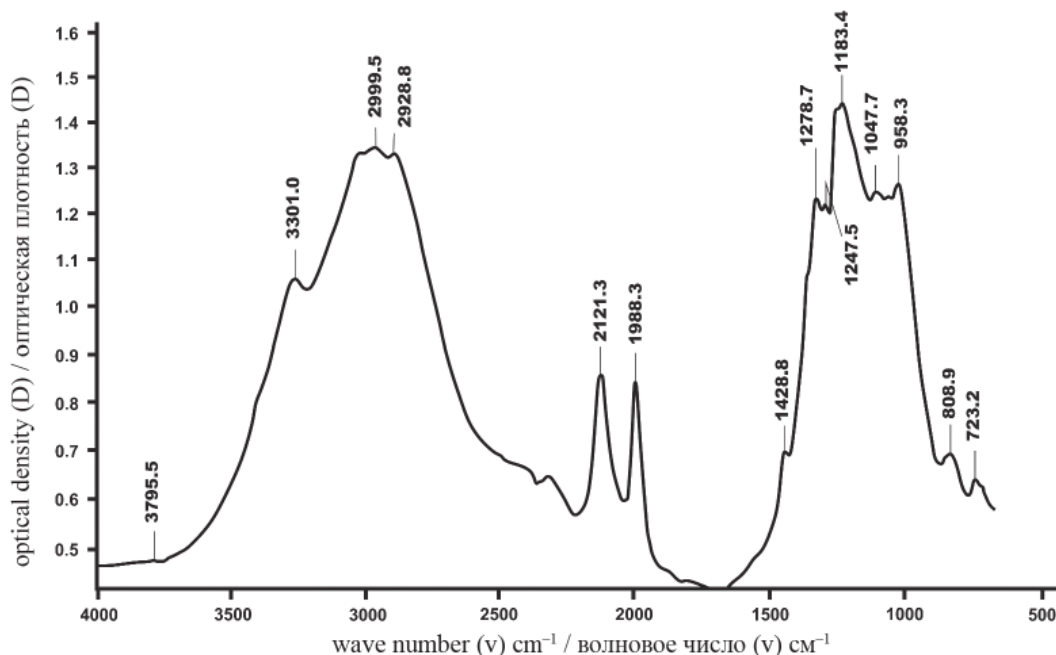


Fig. 3. Infrared spectrum of leucosapphire (sample 34 — Ambositra, Madagascar, subtype II B2)

Рис. 3. ИК-спектр лейкосапфира (обр. 34 — Амбоситра, Мадагаскар, подтип II B2)

A number of examples are illustrated in Figs. 6, 7, 8, 9.

Minerals were studied by an electron-probe micro-analyser in the Mineral Analysis Laboratory of IGEM RAS. Corundum and silicate phases were analysed using the following standards:

Si — sanidine, Na — jadeite, Fe — almandine, K — sanidine, Ni — NiO, Al — corundum, Mg — olivine, Mn —

spessartine, Ca — anorthite, Cr — chromite, Ti — titanite. During the analysis of ore inclusions the standards: Ti — ilmenite, Mg — chromite, Fe — magnetite, Ca — sphene, Ni — Ni, Si — almandine, Mn — spessartine, Nb — Rb₂Nb₄O₁₁, V — V, Cr — chromite, Al — chromite were used. For single zircon inclusions the following references were used: Si — zircon, P — apatite, Zr — zircon, U —

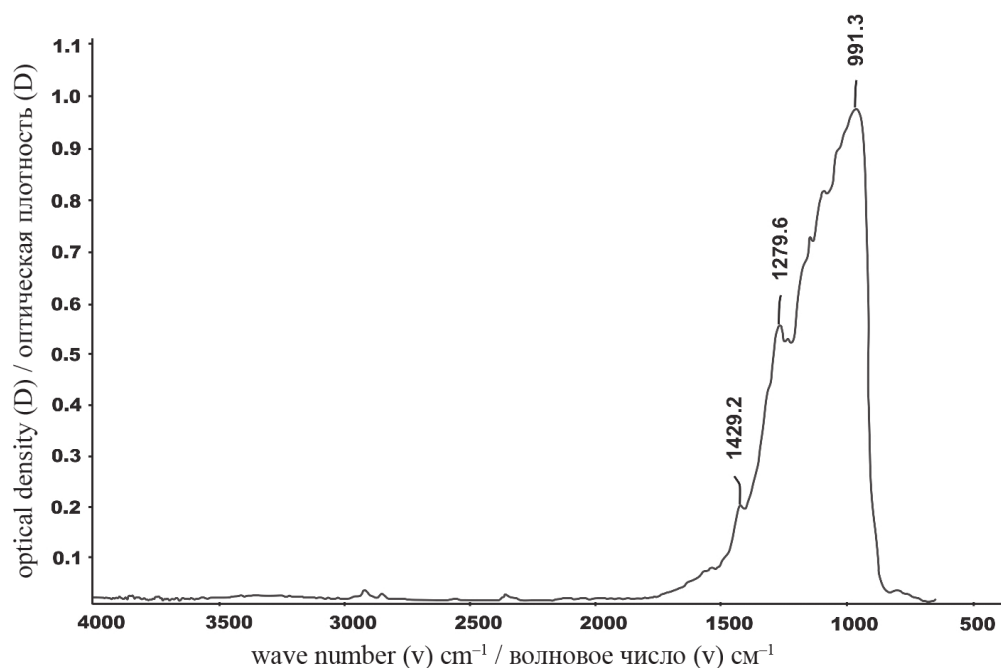


Fig. 4. Infrared spectrum of ruby (sample 2, deposit Snezhnoe, Tajikistan, subtype II A2)

Рис. 4. ИК-спектр рубина (обр. 2, месторождение Снежное, Таджикистан, подтип II A2)

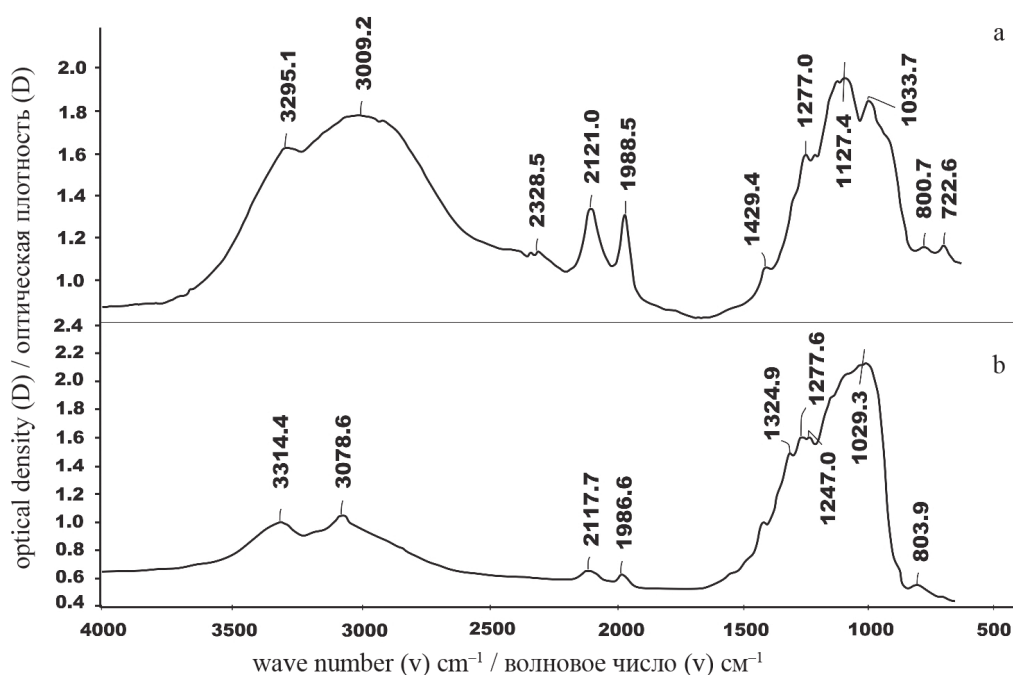


Fig. 5. IR spectrum of light corundum (sample 26/15 — Hunza, Pakistan, II A2)

Рис. 5. ИК-спектр светлого корунда (обр.26/15 — Хунза, Пакистан, II A2)

UO_2 , Hf — HfO_2 , Y — Y_2O_3 , Th — ThPO_4 , S — BaSO_4 , Nb — $\text{Rb}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$.

Mineral inclusions are represented by magnetite, zircon, amphibole, mica, chlorite, apatite, rutile, ilmenite and rare earth minerals. Study materials by electron-probe microanalyzer JXA-8100 from company JEOL are shown on Figs. 10, 11, 12, 13, 14.

In some samples the impurities of elements-chromophores, iron, chromium and titanium, were noted.

Indexes: Crn — corundum, Dsp — diaspore, Rt — rutile, Grt — garnet, Pl — plagioclase, Ap — apatite, Mc — microcline, Zrn — zircon, Chl — chlorite, Pcl — pyrochlore, Ms — muscovite, Kln — kaolinite, Mag — magnetite,

Among the FS, the following are highlighted: the first group — FS, which occur singly or form chaotic irregular clusters in the central parts and sometimes at the edges of the grains. Sometimes these fluid inclusions are confined to crystal growth zones; the second group — FS forming chains and planes, confined to cracks crossing several grains.

According to the criteria of E. Roedder [22], the first group of inclusions is referred to the primary, trapped during the crystal growth, the second group is referred to the secondary, which contain the fluid penetrated through cracks after crystallization of the mineral. The size of primary inclusions is from 2 to 50 microns; inclusions have

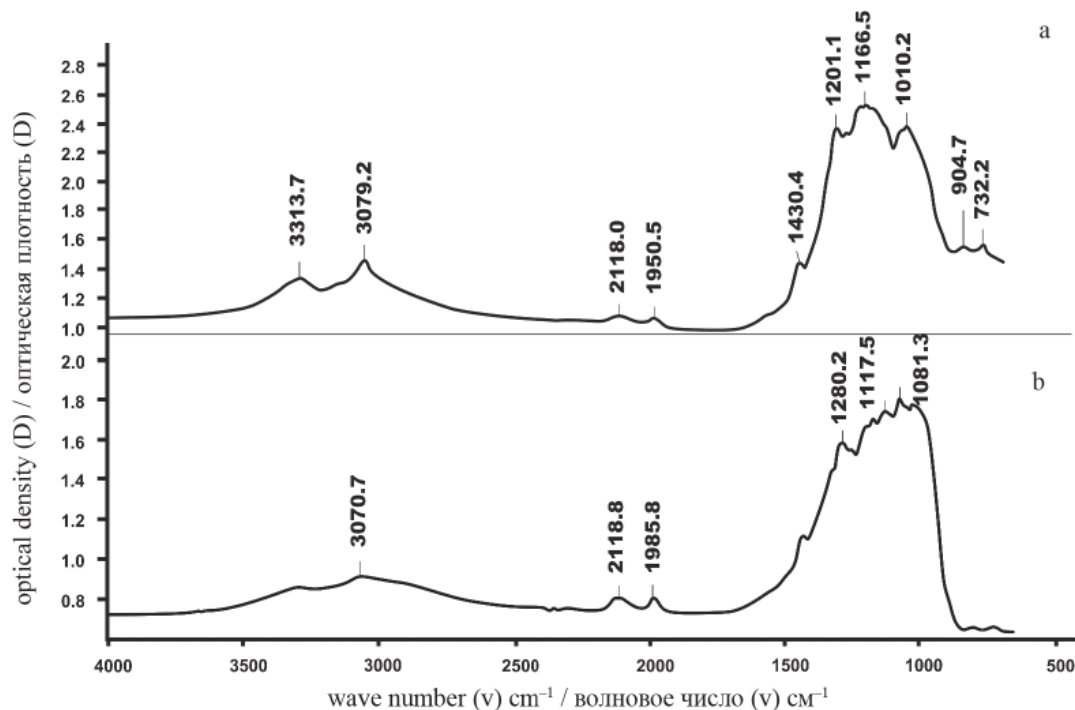


Fig. 6. IR spectrum of ruby (sample 1 — Longido, Tanzania, II A1)

Рис. 6. ИК-спектр рубина (обр.1 — Лонгидо, Танзания, II A1)

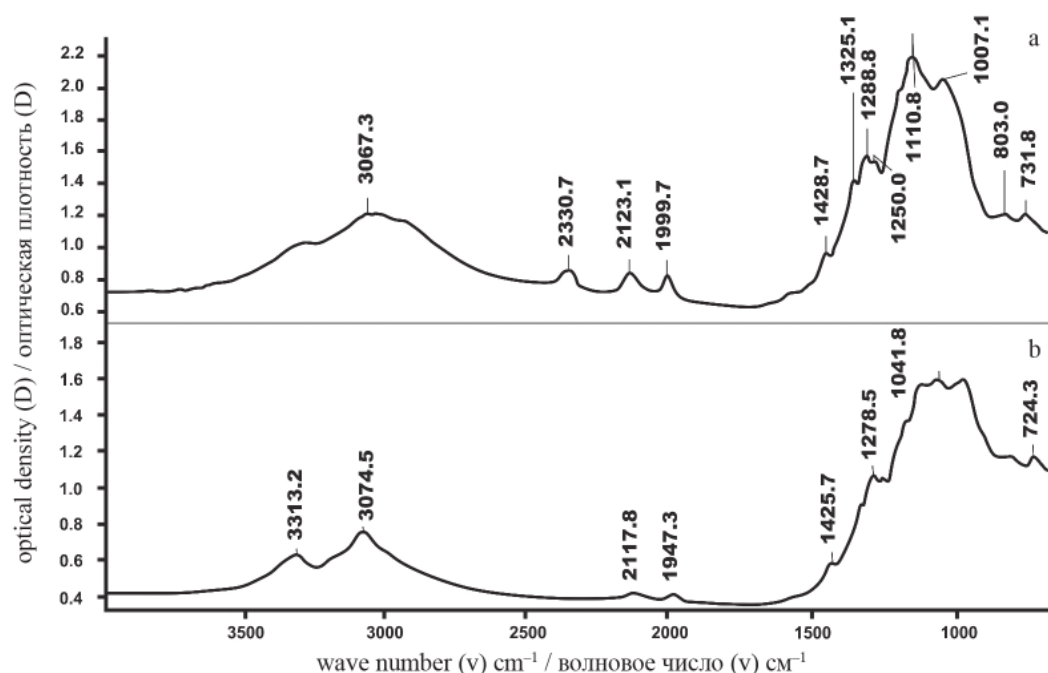


Fig. 7. IR spectrum of pink corundum (sample 40 — Morogoro Circle 40, Tanzania, II A2)

Рис. 7. ИК-спектр розового корунда (обр. 40 — Морогоро, Танзания, II A2)

rounded elongated or irregular shape or shape of negative crystals with elements of crystallographic cut. The size of secondary inclusions does not exceed 10 μm . Primary fluid inclusions with sizes from 5 μm and, in some cases, large secondary inclusions (from 5 μm) have been selected for the study.

According to the phase composition at room temperature all inclusions are single-phase. On cooling and heating it was found that all PVs contain liquid carbonic acid List of the main samples analysed (No. 3 Musse, Kashmir, India (blue No. 29, Zapskor, Kashmir; No. 47 ruby, Mysore,

Karnataka State, India; No. 4 Mura-Bora, Tanzania, No. 5 Ihosy, No. 40 pink corundum, Morogoro; No. 48 ruby in muscovite, Moro Goro, Tanzania; Madagascar (pegmatite); No. 7 Olkhon Island, Baikal, Russia; No. 10, Rai-Iz, Polar Urals, Russia; No. 19 Ilmensky Nature Reserve, Urals, Russia; No. 20 Budun on Olkhon, Baikal; No. 32 blue corundum, Olkhon Island, Baikal, Russia; No. 23 Ihosy; No. 30 Vatondradi, No. 34 leucosapphire, Ambusitra, Madagascar; No. 36 Sandnessien, Norway; No. 38 blue corundum, Koltashi village, Middle Urals, Russia; No. 39 corundum, Muzor, India.

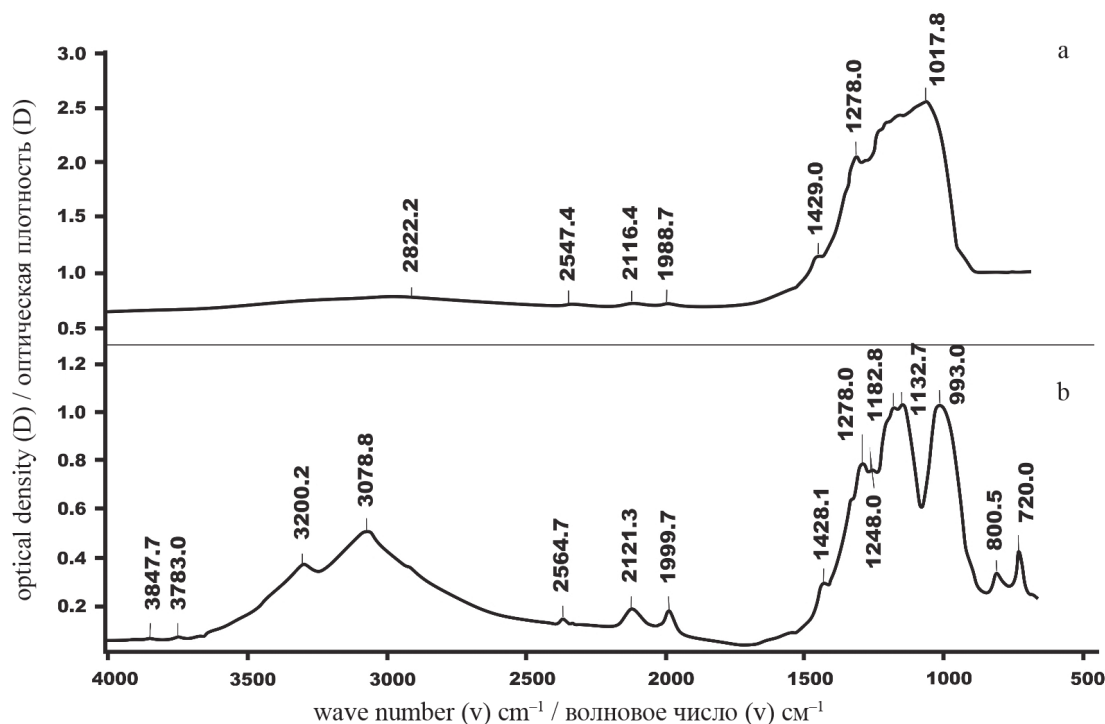


Fig. 8. IR spectrum of corundum (sample 44, Luc Yen-Yen Bai province, Vietnam, II A2)

Рис. 8. ИК-спектр корунда (обр. 44, провинция Лук Йен-Йенбай, Вьетнам, II A2)

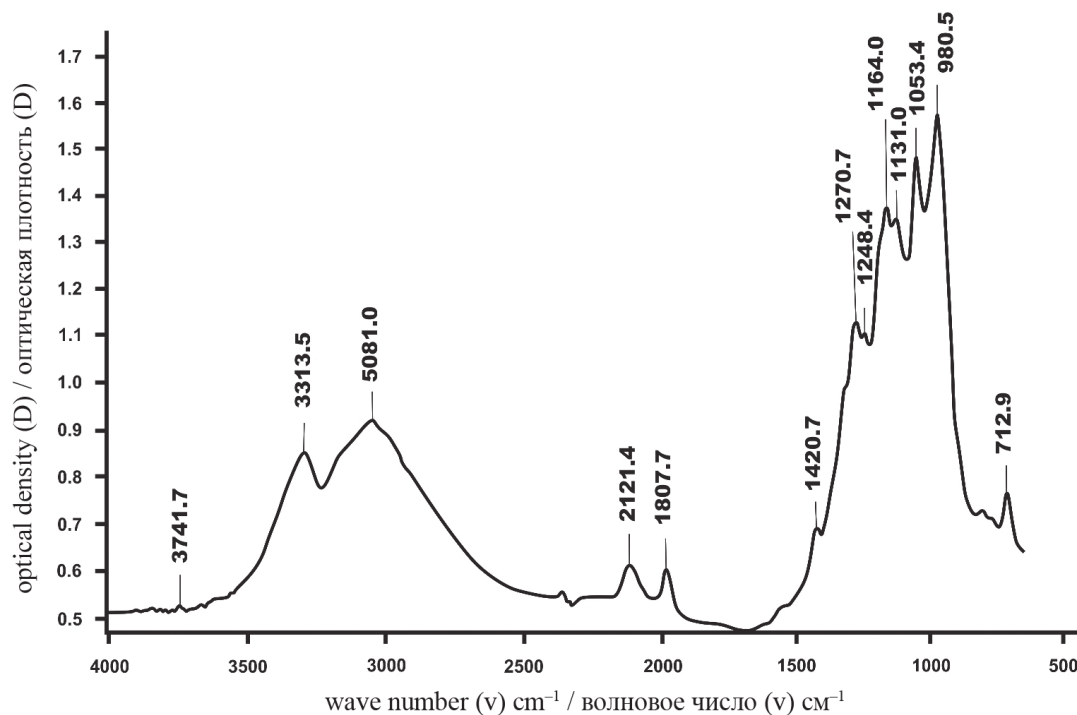


Fig. 9. IR spectrum of ruby (sample 53, Khitostrov, Karelia, Russia, II B1)

Рис. 9. ИК-спектр рубина (обр. 53, Хитостров, Карелия, Россия, II B1)

Two-phase PVs — gas + liquid — have been found in some corundums. According to the ratio of phases in them 2 types can be distinguished: 1 — with the gas phase occupying not more than 30 % of PV volume; 2 — with the gas phase occupying up to 50 % of PV volume. Fluid inclusions of the first type contain water-salt fluid. Fluid inclusions of the second type contain carbon dioxide-methane fluid.

The crystallization of all corundums was likely to occur in a heterogeneous medium consisting of immiscible

low-salinity water-salt and high-density carbonic acid fluids. The inclusions of the first type occur in chains and planes next to chains of inclusions of the second type (carbonic acid), which suggests their syngeneses, i.e., simultaneous trapping.

High-density carbonic acid with small amounts of other gases was the predominant component of the mineral-forming system during corundum crystallization. The amount of impurities (methane) in the inclusions varies from 12 to >1 % [7].

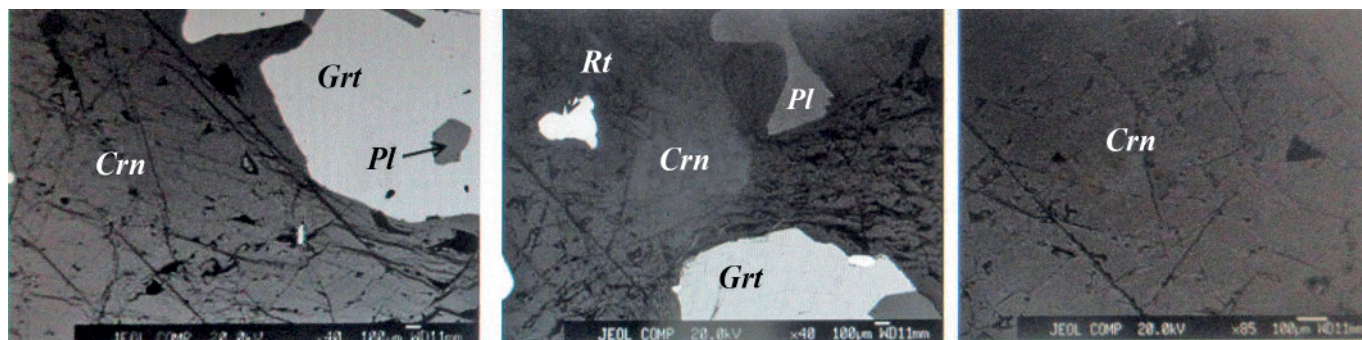


Fig. 10. Back-scattered electron (BSE) images. Mineral inclusions in corundum (sample 14 — corundum, Jegdalek, Afghanistan)

Рис. 10. Back-scattered electron (BSE) images. Минеральные включения в корунде (обр. № 14 — корунд, Jegdalek, Афганистан)

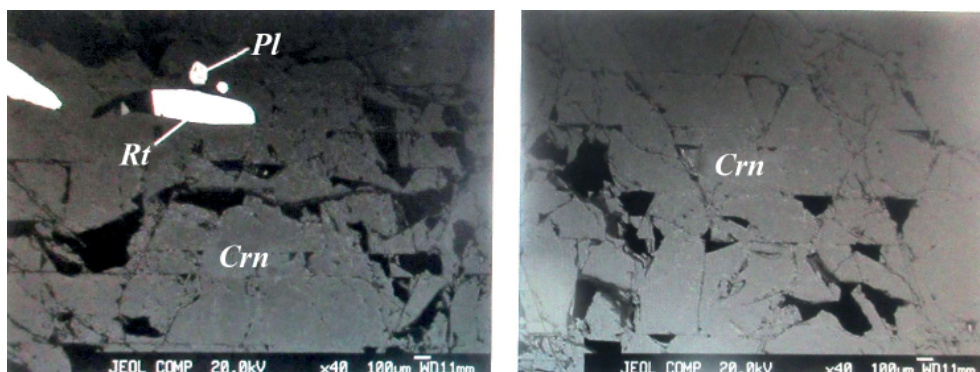


Fig. 11. Figure 11 Back-scattered electron (BSE) images. Mineral inclusions in corundum (sample 6 Karnataka, Mysore district, India)

Рис. 11. Back-scattered electron (BSE) images. Минеральные включения в корунде (обр. № 6 Karnataka, Mysore district, Индия)

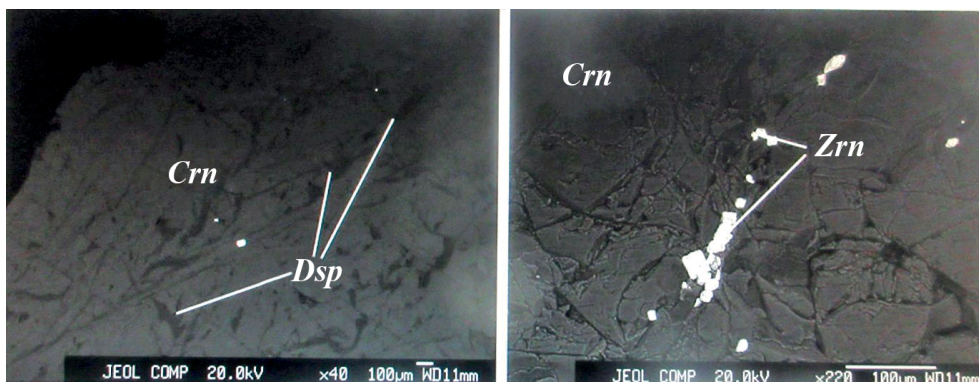


Fig. 12. Back-scattered electron (BSE) images. Mineral inclusions in leucosapphire (sample 34 Ambositra, Madagascar)

Рис. 12. Back-scattered electron (BSE) images. Минеральные включения в лейкосапфире (обр. № 34, Ambositra, Мадагаскар)

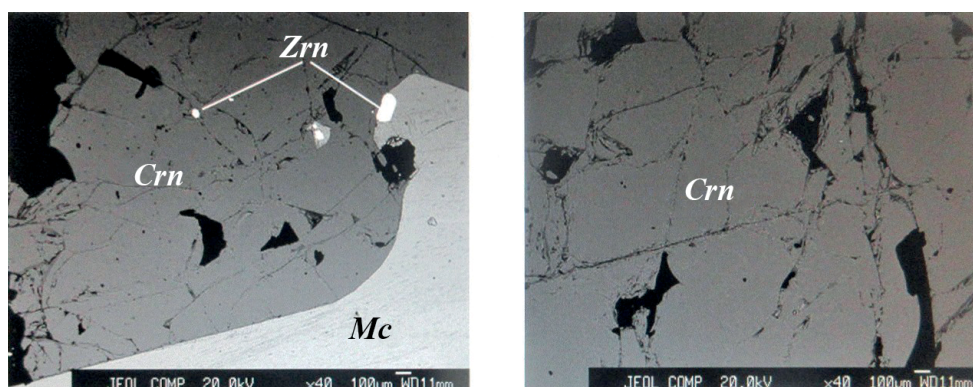


Fig. 13. Back-scattered electron (BSE) images. Mineral inclusions in sapphire (sample 23 Ihosy, Madagascar)

Рис. 13. Back-scattered electron (BSE) images. Минеральные включения в сапфире (обр. № 23, Ihosy, Мадагаскар)

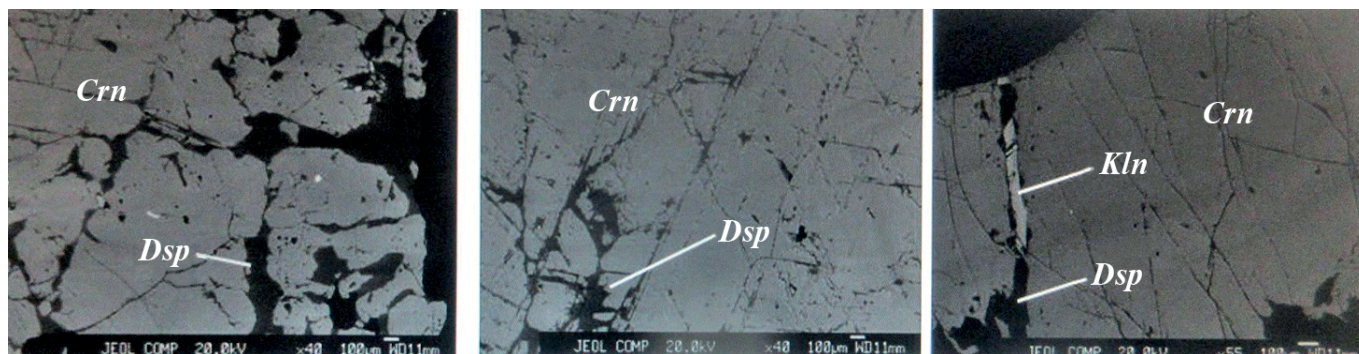


Fig. 14. Back-scattered electron (BSE) images Mineral inclusions in corundum (sample 44, Luc Yen-Yen Bai province, Vietnam)

Рис. 14. Back-scattered electron (BSE) images. Минеральные включения в корунде (обр. № 44, провинция Лук Йен-Йенбай, Вьетнам)

Main applications for corundum, rubies and sapphires

- for grinding precious stones, metals and optical glasses
- manufacturing of grinding machine wheels from cemented ground corundum sandpaper
- rubies are used as bearings and backstones in watch movements, ensuring high precision and prolonging their life. Up to 16 of these can be fitted in a single watch movement.
- sapphire is used to produce a superstrong glass known as sapphire crystal.
- sapphire crystal is popular for mobile phones
- rubies and sapphires are used in optical quantum generators (lasers)
- sapphire does not react with any acids and alkalis, resists high pressures and temperatures, harsh radioactive radiation
- sapphire windows in devices and apparatuses where vacuum, high temperatures and pressures reign, bathyscaphes etc.
- sapphire as a differential pressure sensor is used to detect emergency sections of gas pipelines
- a millimeter-long layer of corundum insulators replaces a five-centimeter-long layer of ordinary mineral wool
- corundum is a unique type of fibre-reinforced high-performance cement composite, which fulfils the highest requirements for new roads.

Conclusion

The systematisation and synthesis of available material and our own data on noble corundum deposits around the world provide an opportunity to assess the role of indigenous corundum-bearing objects in the geological history of their formation.

The first group includes primary deposits of magmatic, pegmatitic and metasomatic (postmagmatic) origin, and the second — includes polychronous and polyfacial primary metamorphic and metamorphogenic-metasomatic deposits.

Deposits of metamorphogenic type are generally older than deposits of other types. Their age is defined as Archean in Greenland, Neo-Archean-Paleoproterozoic in Russia (Karelia, etc.), South Asia (India, Sri Lanka, Myanmar,

Tajikistan, etc.) and East Africa (South Africa, Madagascar), Proterozoic in the USA (North Carolina) and Upper Paleozoic, and sometimes even older in Southern Russia, Africa, Asia and Australia (Ural, Kenya, Tanzania, Mozambique, etc.).

The analysis of the geological position and genesis of noble corundum deposits allows us to interpret the properties of rubies and sapphires and to recommend their use in traditional and special, including fundamental diagnostics.

The work was supported by the R&D project 210 IG KarSC RAS 121040600173-1

References

1. Andersen B. W. Payne G. J. The constancy of quartz and other minerals. *Gemmologist*, 1940, No. 9, 93 p.
2. Arlabosse, J.-M., Delaunay, A., Lenne, N. Les rubis de Vatomaniry. Madagascar. *Rev. Ass. Fr. Gemmol.*, AFG2018, 203, pp. 6–15.
3. Bodnar, R. J., Vityk M. O. Interpretation of Microthermometric Data for H₂O-NaCl Fluid Inclusions. In: De Vivo, B. and Frezzotti, M. L., Eds., *Fluid Inclusions in Minerals: Methods and Application*. Pontignosno-Siena, 1994, pp. 117–130.
4. Brownlaw, A. H., Komorowsky J-C. Geology and origin of the Yogo sapphire deposit, Montana. *Economic Geology*, 1988, 83(4), pp. 875–880.
5. Fanka, A.; Sutthirath, C. Petrochemistry, mineral chemistry, and pressure-temperature model of corundum-bearing amphibolite from Montepuez, Mozambique. *Arab. J. Sci. Eng.* 2018, 43, pp. 3751–3767.
6. Giuliani G., Groat L., Fallick A., Pignatelli I. and Pardieu V. Ruby Deposits: A Review and Geological Classification. *Mineralogy and Geochemistry of Ruby*. Minerals, 2020, 10, 597, pp. 11–93. DOI:10.3390/min10070597.
7. Giuliani, G.; Fallick, A. E.; Rakotondrazafy, A. F. M.; Ohnenstetter, D.; Andriamamonjy, A.; Rakotosamizanany, S.; Ralantoarison, T.; Razanatsheho, M. M.; Dunaigre, C.; Schwarz, D. Oxygen isotope systematics of gem corundum deposits in Madagascar: Relevance for their geological origin. *Mineral. Depos.*, 2007, 42, pp. 251–270. DOI:10.1007/s00126-006-0105-3.
8. Giuliani, G.; Ohnenstetter, D.; Fallick, A. E.; Groat, L.; Fagan, J. The geology and genesis of gem corundum deposits. In: *Geology of Gem Deposits*; Groat, L. A., Ed.; Mineralogical Association of Canada: Tucson, AZ, USA, 2014; Short Course Series; V. 44, pp. 29–112.



9. Giuliani, G.; Pivin, M.; Fallick, A. E.; Ohnenstetter, D.; Song, Y.; Demaiffe, D. Geochemical and oxygen isotope signatures of mantle corundum megacrysts from the Mbuji-Mayi kimberlite, Democratic Republic of Congo, and the Changle alkali basalt, China. *C.R. Geosciences*, 2015, 347, pp. 24–34.
10. Graham, I.; Sutherland, L.; Khin, Z.; Nechaev, V.; Khanchuk, A. Advances in our understanding of the gem corundum deposits of the West Pacific continental margins in-traplate basaltic fields. *Ore Geol. Rev.*, 2008, 34, pp. 200–215.
11. Grapes, R.; Palmer, K. (Ruby-sapphire)-chromian mica-tourmaline rocks from Westland, New Zealand. *J. Petrol.* 1996, 37, pp. 293–315.
12. Guo, J., O'Reilly, S. Y., Griffin, W.L. Corundum from basaltic terrains: a mineral inclusion approach to the enigma. *Contr. Miner. Petrol.*, 1996, V. 122, pp. 368–386.
13. Hong-sen X., Wei-guo Z., Wei H., Wen-ge Z., Jie G., Jian X. Discovery of corundum in alkali basalt at high temperature and high pressure. *J. Physics, Condensed Matter*, 2002, V. 14, pp. 11365–11368. DOI:10.1088/0953-8984/14/44/483
14. Hughes R. W. Ruby & Sapphire. RWH Publishing, 1997, 512 p.
15. Hughes, R. W., Manorotkul, W. & Hughes, E. B. Ruby & Sapphire: A Gemologist's Guide. Lotus Publishing, 2017, Bangkok, 816 p.
16. Hutchinson, M. T.; Nixon, P. H.; Harley, S. L. Corundum inclusions in diamonds-discriminatory criteria and a corundum composition dataset. *Lithos*, 2004, 77, pp. 273–286. DOI:10.1016/J.LITHOS.2004.04.006.
17. Iyer, L. A. N. The geology and gemstones of the Mogok stone tract, Burma. *Memoirs of the Geology Survey of India*, 1953, V. 82, pp. 7–100.
18. Jons, N., Schenk, V. Relics of the Mozambique Ocean in the central East African Orogen: Evidence from the Vohibory Block of Southern Madagascar. *J. Metam. Geol.*, 2008, 26, pp. 17–28.
19. Keulen, N.; Thomsen, T. B.; Schumacher, J. C.; Poulsen, M. D.; Kalvig, P.; Vennemann, T.; Salimi, R. Formation, origin and geographic typing of corundum (ruby and pink sapphire) from the Fiskenasst complex, Greenland. *Lithos*, 2020, pp. 36–367. DOI:10.1016/j.lithos.2020.105536.
20. Nam, N. V.; Minh, N. T.; Thuyet, and Nguy Tuyet Nhung, T. N. T.; Khoi, N. N.; Sutthirath, C.; Tuan, D. A. Ruby and sapphire from the Than-Huong-Truc Lau area, Yen Bai province, Northern Vietnam, *Gems & Gemology*, 2011, pp. 182–195 DOI:10.5741/GEMS.47.3.182.
21. Pham, V. L.; Hoàng, Q. V.; Garnier, V.; Giuliani, G.; Ohnenstetter, D. Marble-hosted ruby from Vietnam. *Can. Gemmol.* 2004, 25, pp. 83–95.
22. Pignatelli, I.; Giuliani, G.; Morlot, C.; Pham, V. L. The texture and chemical composition of trapiche ruby from Khoan Thong, Luc Yen mining district, northern Vietnam. *J. Gemmol.* 2019, 36, pp. 726–745.
23. Rakotosamizanany, S.; Giuliani, G.; Ohnenstetter, D.; Rakotondrazafy, A.F.M.; Fallick, A.E.; Paquette, J.-L.; Tiepolo, M. Chemical and oxygen isotopic compositions, age and origin of gem corundums in Madagascar alkali basalts. *J. S. Afr. Earth Sci.* 2014, 94, pp. 156–170.
24. Roedder, E. Fluid Inclusions. Systematics of Fluid Inclusions in Diagenetic Minerals. Mineralogical Society of America, 1984, V. 12, 644 p.
25. Saul J. M. A Geologist Speculates: On Gemstones, Origins of Gas and Oil, Moonlike Impact Scars on the Earth, the Emergence of Animals and Cancer. Second edition, online version, ©John M. Saul, 2015, 160 p. DOI:10.1080/00357529.2016.1172181.
26. Simonet, C.; Fritsch, E.; Lasnier, B. A classification of gem corundum deposits aimed towards gem exploration. *Ore Geol. Rev.* 2008, 34, pp. 127–133. DOI:10.1016/J.OREGEOREV.2007.09.002.
27. Smirnov S. Z., Izokh A. E., Kovyazin S. V., Mashkovtsev R. I., Trang Trong H., Ngo Thi P., Kalinina V. V., Pospelova L. N. Inclusions in Dak Nong placer sapphires, Central Vietnam: conditions of corundum crystallization in the continental crust. *J. Geol., Series B*, 2006, V. 28, pp. 58–70.
28. Sutherland, F. L.; Coenraads, R. R.; Abduriyim, A.; Meffre, S.; Hoskin, P. W. O.; Giuliani, G.; Beattie, R.; Wuhrer, R.; Sutherland, G.B. Corundum (sapphire) and zircon relationships, Lava Plains gem fields, NE Australia: Integrated mineralogy, geochemistry, age determination, genesis and geographic typing. *Mineral. Mag.*, 2015, 79, pp. 545–581.
29. Sutherland, F. L.; Coenraads, R. R.; Schwarz, D.; Raynor, L. R.; Barron, B. J.; Webb, G. B. Al-rich diopside in alluvial ruby and corundum-bearing xenoliths, Australian and SE Asian basalt field. *Mineral. Mag.*, 2003, 67, pp. 717–732. DOI:10.1180/0026461036740129.
30. Sutherland, F. L.; Khin, Z.; Meffre, F.; Thompson, J.; Goemann, K.; Kyaw, T.; Than, T. N.; Mhod, Z. M.; Harris, S. I. Diversity in ruby chemistry and its inclusions: Intra and inter-continental comparisons from Myanmar and Eastern Australia. *Minerals*, 2019, 9, 28 p. DOI:10.3390/min9010028.
31. Thomson, S. R. British Tertiary volcanic province. *Scott. J. Geol.*, 1982, V. 18, pp. 49–107.
32. Voudouris, P.; Mavrogenatos, C.; Graham, I.; Giuliani, G.; Melfos, V.; Karamelas, S.; Karantoni, V.; Wang, K.; Tarantola, A.; Khin, Z.; et al. Gem Corundum deposits of Greece: Geology, mineralogy and genesis. *Minerals*, 2019, pp. 9–49. DOI:10.3390/min9010049.
33. Yui Tzen-Fu, Wu Chao-Ming, Limtrakun P., Sricharn W. Oxygen isotope studies on placer sapphire and ruby in the Chanthaburi-Trat alkali basaltic gemfield, Thailand. *Lithos*, 2006, V. 86, pp. 197–211. DOI:10.1016/J.LITHOS.2005.06.002.
34. Barnov N. G., Melnikov E. P. *Geneticheskie tipy blagorodnykh korundov* (Genetic types of noble corundum). Mining Information and Analytical Bulletin, No. 6, pp. 79–85.
35. Barnov N. G., Melnikov E. P., Victorov M. A. *Mineralogiya mestozhdenii blagorodnykh korundov mira* (Mineralogy of noble corundum deposits of the world). *Otechestvennaya geologiya*, 2016, No.1, pp. 39–45.
36. Barnov N. G., Shchiptsov V. V. *Typologiya rubinov i ikh promyshlennoe znachenie* (Typology of rubies and their industrial significance). Mining industry, No. 6, pp. 127–132.
37. Kievlenko E. Ya. *Poisky i otsenka mestorozheniy dragtsennykh i podelochnykh kamney* (Search and evaluation of deposits of precious and ornamental stones). Moscow: Nedra, 1980, 160 p.
38. Kievlenko E. Ya., Chuprov V. I., Dramcheva E. E. *Decorativny i kollektzionnye mineraly* (Decorative collection minerals). Moscow: Nedra, 1987, 223 p.
39. Khachatryan G., Kryazhev G. K. *Metody analiza porodoobrazuyushch aktsessornykh minerelov rudnykh mestorozhdeniy s ispolzovaniem IK-Fure microscopa* (Method of analysis of rockforming and accessory minerals of ore deposits using IR-Fourier microscope). Ores and metals, 2010, No. 5, pp. 64–73.
40. Rossovsky L. N., Konovalenko S. I., Ananov S. A. *Usloviya obrazovaniya rubina v mramorakh* (Conditions for the formation of ruby in marbles). *Geology of ore deposits*, 1982, No. 2, pp. 57–66.



Organic matter, its generation potential, and the composition of the Artinskian deposits of the north of the Pre-Ural Foredeep (Timan-Pechora Province)

O. S. Kotik, V. A. Saldin

Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar

olga.procko@gmail.com; litgeo@geo.komisc.ru

This article discusses the results of lithological and geochemical studies of the Artinskian deposits and organic matter, which is a part of the petroleum source rocks of the northern part of the Pre-Ural Foredeep of the Timan-Pechora Province. The rocks are very diverse in composition (clastolites, pelitolites, carbonatolites and mixtolites) and structural and textural features. Mixtolites are widespread in shallow-marine environments (lower molasse deposits), which are associated with mixed terrestrial and marine organic matter. We recorded the predominance of poor and fair petroleum source rocks due to increasing terrigenous component. Mixtolites of the Kochmes area (HI of 240 mg HC/g TOC) are characterized by the best generation potential. Organic petrography studies indicate the predominance of bituminite (sapropel base) in the composition of organic matter, the terrigenous components dominates in the eastern regions adjacent to the Urals.

Keywords: *Pre-Ural foredeep, artinskian deposits, mixtolites, petroleum source rocks, organic matter, bituminite, generation potential.*

Органическое вещество, его генерационный потенциал и состав артинских отложений севера Предуральского краевого прогиба (Тимано-Печорская провинция)

О. С. Котик, В. А. Салдин

Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Проведено литолого-геохимическое исследование артинских отложений и органического вещества, входящего в состав нефтегазоматеринских пород северной части Предуральского краевого прогиба Тимано-Печорской провинции. Породы очень разнообразны по составу (кластолиты, пелитолиты, карбонатолиты и микстолиты) и структурно-текстурным особенностям. В мелководно-морских обстановках (нижнемолассовые отложения) широко распространены микстолиты, с которыми связано смешанное гумусово-сапропелевое органическое вещество. Отмечается преобладание бедных и средних нефтегазоматеринских пород за счет увеличения гумусовой составляющей. Наилучшими генерационными показателями характеризуются микстолиты Кочмесской площади (HI – 240 мг УВ/г C_{орг}). Углетепетрографические исследования указывают на преобладание битуминита (сапропелевая основа) в составе органического вещества, гумусовая составляющая доминирует в восточных районах, примыкающих к Уралу.

Ключевые слова: *Предуральский краевой прогиб, артинские отложения, микстолиты, нефтематеринские породы, органическое вещество, битуминит, генерационный потенциал.*

Introduction

Currently, the problems of oil and gas bearing potential of foredeeps are relevant all over the world [1, 4, 5]. The studies of petroleum source rocks, assessment of their generation potential, transformation of organic matter (OM), characteristics of the lithological-facies features of petroleum source rocks and enclosing strata are carried out. Trough zones of fold-thrust areas in various regions of the world (Zagros fold system (Iran, Iraq), basins of Maturin (Venezuela), Chaco (Bolivia, Argentina), Llanos (Colombia), Tarim (China)) are among the largest areas in terms of oil and gas production [1, 3, 4].

The northern part of the Pre-Ural Foredeep and the adjacent areas of the western slope of the Urals are among the promising areas for prospecting and exploration for oil and gas in the Timan-Pechora province [9, 13]. Geological

exploration surveys carried out here in recent years have discovered new oil deposits (Nersetinskoe), gas deposits (Levogrubbyuskoe) and new hydrocarbon deposits at known oilfields (Intinskoe) [9]. Limited knowledge of deep drilling and a complex tectonic structure are the main factors that restrain the active involvement of the territory in the exploration process. These negative factors also include poorly developed models of the structure and formation of promising sedimentary formations. The issues of depositional settings and facies modeling for this area are covered mainly in large generalizations for the Pechora Basin [8, 15]. Results of a comprehensive study of oil and gas content issues (source rock and enclosing strata estimates) of the Pre-Ural Foredeep are published [6, 7, 15]. One of the promising oil and gas bearing strata are Artinskian terrigenous deposits, which are part of the Permian (Upper

For citation: Kotik O. S., Saldin V. A. Organic matter, its generation potential and the composition of the Artinskian deposits of the north of the Pre-Ural Foredeep (Timan-Pechora Province). Vestnik of Geosciences, 2022, 9(333), pp. 15–20, doi: 10.19110/geov.2022.9.2.

Для цитирования: Котик О. С., Салдин В. А. Органическое вещество, его генерационный потенциал и состав артинских отложений севера Предуральского краевого прогиба (Тимано-Печорская провинция) // Вестник геонаук. 2022. 9(333). С. 15–20. DOI: 10.19110/geov.2022.9.2.

Paleozoic) oil and gas complex. They are widespread in the north of the Pre-Ural Foredeep and are quite thick. This paper deals with the composition and structure of the Artinskian rocks, the hydrocarbon potential as well as considers the type OM of the petroleum source rocks.

Objects and research methods

The study area is located within the Pre-Ural Foredeep: the Chernyshev Ridge, Kosyu-Rogovaya and Korotai Kha Depressions. In total, the following nine well sections were studied: South-Stepkovo zhskaya-1, Khosedayu-Neruyuskaya-6, Povarnitskaya-21, Bergantymylkskaya-1,3, Kochmesskaya-1,3, Middle-Kochmesskaya-2, Palnikshorskaya-1, and 2 outcrops along the Kozhim and Silovayaha rivers. The lithological and geochemical studies included the optical-microscopic method, complete chemical silicate analysis (wet), silicate X-ray fluorescence analysis and diffractometric analysis of clays. Petroleum source rocks were investigated by organic petrography as well as by organic geochemistry methods: organic carbon determination — C_{org} , %; chloroform bitumoid — A-CBA, %; gas-liquid chromatography of the aliphatic fraction — GLC (Syktyvkar); Rock-Eval pyrolysis (Moscow, VNIGNI).

Results and discussion

Material composition of the rocks

The Artinskian rocks are represented by clastolites, pelitolites, carbonatolites and mixtolites (rocks of mixed composition), formed in deep-water and shallow-water marine environments [6, 14]. In the east of the study area in the north of the Pre-Ural Foredeep, a deep-sea depression filled with terrigenous flysch sediments was formed in the Artinskian age. During the Artinskian stage, carbonate sedimentation continued in shallow-water shelf environment along the strike in a westerly direction, within the Kochmes area [8]. In the Late Artinskian – Early Kungurian time, terrigenous and terrigenous-carbonate deposits of the lower molasse accumulated everywhere in shallow-sea environments. The investigated well sections are represented mainly by coastal-marine sediments of the lower molasse; terrigenous flysch sediments were studied along the outcrops of the Kozhim and Silovayaha rivers. Artinskian molasse deposits are represented by a thin alternation of layers of predominantly mixed siliceous-terrigenous and carbonate compositions. The total thickness of the Artinskian deposits is greatest in the central parts of the Kosyu-Rogov Depression. The maximum thickness of flysch sediments is 1.5 km (increasing eastward), and the maximum thickness of gray-colored marine molasse is up to 3 km [6]. Assessment of the distribution of source rocks in the Artinskian complex, according to the data of average gamma-activity (well logging), showed that their greatest thickness is confined to the southern and southeastern parts of the Kosyu-Rogov Depression.

Artinskian rocks are diverse in composition as well as in structural and textural features. Table 1 shows brief characteristics of some types of rocks in the studied sections (Bergantymylkskaya, Padimeyskaya, Kochmesskaya, Povarnitskaya, Khosedayu-Neruyuskaya areas), which on the modular diagram [16] GM (hydrolyzate module) — $Na_2O + K_2O$ (sum of alkalis) (Fig. 1, f) form 5 clusters (clusters No. I, II, III, IV, V). Outside the clusters, there are rel-

atively clean carbonatolites (Povarnitskaya and Khosedayu-Neruyuskaya areas).

Organic matter composition and its hydrocarbon potential

Contemporary C_{org} (TOC) contents in clayey rocks of flysch deposits vary from 0.7% (Silovayaha River) to 3.7 % (Kozhim River), and has the range of 0.5–3.8 % in mudstones of terrigenous and terrigenous-carbonate molasses. According to organic petrography and geochemical studies, the OM contains producers of terrestrial and marine material (Fig. 2, a–c). In general, a zone with a similar mixed composition of OM (terrestrial and marine), which differs in the proportion of terrigenous components, is recognized in the Artinskian deposits. The lateral change in geochemical parameters occurs due to the catagenetic transformations of OM from the southern part of the Kosyu-Rogovaya depression to the northeast of the Korotai Kha Depression.

Rock-eval data indicate a change in the values of the hydrogen index (HI, mg HC/g TOC) in a wide range from the first tens to 240 (Fig. 2, h). The decrease in the generation rate is due to a large proportion of terrigenous detrite. Higher HI values — 215–240 mg HC/g TOC were found in shallow-water shelf mixtolites and carbonatolites of the Kochmes area (clusters I — III), where the proportion of terrigenous components in OM is reduced and prevails the bituminite, a structureless marine type substance (Fig. 2).

In comparison with the entire Permian terrigenous complex on the studied territory, the Artinskian deposits, which contain predominantly marine OM, have an initially higher hydrocarbon (oil) potential. The Kungurian coal-bearing strata generally have a low hydrocarbon potential [11, 12]. Increased values are only noted in local areas of the northern regions (Vorkutsky), where the proportion of liptinite components in the OM increases [10–12]. The total assessment of the possible hydrocarbon generation of an oil character will be significantly higher in the Artinskian complex than in the coal-bearing one due to the predominance of type I–II of the initial OM and catagenetic transformation sufficient for fluid generation.

According to the published data, the catagenetic transformation of the OM of the Artinskian deposits increases towards the Ural folded structure. The maturity of OM varies from gradations of MC_1 – MC_2 on the western side of the Kosyu-Rogov Depression to gradations AC_{1-2} on its eastern side and in the Korotai Kha Depression [6]. The organic petrography and Rock-eval data carried out indicate the unfinished generation of hydrocarbons in the Artinskian deposits of the Kochmesskaya, Khosedayu-Neruyuskaya, Bergantymylkskaya, Padimeyskaya and South-Stepkovo zhskaya areas, where these deposits have not yet left the oil window zone (catagenesis gradation, MC_2).

In the indicated areas, in various types of rocks the active release of bitumen (Bit) from bituminite (L_{bit}) is very clearly visible (Fig. 2, d, e). In the zone of higher maturity ($Ro > 0.85$ %, MC_3 gradation) in the Kozhimskaya and Middle-Kochmesskaya areas, bituminous smears and excretions from OM are not observed, bituminite has a residual appearance, and the bulk of the rock is represented by terrigenous detrite (vitrinite and inertinite Fig. 2, d, f, g). The main generation of hydrocarbons from the Artinskian formations source rocks within the eastern part



Table 1. The main types of Artinskian rocks in the north of the Pre-Ural Foredeep
Таблица 1. Основные типы артинских пород севера Предуральяского краевого прогиба

Cluster (Fig. 1, f) / area Кластер / площадь	Composition of lithological rock types Состав литологических типов пород	Composition of rock-forming components Состав породообразующих компонентов
I Kochmesskaya, Povarnitskaya, Khosedayu- Neruyuskaya	Bioclastic (spicular) lime- stones, silicified, with abundant silty-sandy ad- mixture, bioturbated (car- bonate-siliceous-clayey in various ratios), Fig. 1, a–c	Carbonate component (11–55 %): calcite bioclastic (up to 70 %) – sponge spicules (60–90 %), crinoids, bryozoans, ostracods, brachio- pods, foraminifera; micro-grained and pelitomorph calcite (rare- ly dolomite?). Traces of the vital activity of organisms (bioturbation) are 10–25 %, composed of pelitomorph calcite and dolomite (?). The terrigenous fine-grained component (15–40 %) consists of frag- ments of quartz, albite, and potassium feldspar; glauconite, mus- covite, leucoxene, and iron hydroxides and pyrite are less common. The siliceous component (10–35 %) is newly formed quartz (usually in the form of chalcedony).
II Kochmesskaya	Carbonate silty sandy mudstone with sliding micro-folds	The predominant part of the rock (about 55–60 %) is of micro- grained-pelitomorph texture of clay, siliceous and carbonate compositions. Clay material with characteristic aggregate extinc- tion. The clastic component estimated at 40–45 % of the total rock is represented by quartz and silty-sandy feldspars (from 0.02 mm to 0.10 mm). The silty sandy material is distributed over the thin section in lenticular interlayers. There can be found remnants of sponge spicules of siliceous and calcareous compositions as well as rare fragments of ostracod valves. Abundant formations of diagenet- ic pyrite are observed in some areas of the thin section.
III Kochmesskaya, Padimeyskaya	Finely interbedded silty sandstones and silty mud- stones with a clay-si- liceous binding mass (Padimey), with a car- bonate admixture and traces of bioturbation (Kochmesskaya), Fig. 1, d, e	The rocks have a fine-cyclite (3–10 mm) structure, a sharp bottom, sometimes with subsidence microstructure. The clastic part (up to 40–60 %) is represented by quartz, feldspars (acidic) and single rock fragments, with an abundance of terrestrial OM in bedding. The ce- menting matrix (40–60 %) is of quartz-feldspar or clay-chlorite com- position with micro-grained quartz or carbonate admixture (frag- ments of sponge spicules, ostracods).
IV Berghantymylskaya, Padimeyskaya	Graywacke sandstone, fine-grained, poorly sor- ted, with varying degrees of roundness and film- porous (carbonate (up to 30 %) and clayey-silty ma- trix (10 %).	The structure is massive, the texture is from silty to sandy (medi- um-grained), with a predominance of a fine-grained (0.10–0.25 mm) component. The roundness of the clastic part is predominantly 1–2 points. Clastic part (70–90 %) – quartz, potassium feldspar, plagio- clase, chlorite, biotite, muscovite, iron oxides and hydroxides; rock fragments – silicites, effusive rocks of different composition, granit- oids, indeterminate chloritized rocks.
V Povarnitskaya	Slightly sandy siltstones with a carbonate-sili- ceous-clayey matrix, thin- layered, with an abun- dant of detrite terrestrial and marine OM	The structure is thin-layered. The clastic part is fine-grained (0.03– 0.1 mm) – quartz, feldspar, and there also can be found lenticular formations of cryptocrystalline quartz (neoplasms?). Carbonate component (40–65 %): calcite bioclastic (up to 60 %) – ostracods, foraminifera, brachiopods, bryozoans, crinoids and spherulites; pelitomorph calcite. Cement is carbonate-siliceous-clayey. Detrite of mixed terrigenous and marine composition with separate inclu- sions of macrospores (transferred) is well diagnosed among the OM components.
Outside the cluster Povarnitskaya, Khosedayu- Neruyuskaya	Limestones (floutstones according to Dunham [2]) with terrigenous silty- sand admixture, with si- licification and rarely do- lomitization (rhombohe- drons)	Carbonate component (40–65 %): calcite bioclastic (up to 60 %) – crinoids, bryozoans, sponge spicules, ostracods, brachiopods, fu- sulinides; pelitomorph calcite (rarely dolomite?) up to 40 %. Terrigenous component (17 %) – fragments of feldspar and quartz with a predominance of the latter. Siliceous matter (5–10 %) – new- ly formed cryptocrystalline quartz replaces the shells and cavities of bryozoans and fusulinids. There are also crinoid segments replaced by glauconite; pyrite is ubiquitous, it is framboidal and forms large crystals (up to 1.2 mm).

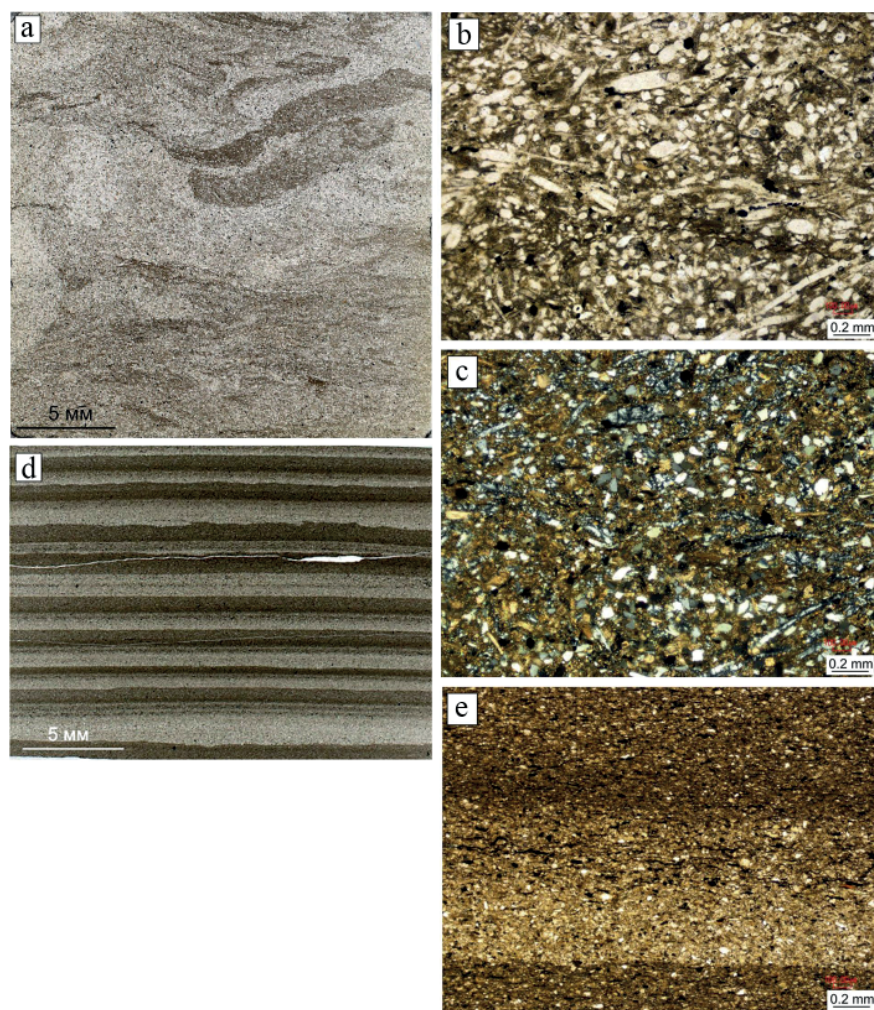


Fig. 1. Some rock types from the Artinskian sequences of the Kosyu-Rogovaya Depression; a–c – Kochmesskaya-3 well, depth 1522.4 m, sample 9/1; a – silicified spicular limestone with clay-silty-sandy admixture (scanned thin section); b – detail (a), thin section without analyzer; c – with an analyzer; d–e – Padimeyskaya-1 well, depth 1415.5 m, sample 4/2; d – thin cyclites of siltstones and mudstones with gradational bedding (scanned thin section); e – detail (d), thin section without analyzer; f – modular diagram: hydrolyzate module (GM) – sum of alkalis ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) according to [16]

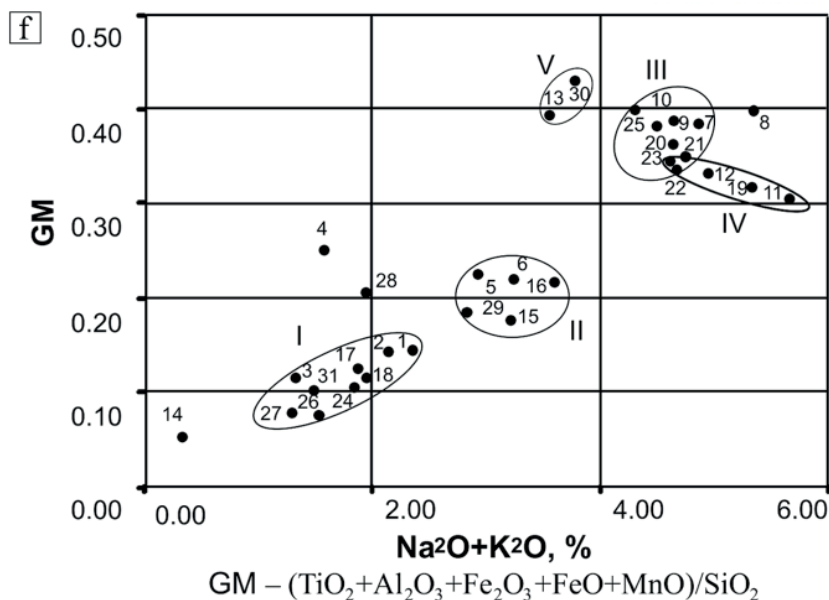


Рис. 1. Некоторые типы пород из артинских последовательностей Косью-Роговской впадины: а–с – скв. Кочмес-ская-3, гл. 1522.4 м, обр. 9/1; а – спикуловый известняк кремнелый с глинисто-алевро-песчаной примесью (сканированный шлиф), б – деталь (а), шлиф без анализатора; с – с анализатором; д, е – скв. Падимейская-1, гл. 1415.5 м, обр. 4/2; д – тонкие циклиты алевролитов и аргиллитов с градационной слоистостью (сканированный шлиф), е – деталь (д), шлиф без анализатора; ф – модульная диа-грамма: гидролизатный модуль (GM) – сумма щелочей ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) по [16]

of the Kosyu-Rogov Depression has been completed. The latter is confirmed by the level of OM maturity and the earlier estimate of the generation time by petroleum source rocks of the Pre-Ural Foredeep [6].

Conclusions

The Artinskian rocks of the north of the Pre-Ural Foredeep are very diverse in composition and structural and textural features. A wide distribution of shallow-ma-

rine mixtoliths was revealed in the lower molasse, in which a mixed terrestrial and marine OM predominates. It was established the presence of poor and fair petroleum source rocks, the hydrogen index varies from a few tens to 240 mg HC/g TOC. A decrease in the generation rate occurs due to a large proportion of terrigenous detrite in the OM. The highest HI values, 240 mg HC/g TOC, were found in the mixtoliths of the Kochmesskaya area, where bituminite (marine components) predominates in the OM.

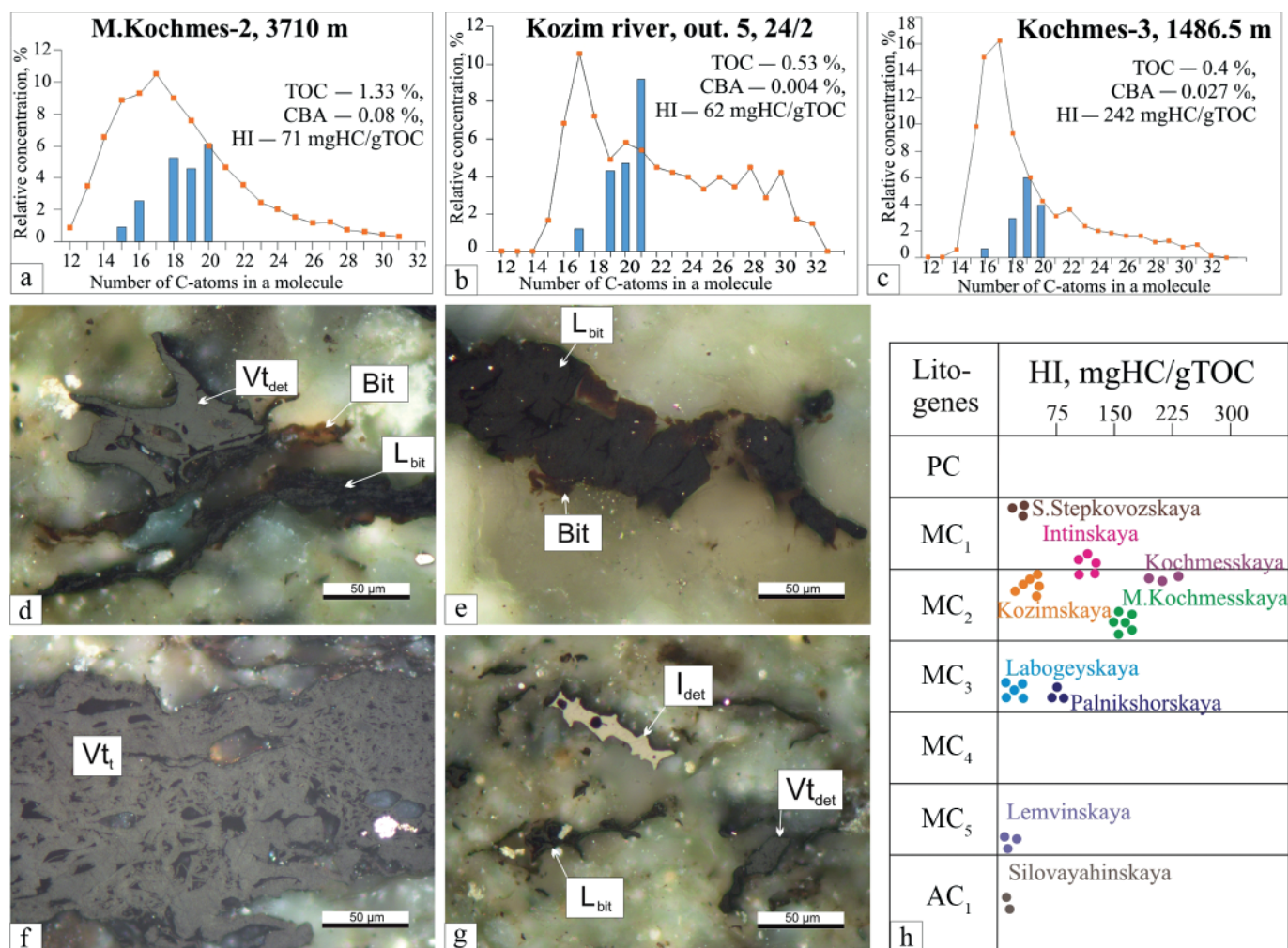


Fig. 2. Histograms of normal and isoprenoid alkanes (a–c) distribution, examples of organic matter inclusions (d–g) and changes in the hydrogen index (h – HI) in P₁ar rocks (d – Bergantymylskaya-1 well, depth of 2000.1 m, sample 5-1a; e – Padimeyskaya-1 well, depth 1402.1 m, sample 2-2; f – Padimeyskaya-1 well, depth 1415.2 m, sample 4-4; g – Padimeyskaya-1 well, depth 1414.9 m, sample 4-1; polished sections, reflected light, oil immersion, $\times 50$. L_{bit} – bituminite (liptinite group); Vt_t – telinite, Vt_{det} – vitrodetrinite (vitrinite group); I_{det} – inertodetrinite (inertinite group); Bit – bitumen. Compiled with additions for [6]

Рис. 2. Гистограммы распределения нормальных и изопреноидных алканов (а – с), примеры включений органического вещества (d–g) и изменение водородного индекса (h – HI) в породах P₁ar (d – скв. Бергантимыльскская-1, гл. 2000.1 м, обр. 5-1а; e – скв. Падимейская-1, гл. 1402.1 м, обр. 2-2; f – скв. Падимейская-1, гл. 1415.2 м, обр. 4-4; g – скв. Падимейская-1, гл. 1414.9 м, обр. 4-1; шлифы, белый свет, масляная иммерсия, ув. $\times 50$. L_{bit} – битуминит (группа липтинита); Vt_t – телинит, Vt_{det} – витродетритинит (группа витринита); I_{det} – инертодетритинит (группа инертинита); Bit – битум. Составлен с дополнением по [6]

We are grateful to our colleagues, I. L. Mochalova and O. V. Valyaeva for their help in carrying out the research. The work used data obtained on the analytical equipment of the Center for Collective Use «Geonauka», Syktyvkar.

The study was carried out within the State Assignment of the projects № 1021051101644-0-1.5.1 and № 1021062 311457-5-1.5.6 of the Institute of Geology Komi SC UB RAS.

References

1. Bullock L., Parnell J., Muirhead D., Armstrong J., Schito A., Corrado S. A thermal maturity map based on vitrinite reflectance of British coals. Journal of the Geological Society. V. 176, 2019, pp. 1136–1142. <https://doi.org/10.1144/jgs2019-055>.
2. Danham R. J. Classification of carbonate rock according to depositional texture. Classification of carbonate rock. Symposium Amer. Assoc. Petrol. Geol. Mem (Ed. by Ham V E), V. 1, 1962, pp. 108–121.

3. Mora A. Petroleum systems of the Eastern Cordillera, foothill basins, and associated Llanos basin: Impacts on the prediction of large scale foreland and foothill petroleum accumulations. AAPG Bulletin, V. 99, No. 8, 2015, pp. 1401–1406. DOI:10.1306/bltninto032615.

4. Opera A., Alizadeh B., Sarafdokht H., Janbaz M., Fouladvand R., Heidarifard M. H. Burial history reconstruction and thermal maturity modeling for the middle cretaceous–early Miocene petroleum system, southern dezful embayment, SW Iran. International Journal of Coal Geology, V. 120, 2013, pp. 1–14. DOI:10.1016/j.coal.2013.08.008.

5. Pitman J. K., Steinshouer D., Lewan M. D. Petroleum generation and migration in the Mesopotamian Basin and Zagros Fold Belt of Iraq: results from a basin-modeling study. GeoArabia–Manama, V. 9, No. 4, 2004, pp. 41–72. DOI:10.2113/geoarabia090441.

6. Anischenko L. A., Klimenko S. S., Ryabinkina N. N., Malyshev N. A., Ryabinkin S. V., Kuplevich I. L., Zakharov A. A.,

Prozorov S. F., Antonov V. I., Ivanov V. V., Kuznetsov N. I., Yudin V. M. *Organicheskaya geokhimiya i neftegazonosnost permskikh otlozheniy severa Predural'skogo progiba* (Organic geochemistry and oil and gas-bearing of the Permian deposits in the north of the Pre-Ural foredeep). Saint Petersburg: Nauka, 2004, 214 p.

7. Bazhenova T. K., Shimansky V. K., Vasilieva V. F., Shapiro A. I., Yakovleva (Gembitskaya) L. A., Klimova L. I. *Organicheskaya geokhimiya Timano-Pechorskogo basseina* (Organic geochemistry of the Timan-Pechora basin). Saint Petersburg: VNIGRI, 2008, 164 p.

8. Galkina L. V. *Karta litofatsy artinskogo iarysa niznei permi* (Map of lithofacies of the Artinskian stage of the Lower Permian). Timan-Pechora sedimentary basin: Atlas of geological maps. Ukhta: TP SIC, 2000, 64 p.

9. Danilov V. N. *Griada Chernysheva: geologicheskoe stroenie i neftegazonosnost* (Chernysheva Ridge: geological structure and oil and gas content). Saint Petersburg: Renome, 2017, 288 p.

10. Kotik O. S., Kotik I. S., Kargieva T. G. *Permskiye otlozheniya yugo-vostoka Korotaihinskoy vpadiny: uglepetrografiya, geokhimiya i neftegazogeneratsionnyi potentsial* (Permian deposits in the southeast of Korotaihinsky depression: coalpetrography, geochemistry and hydrocarbon potential). *Geologiya nefti i gaza*, 2017, V. 4, pp. 91–102.

11. Kotik O. S., Valyaeva O. V. Organic matter and geochemistry of Kungurian coals from Northern Pre-Ural Foredeep. *Georesursy*, 2017, V. 19, No. 2, pp. 117–121. DOI <http://doi.org/10.18599/grs.19.2.5>

12. Kotik O. S., Valyaeva O. V. *Tipy organicheskogo veshchestva i generatsionnyy potentsial kungurskikh terrigennykh otlozheniy severa Predural'skogo krayevogo progiba* (Types of organic matter and generation potential of kungurian terrigenous deposits of Pre-Ural Foredeep). *Georesursy*, 2014, V. 2, No. 57, pp. 51–55. DOI <http://dx.doi.org/10.18599/grs.57.2.7>

13. Nikonov N. I. *Skladchato-nadvigovyye zony neftegazonakopleniya Timano-Pechorskoy provintsii i problemy ikh osvoyeniya* (Fold overthrust accumulation zone of the Timan-Pechora province and problems of their development). *Nedropol'zovaniye XXI vek*, 2013, V. 4, No. 41, pp. 46–50.

14. Saldin V. A. *Novye dannye po geologii niznepemskikh otlozheniy r. Kojym (Pripoliarnyi Yral)* (New data on the geology of the Lower Permian deposits of the r. Kozhym (Subpolar Urals)). Lithogenesis and geochemistry of sedimentary formations of the Timan-Ural region, 2002, No. 4, pp. 11–33.

15. Teplov E. V., Larionova Z. V., Beda I. Yu., Dovzhikova E. G., Kuranova T. I., Nikonov N. I., Petrenko E. L., Shabanova G. A. *Prirodnyye rezervuary neftegazonosnykh kompleksov Timano-Pechorskoy provintsii* (Natural reservoirs of oil and gas complexes of the Timan-Pechora province) GUP RK TP SIC. Saint-Petersburg: Renome, 2011, 286 p.

16. Yudovich Ya. E. and Ketris M. P. *Osnovy litokhimii* (Fundamentals of lithochemistry). Saint Petersburg: Nauka, 2000, 479 p.

Received / Поступила в редакцию 20.07.2022



Золото из аллювиальных отложений Пуйвинского района (Приполярный Урал)

С. К. Кузнецов, К. Г. Пархачева, В. Н. Филиппов

Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

kuznetsov@geo.komisc.ru

В Пуйвинском районе, находящемся в юго-восточной части Приполярного Урала, известно несколько золотоносных россыпей и россыпепроявлений, однако сведения о самом золоте являются недостаточно полными, что обуславливает актуальность исследований. В результате изучения шлихового золота из аллювиальных отложений участков Хартес, Сертынья, Ойка, Дорожный, Боровой установлено, что оно преимущественно мелкое, форма частиц пластинчатая, утолщенно-комковидная, сложная. Окатанность частиц золота средняя, с незначительной долей неокатанных и хорошо окатанных частиц. В составе золота почти всегда присутствует серебро, реже отмечается медь. В единичных случаях в пробах наряду с золотом встречается электрум, отличающийся повышенным содержанием серебра. У отдельных частиц золота наблюдаются узкие прерывистые высокопробные каймы, обусловленные выносом серебра в экзогенных условиях. Коренные источники представлены, вероятнее всего, зонами развития золотоносной вкрапленной и прожилково-вкрапленной сульфидной минерализации, золотосульфидно-кварцевыми жилами, локализованными в породах разного состава и возраста.

Ключевые слова: золото, аллювий, Пуйвинский район, Приполярный Урал.

Gold from alluvium of the Puyva region (the Subpolar Urals)

S. K. Kuznetsov, K. G. Parkhacheva, V. N. Filippov

Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar

In the Puyva region, located in the southeastern part of the Subpolar Urals, several gold-bearing placers and placer occurrences are known; however, information on gold itself is not complete enough, which makes the research relevant. The study of stream gold from the alluvium of the Khartes, Sertynya, Oika, Dorozhny, and Borovoy areas, has revealed that the gold is predominantly small; the particle shape is lamellar, thickened-lumpy, and complex. Gold roundness is medium; the portion of unrounded and well-rounded particles is insignificant. Silver is almost always present in gold, copper is less often noted. In some samples, electrum of a high silver content is found along with gold. Single gold particles have narrow, discontinuous high-fineness rims due to the removal of silver under exogenous conditions. Placer gold is gold of close wash-down; its original sources are probably represented by hydrothermal gold-sulfide-quartz veins localized in rocks of different composition and age.

Keywords: gold, alluvium, the Puyva region, the Subpolar Urals.

Введение

На Приполярном Урале золото довольно широко распространено в аллювиальных отложениях. В Кожимском, Хобеинском, Маньинском районах имеется ряд промышленных россыпных месторождений, в том числе разрабатывавшихся. В ходе геолого-съёмочных и поисковых работ выявлены коренные золотосульфидные и золотосульфидно-кварцевые рудопроявления — Караванное, Синильга, Лапчавож, Радейта и мелкие месторождения — Сосновое, Тэлаиз, Воргавож, а также проявление, связанное с корами выветривания, наложенными на зоны развития золотосульфидной минерализации, — Каталамбинское. Кроме того, в Кожимском районе, в водораздельной части хребта Малдынырд открыто золоторудное месторождение Чудное, характеризующееся ассоциацией золота с фукситом и минералами палладия при почти полном отсутствии сульфидов. Сведения о россыпной и коренной золотоносности региона, минералогии золота изложены в работах В. П. Водолазской, Н. М. Риндзюнской, Л. В. Акимова, А. И. Ладыгина, Н. М. Макова, А. А. Малюгина,

М. Б. Тарбаева, А. Ф. Карчевского, Л. И. Ефановой, С. А. Онищенко, Г. И. Бойчевского, Н. В. Повонской и других геологов.

Большой интерес представляет выявление региональных рудно-минералогических закономерностей, касающихся, в частности, россыпного золота. Форма и величина частиц золота, степень окатанности, состав и содержание элементов-примесей несут важную генетическую информацию и способствуют решению прогнозно-поисковых задач. Несмотря на значительный объем ранее проведенных исследований, изученность россыпного золота ряда районов остается неполной.

Пуйвинский район расположен в юго-восточной части Приполярного Урала, на его восточном склоне, и охватывает обширную территорию верховьев и среднего течения рек Манья, Няртаю, Пуйва, Щекурья, в пределах которой имеются золотоносные россыпи. В 2011–2013 гг. геологами Патокской партии ООО «Кратон» С. И. Кириллиным, В. Н. Ивановым, И. Ю. Курзановым, Г. Я. Казанцевой, Г. А. Васильченко с участием

Для цитирования: Кузнецов С. К., Пархачева К. Г., Филиппов В. Н. Золото из аллювиальных отложений Пуйвинского района (Приполярный Урал) // Вестник геонаук. 2022. 9(333). С. 21–30. DOI: 10.19110/geov.2022.9.3.

For citation: Kuznetsov S. K., Parkhacheva K. G., Filippov V. N. Gold from alluvium of the Puyva region (The Subpolar Urals). Vestnik of Geosciences, 2022, 9(333), pp. 21–30, doi: 10.19110/geov.2022.9.3.

К. Г. Пархачевой и других сотрудников проведено геологическое доизучение района, включая его золотоносность. В ходе этих работ были рассмотрены шлиховые пробы аллювиальных отложений ряда водотоков. Цель исследований заключалась в получении сведений о морфологических особенностях и составе золота в связи с оценкой дальности переноса, установлением генетических типов коренных источников.

Геологическое строение района

В геологическом строении Пуйвинского района принимают участие породы разного состава и возраста (рис. 1). Западная часть района, относящаяся к Центрально-Уральскому поднятию, составлена отложениями рифея – венда. Выделяются няртинская, маньхобеинская, щокуринская, пуйвинская, мороинская свиты, представленные в основном гранат-биотит-мусковитовыми гнейсами, кристаллическими сланцами, кварцевыми гравелитами и конгломератами, кварц-хлорит-серицитовыми сланцами с прослоями и линзами кварцитов, доломитов, известняков, вулканогенными отложениями основного состава. В восточной части района рифейско-вендские породы перекрываются отложениями ордовика, девона, силура: кварцевыми конгломератами, гравелитами и песчаниками, филлитовидными сланцами, алевросланцами, кремнисто-глинистыми, известняково-глинистыми сланцами.

Интрузивные образования представлены разнообразными породами, состав которых варьирует от ультраосновного до кислого. По возрасту они предположительно делятся на ранневендские, поздневендско-раннекембрийские, позднекембрийские, ордовикские и силурийские, сформировавшиеся в байкальский и каледоно-герцинский тектономагматические этапы. К наиболее крупным относятся массивы гранитов и гранодиоритов сальнеро-маньхамбовского и парнукского комплексов позднего рифея – кембрия. Отмечаются многочисленные дайки основного состава, прорывающие рифейские сланцевые толщи.

Весьма характерны складчатые структуры разного порядка, разновозрастные и разноранговые разрывные нарушения, среди которых выделяются региональные надвиги и разломы глубинного заложения, имеющие северо-восточное простирание. В восточной части района прослеживается Главный Уральский надвиг. Вдоль разрывных нарушений породы нередко сильно катаклазированы, рассланцованы, милонитизированы. Все породы региона претерпели метаморфизм зеленосланцевой фации, проявившийся в послеордовикское время. При этом раннерифейские породы ранее уже были метаморфизованы в условиях эпидот-амфиболитовой фации.

Широко развиты гидротермальные и гидротермально-метасоматические образования, представленные хрусталеносными кварцевыми жилами, сульфидно-кварцевыми жилами. Отмечаются зоны вкрапленной, прожилково-вкрапленной сульфидной минерализации. Известны кварцево-жильно-хрусталеносные проявления и месторождения (Додо, Пуйва, Зейка, Нижний Кефталык, Стекланные поля и др.), рудопроявления и пункты минерализации меди, свинца, цинка, молибдена, вольфрама, олова, висмута, редких металлов. В не-

которых сульфидно-кварцевых жилах отмечаются повышенные содержания Au и Ag, хотя золото в самородном виде не установлено. Вместе с тем золото довольно часто встречается в аллювии различных водотоков, в северной части района имеется несколько золотоносных россыпей проявлений и небольших промышленных россыпей: Няртаю, Яротагор, Золотогор и др. Золото сосредоточено в основном в отложениях пойменной и надпойменной террас четвертичного возраста, представленных песчано-глинистым, песчаногравийным, галечно-валунным материалом. В шлиховых пробах одного из участков правобережья р. Народы обнаружены единичные частицы самородной платины.

Материал и методы исследования

Исходным материалом служили шлиховые пробы аллювиальных отложений, отобранные на участках Хартес, Дорожный, Ойка, Боровой, Сертынья. Аналитические исследования выполнены в Институте геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (ЦКП «Геонаука»). Проводился минералогический анализ тяжелой фракции проб, выделялись монофракции золота. Частицы золота изучались с поверхности и в полированных срезах под оптическим микроскопом и сканирующим электронным микроскопом JSM-6400. Оценивалась величина частиц золота, морфологические особенности, окатанность, минеральные включения. Содержание элементов-примесей в золоте определялось в полированных срезах с использованием энергетического рентгеновского спектрометра фирмы Link.

Результаты и обсуждение

Участок *Дорожный* расположен в восточной части района в долине р. Большая Поля. Изучены шлиховые пробы, отобранные из руслового аллювия и пойменных отложений. Тяжелая фракция шлиховых проб представлена в основном магнетитом, ильменитом, амфиболом, гранатом, эпидотом, титанитом, апатитом. В небольшом количестве встречаются циркон, рутил, турмалин, в единичных знаках — пирит, золото (11 знаков). Золото этого участка относится к очень мелкому и мелкому — до 0.5 мм. Форма частиц стержневидная, пластинчатая и комковидная (рис. 2). Поверхность шагреньевая, мелкоямчатая и ямчато-бугорчатая. Встречаются частицы с ровной поверхностью и отпечатками от граней, предположительно кристаллов пирита. Окатанность слабая или средняя. В срезах золотин отмечаются включения титанита, турмалина, эпидота, хлорита.

Содержание Ag в золоте колеблется от 0 до 17.9 мас. %, Cu не обнаруживается (табл. 1). Встречаются частицы с содержанием Ag до 48.5 мас. %, что соответствует электруму. Интересно, что в таких частицах обнаруживаются мельчайшие единичные включения, по составу близкие к аргентиту — Ag_2S . Иногда наблюдаются каймы, в которых Ag присутствует в незначительном количестве, либо вовсе не устанавливается (рис. 3). Пробность золота колеблется от 813 до 1000 ‰. Преобладает весьма высокопробное золото.

Участок *Хартес* расположен в юго-западной части района и включает верховья р. Харте с притоками — р. Средний Харте, Правый Харте и Керасынгя.

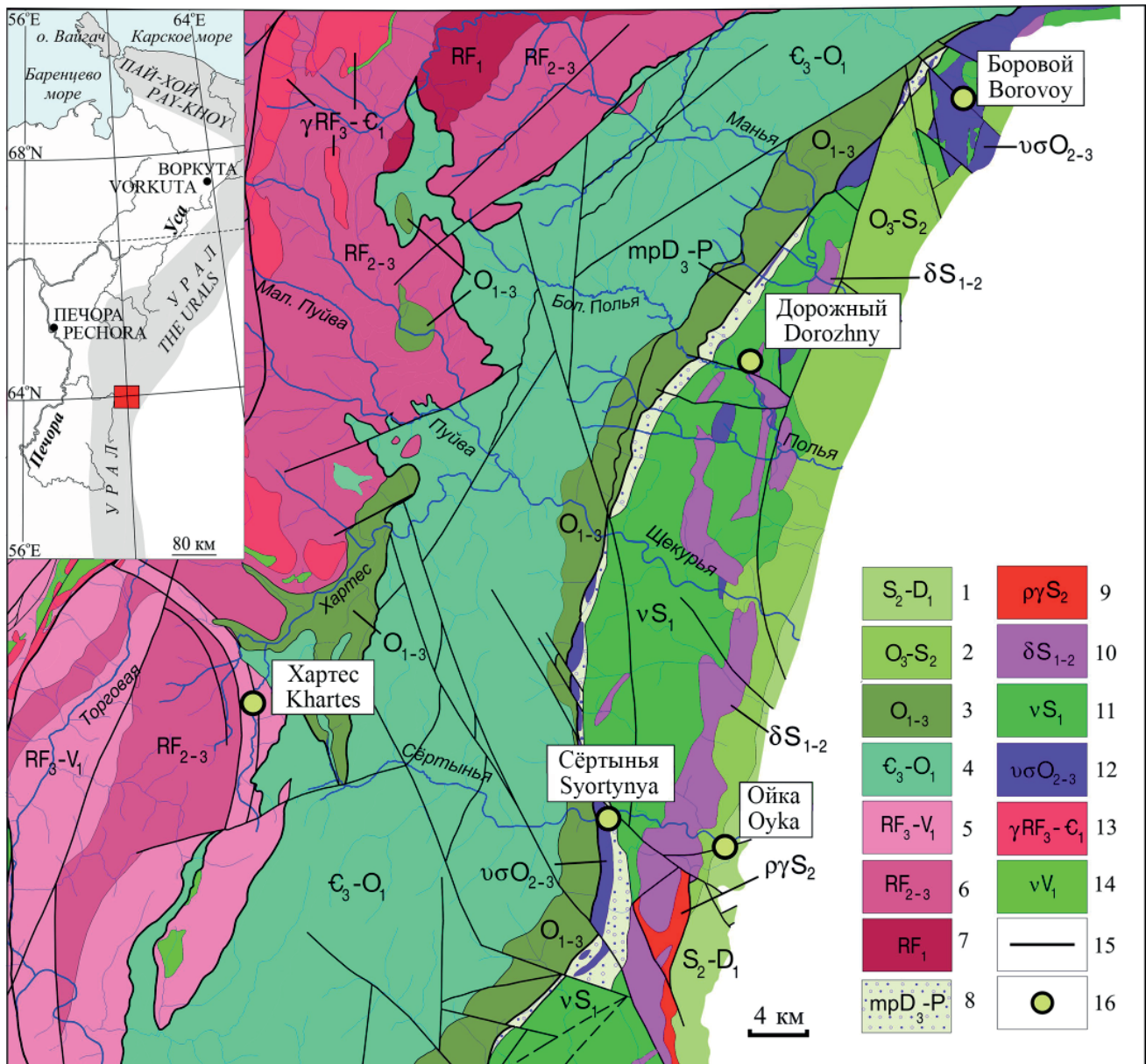


Рис. 1. Схема геологического строения Пуйвинского района Приполярного Урала (составлена по материалам отчета «Составление и подготовка к изданию комплектов Госгеокарты-200 листов Q-40-XXXVI (Лорцемпея) Q-41-XXXI (Щекурья)» ЗАО МИРЕКО ГТК, 2015 г. Комигеолфонд, с упрощениями): 1 — туринская свита: базальты, трахиандезитобазальты и их туфы, прослои известняков; 2 — шемурская, павдинская и именновская свиты: базальты, андезитобазальты, андезиты, риолиты и их туфы, туфоалевролиты, известняки; 3 — обеизская, саледская, грубепендишорская, польинская свиты: кварцитопесчаники, сланцы, гравелиты и конгломераты, алевролиты; 4 — саранхпнерская и хомасьинская свиты: песчаники, гравелиты, конгломераты, алевролиты, алевросланцы, сланцы; 5 — саблгорская свита: базальты, андезитобазальты, риолиты; 6 — маньхобеинская, шхокуринская, пуйвинская, хобеинская свиты: конгломераты, гравелиты, мраморы, сланцы, известняки, ортосланцы основного-среднего состава, известняки, кварцитопесчаники; 7 — няртинская свита: кристаллические сланцы, гнейсы, амфиболиты; 8 — войкарско-кемпирсайский тектоногенный комплекс; 9, 10 — северорудничный габбро-диорит-плагиогранитный plutonic complex; 11 — тагило-кытлымский габбро-норитовый комплекс; 12 — салатимский дунит-гарцбургитовый и качканарский дунит-клинопироксенит-габбровый комплексы; 13 — сальнерско-маньхамбовский гранит-лейкогранитовый комплекс; 14 — парнукский диорит-габбровый комплекс; 15 — разрывные нарушения; 16 — участки шлихового опробования

Fig. 1. Scheme of the geological structure of the Puyva region of the Subpolar Urals: 1 — Turinskaya suite: basalts, trachyandesite basalts and their tufts, limestone interlayers; (2) Shemurskaya, Pavdinskaya, and Imenovskaya suites: basalts, basaltic andesites, andesites, rhyolites and their tufts, tuff siltstones, limestones; 3 — Obeizskaya, Saledskaya, Grubependishorskaya, Pol'inskaya suites: quartzite sandstones, shales, gravelstones and conglomerates, siltstones; (4) Sarankhapnerskaya and Khomasyinskaya suites: sandstones, gravelstones, conglomerates, siltstones, silty schists, shales; 5 — Sablegorskaya suite: basalts, basaltic andesites, rhyolites; 6 — Mankhobeinskaya, Shchokur'inskaya, Puivinskaya, Khobeinskaya suites: conglomerates, gravelstones, marbles, shales, limestones, orthoschists of basic-intermediate composition, limestones, quartzite sandstones; 7 — Nyartinskaya suite: crystalline schists, gneisses, amphibolites; 8 — Voikar-Kempirsaysky tectonic complex; 9, 10 — northern mine gabbro-diorite-plagiogranite plutonic complex; 11 — Tagil-Kytlymsky gabbro-norite complex; 12 — Salatimsky dunit-harzburgite and Kachkanarsky dunit-clinopyroxenite-gabbro complexes; 13 — Salner-Mankhambovsky granite-leucogranite complex; 14 — Parnuk diorite-gabbro complex; 15 — dislocations; 16 — areas of schlich sampling

Таблица 1. Химический состав золота участка Дорожный
Table 1. Chemical composition of gold from the Dorozhny area

№ пробы Sample No.	Место анализа Location of analysis	Компоненты, мас. % Components, wt. %			Сумма, мас. % Total, wt. %	Пробность, ‰ Fineness, ‰
		Au	Ag	Cu		
70601	центр / center	86.49	13.25	–	99.74	867
	край / rim	86.03	12.12	–	98.15	877
	кайма / edge	96.76	–	–	96.76	1000
70401 (2)	центр / center	98.05	2.61	–	100.66	974
70401(1)	центр / center	97.94	1.44	–	99.38	986
	край / rim	97.3	–	–	97.3	1000
319	центр / center	78.65	17.7	–	96.35	816
	кайма / edge	96.39	2.31	–	98.7	977
	край / rim	84.69	16.81	–	101.5	834
317(2)	центр / center	94.3	3.46	–	97.76	965
	край / rim	98.11	–	–	98.11	1000
	центр / center	96.68	3.11	–	99.79	969
317 (1)	центр / center	88.84	10.27	–	99.11	896
	край / rim	88.01	8.84	–	96.85	909
311 (2)	центр / center	51.23	43.44	–	94.67	541
	край / rim	51.78	48.47	–	100.25	517
	кайма / edge	92.79	1.75	–	94.54	981
311 (1)	край / rim	93.97	4.39	–	98.36	955
	центр / center	90.57	7.53	–	98.1	923
305	центр / center	89.68	8.41	–	98.09	914
	край / rim	94.03	4.09	–	98.12	958
	край / rim	93.41	6.87	–	100.28	931

Примечание. Прочерк — элемент не обнаружен.

Note. Dash — the element is not detected.

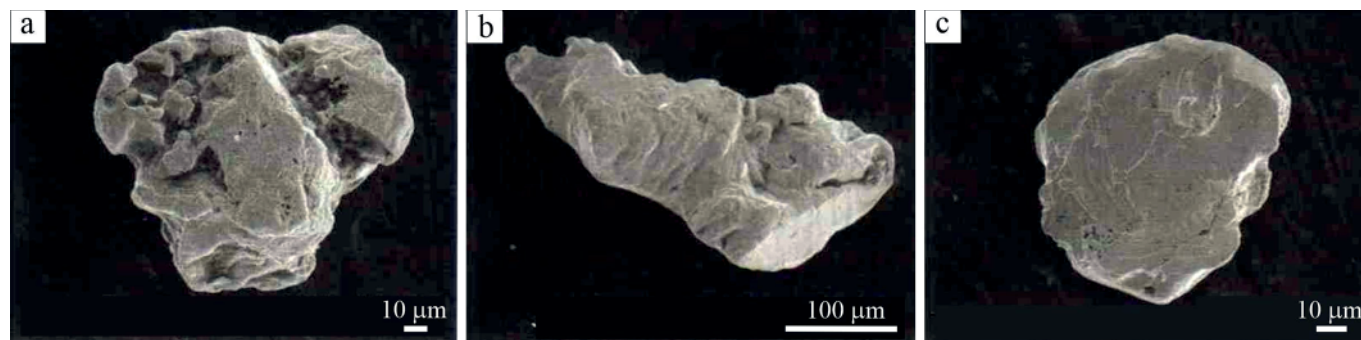


Рис. 2. Морфология золота участка Дорожный: среднеокатанная частица комковидной формы (а), слабоокатанные частицы удлиненной сложной (b) и пластинчатой (с) форм. Съемка в режиме вторичных электронов

Fig. 2. Morphology of gold from the Dorozhny area: a medium-sized rounded lumpy particle (a), weakly rounded particles of elongated complex (b) and plate (c) shape

Здесь из пойменных отложений отобраны шлиховые пробы, из которых выделено 34 частицы золота. Тяжелая фракция шлиховых проб представлена магнетитом, ильменитом, эпидотом, гранатами, апатитом, титанитом, роговой обманкой. В единичных знаках отмечаются турмалин, гематит, циркон, монацит, анатаз.

Золото в основном мелкое — до 0.25 мм, встречаются частицы, величина которых достигает 1 мм. Форма частиц золота довольно разнообразна, большинство из них обладает комковатой и пластинчатой формами. Присутствуют частицы стержневидной и сложной (амебообразной, утолщенной с ответвлениями) форм. На отдельных частицах наблюдаются хорошо сохранивши-

еся гранные формы. Поверхность золотин в основном шагреневая, мелкоячеистая и ямчато-бугорчатая. Нередко отмечаются следы деформаций в виде царапин, изогнутости, смятия. Окатанность частиц золота преимущественно слабая и средняя. В небольшом количестве встречаются неокатанные частицы. Ямчатые углубления нередко выполнены гидроксидами железа и марганца. В срезах отдельных частиц золота обнаруживаются включения халькопирита, мусковита, эпидота.

Из примесных элементов в золоте почти всегда присутствует Ag, содержание которого колеблется от 0 до 26.4 мас. % (табл. 2). В единичных частицах отмечаются узкие прерывистые каймы, характеризующи-



Таблица 2. Химический состав золота участка Хартеc
Table 2. Chemical composition of gold from the Khartes area

№ пробы Sample No.	Место анализа Location of analysis	Компоненты, мас. % Components, wt. %			Сумма, мас. % Total, wt. %	Пробность, ‰ Fineness, ‰
		Au	Ag	Cu		
90301(5)	центр / center	96.67	1.97	1.93	100.57	961
	центр / center	98.37	2.46	1.64	102.47	960
	край / rim	99.63	–	–	99.63	1000
	край / rim	100.74	–	–	100.74	1000
90301 (4)	центр / center	98.24	1.44	0.91	100.59	977
	центр / center	96.08	–	0.85	96.93	991
	центр / center	99.3	–	1.11	100.41	989
	край / rim	100.11	–	–	100.11	1000
	край / rim	98.05	1.72	0.64	100.41	976
90301 (3)	центр / center	96.23	2.84	–	99.07	971
	центр / center	98.86	3.44	–	102.3	966
	край / rim	100.16	1.51	–	101.67	985
90301 (2)	центр / center	73.37	26.38	–	99.75	736
	центр / center	73.08	24.48	–	97.56	749
	край / rim	96.1	2.58	–	98.68	974
	край / rim	99.5	0.06	–	99.56	999
90301 (1)	центр / center	98.09	–	2.8	100.89	972
	центр / center	96.4	–	2.95	99.35	970
	центр / center	96.01	–	2.37	98.38	976
	край / rim	100.35	–	–	100.35	1000
90401	центр / center	91.94	5.99	–	97.93	939
	край / rim	97.89	1.56	–	99.45	984
	край / rim	96.39	2.51	–	98.90	975
90501	центр / center	84.77	13.42	–	98.19	863
	центр / center	86.57	11.9	–	98.47	879
	центр / center	84.69	14.34	–	99.03	855
	край / rim	87.12	14.75	–	101.87	855
90601 (2)	центр / center	98.82	0.92	1.32	101.06	978
	центр / center	96.02	1.2	1.29	98.51	975
	край / rim	99.67	–	–	99.67	1000
90601 (1)	центр / center	99.12	–	–	99.12	1000
	центр / center	98.96	–	–	98.96	1000
	край / rim	97.5	–	–	97.50	1000
90801	центр / center	97.35	2.08	1.42	100.85	965
	центр / center	95.75	2.09	1.4	99.24	965
	край / rim	96.89	2.1	0.94	99.93	970
91001 (2)	центр / center	91.27	5.53	–	96.8	943
	центр / center	92.11	5.45	–	97.56	944
	край / rim	91.87	5.4	–	97.27	944
91001 (1)-2	центр / center	91.01	6.72	–	97.73	931
	центр / center	92.93	7.43	–	100.36	926
	край / rim	92.18	4.48	–	96.66	954
	край / rim	95.27	1.73	–	97.00	982
91001 (1)-1	центр / center	93.98	1.63	3.71	99.32	946
	центр / center	91.49	1.27	8.18	100.94	906
	центр / center	88.8	–	7.85	96.65	919
	край / rim	90.19	2.07	3.84	96.10	939

Примечание. Прочерк — элемент не обнаружен.

Note. Dash — the element is not detected.

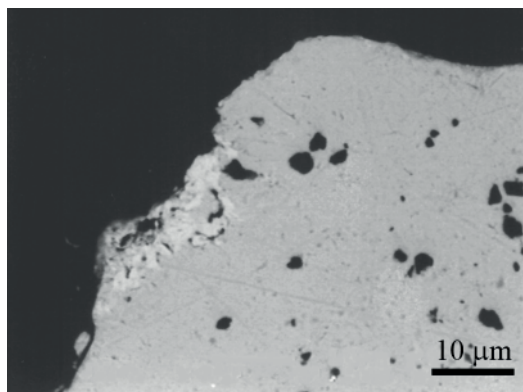


Рис. 3. Фрагмент прерывистой высокопробной каймы (светлое). Съемка в режиме упругоотраженных электронов

Fig. 3. Fragment of a discontinuous high-fineness gold rim (light area)

еся относительно низким содержанием Ag %. Нередко в золоте устанавливается Cu — до 2.9 мас. %. Обнаружена частица золота с содержанием Cu, варьирующим от 3.7 до 8.2 мас. %. Столь высокое содержание и неравномерное распределение Cu, возможно, связано со слабо выраженными и нами не наблюдававшимися пластинчато-решетчатыми структурами распада твердого раствора Au-Ag-Cu. Как показано в работе [11], образование таких структур происходит при содержании в золоте Cu более 2.5 мас. %, при меньшем содержании меди золото остается гомогенным. Пробность золота варьирует от 736 до 1000 ‰ и составляет в среднем 965 ‰. Преобладает практически чистое, весьма высокопробное золото.

Участок Ойка расположен восточнее участка Сертынья. Он включает небольшой участок р. Сертынья и ее притока Ойка, а также верховья р. Соимшор. Отобраны шлиховые пробы из пойменных отложений. В состав тяжелой фракции шлихов входят в основном магнетит, эпидот, амфибол и ильменит. В небольшом количестве присутствуют пироксены, циркон, рутил, хромшпинелиды. В единичных знаках встречаются монацит, анатаз, золото (7 частиц). Золото относится к очень мелкому, величина большинства частиц не превышает 0.25 мм. Форма частиц пластинчатая, сложная и комковидная, поверхность ямчато-бугорчатая с ровными участками (рис. 4). Отмечаются пленки и ямчатые скопления гидроксидов железа и марганца. Наблюдаются следы деформаций в виде скрученно-

сти, изогнутости, смятия. Окатанность золота средняя, присутствуют слабоокатанные частицы. Содержание Ag в золоте колеблется от 0 до 22.8 мас. %, Cu не устанавливается (табл. 3). Пробность варьирует от 765 до 1000 ‰. Преобладает высокопробное золото.

Участок Сертынья расположен в юго-восточной части района в верховьях р. Сертынья. На этом участке отобраны шлиховые пробы из пойменных отложений. В тяжелой фракции шлихов преобладают магнетит, эпидот, ильменит, роговая обманка, гранаты, пироксен, апатит, титанит. В небольшом количестве и в единичных знаках отмечаются рутил и циркон, турмалин и пирит, золото (15 частиц). Золото относится к мелкому и очень мелкому (до 0.25 мм). Форма частиц в основном пластинчатая. Встречаются частицы стержневидной, комковидной и чешуйчатой форм. Поверхность ямчато-бугорчатая, шагреновая и ровная. Окатанность слабая и средняя. Отмечаются включения мусковита. Содержание Ag в золоте варьирует от 0 до 9.5 мас. % (табл. 4). Медь устанавливается не всегда, ее содержание не превышает 1.1 мас. %. Пробность колеблется от 908 до 1000 ‰ и в среднем составляет 950 ‰. Наиболее характерным является весьма высокопробное золото.

Участок Боровой расположен в северо-восточной части района. Он включает площади долин р. Лемпуаю, Лонгла, верховье р. Сараньусынья. Изучены шлиховые пробы аллювиальных отложений р. Лемпуаю. Тяжелая фракция шлиховых проб состоит в основном из магнетита, гранатов, амфиболов, ильменита, эпидота, титанита, апатита. В небольшом количестве встречаются циркон, рутил, в единичных знаках — хромшпинелиды, турмалин, золото (6 частиц). Золото относится к очень мелкому и мелкому (до 0.5 мм). Форма частиц пластинчатая, комковидная, стержневидная и чешуйчатая (рис. 5). Поверхность шагреновая, мелкочешуйчатая и ямчато-бугорчатая, иногда ровная. Окатанность слабая, некоторые частицы вовсе не окатаны. Отмечаются включения кварца, калиевого полевого шпата. Содержание Ag в золоте колеблется от 0 до 16.3 мас. %, в единичных случаях устанавливается Cu — до 0.9 мас. % (табл. 5). Пробность золота варьирует от 844 до 1000 ‰. В основном золото весьма высокопробное.

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о достаточно высоком сходстве золота различных участков по форме, величине, степени окатанности. Преобладает золото средней и слабой окатанно-



Рис. 4. Морфология золота участка Ойка: окатанная частица сложной формы (а), слабоокатанная и неокатанная частицы пластинчатой формы (b, c). Съемка в режиме вторичных электронов

Fig. 4. Morphology of gold from the Oika area: a rounded particle of complex shape (a), weakly rounded and non-rounded particles of lamellar shape (b, c)



Таблица 3. Химический состав золота участка Ойка
Table 3. Chemical composition of gold from the Oika area

№ пробы Sample No.	Место анализа Location of analysis	Компоненты, мас. % Components, wt. %			Сумма, мас. % Total, wt. %	Пробность, ‰ Fineness, ‰
		Au	Ag	Cu		
22202 (2)	центр / center	96.24	2.14	-	98.38	978
	центр / center	98.8	2.18	-	100.98	978
	край / rim	101.81	-	-	101.81	1000
22202 (1)	центр / center	95.14	4.31	-	99.45	957
	центр / center	94.51	4.51	-	99.02	954
22202 (2)	центр / center	75.54	23.24	-	98.78	765
	центр / center	76.12	22.85	-	98.97	769
	край / rim	75.44	22.53	-	97.97	770

Примечание. Прочерк — элемент не обнаружен.

Note. Dash — the element is not detected.

Таблица 4. Химический состав золота участка Сертынья
Table 4. Chemical composition of gold from the Sertynya area

№ пробы Sample No.	Место анализа Location of analysis	Компоненты, мас. % Components, wt. %			Сумма, мас. % Total, wt. %	Пробность, ‰ Fineness, ‰
		Au	Ag	Cu		
91508 (4)	центр / center	95.71	3.83	0.52	100.06	957
	центр / center	95.55	3.85	0.51	99.91	956
	край / rim	94.37	4.14	-	98.51	958
1508 (3)	центр / center	90.73	7.56	-	98.29	923
	центр / center	89.6	8.3	-	97.90	915
	центр / center	93.14	9.45	-	102.59	908
	край / rim	99.62	2.74	-	102.36	973
91508 (2)	центр / center	94.02	1.38	0.67	96.07	979
	центр / center	99.83	1.99	0.91	102.73	972
	край / rim	98.25	1.32	-	99.57	987
	край / rim	99.38	1.56	1.07	102.01	974

Примечание. Прочерк — элемент не обнаружен.

Note. Dash — the element is not detected.

Таблица 5. Химический состав золота участка Боровой
Table 5. Chemical composition of gold from the Borovoy area

№ пробы Sample No.	Место анализа Location of analysis	Компоненты, мас. % Components, wt. %			Сумма, мас. % Total, wt. %	Пробность, ‰ Fineness, ‰
		Au	Ag	Cu		
7017кк (3)	центр / center	99.58	-	-	99.58	1000
	край / rim	99.6	-	0.86	100.46	991
7017кк (2)	центр / center	86.23	12.42	-	98.65	874
	центр / center	84.36	14.02	-	98.38	857
	край / rim	88.29	13.2	-	101.49	870
7015кк (5)	центр / center	86.28	15.06	-	101.34	851
	центр / center	83.48	15.47	-	98.95	844
	край / rim	84.66	12.93	-	97.59	868
7015кк (1)	центр / center	100.2	1.54	-	101.74	985
	центр / center	99.41	1.47	-	100.88	985
	край / rim	97.45	1.4	-	98.85	986
7014-01кк	центр / center	98.32	1.12	-	99.44	989
	край / rim	95.32	1.68	-	97.00	983
	край / rim	97.23	1.51	-	98.74	985

Примечание. Прочерк — элемент не обнаружен.

Note. Dash — the element is not detected.

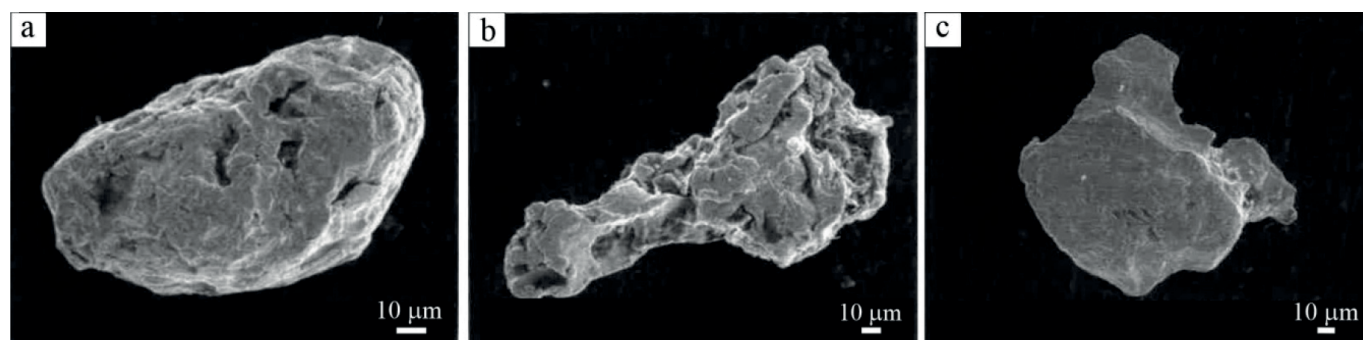


Рис. 5. Морфология золота участка Боровой: окатанные частицы комковидной и сложной удлинённой форм (a, b), неокатанная частица чешуйчатой формы (c). Съемка в режиме вторичных электронов

Fig. 5. Morphology of gold from the Borovoy area: rounded particles of lumpy and complex elongated shape (a, b), an unrounded particle of scaly shape (c)

сти, вместе с этим отмечаются неокатанные и — изредка — сильно окатанные частицы. Вероятнее всего, золото поступало в аллювиальные отложения из коренных источников, удаленных на разное расстояние от участков проведенного нами шлихового опробования.

Интересен состав элементов-примесей в золоте, позволяющий судить о некоторых особенностях его генезиса [3, 7, 10, 13]. В изученном нами золоте в большинстве случаев фиксируется лишь Ag. Содержание его заметно варьирует, но наиболее часто встречается высокопробное золото с содержанием Ag до 6–8 мас. % (рис. 6). Такое золото широко распространено и характерно, в частности, для золотосульфидных месторождений.

Обращает на себя внимание присутствие Cu в золоте участков Хартес, Сертынья, Боровой. При этом Cu отмечается лишь в золоте с низким содержанием Ag (рис. 7). Как отмечалось ранее многими авторами, медьсодержащее золото связано преимущественно с породами основного или ультраосновного состава [9, 12, 15]. В связи с этим еще раз отметим, что в рассматриваемом районе достаточно широко развиты дайки основного состава, а в зоне Главного Уральского разлома, в частности в пределах участков шлихового опробования, имеются небольшие тела основного-ультраосновного состава, вероятно влиявшие на состав рудообразующих растворов при их фильтрации по трещинам.

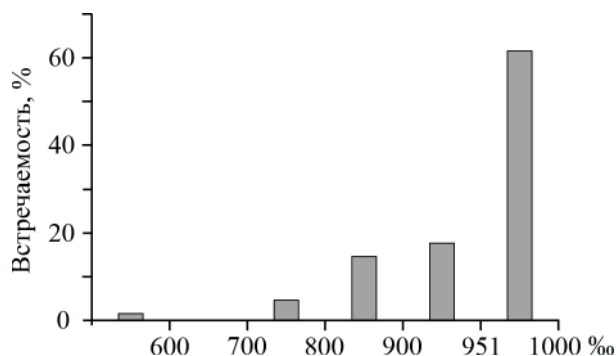


Рис. 6. Распределение пробности золота участков Хартес, Сертынья, Ойка, Дорожный, Боровой (n = 130)

Fig. 6. Distribution of fineness of gold from the Khartes, Sertynya, Oyka, Dorozhny, and Borovoy areas (n = 130)

Высокопробные каймы у частиц золота являются результатом того, что в экзогенных условиях происходит вынос Ag из близповерхностных участков. Отсутствие или весьма слабое развитие высокопробных кайм у изученных частиц золота свидетельствует об их весьма слабом преобразовании, отсутствии в корях выветривания и, вероятно, о геологически относительно непродолжительной экзогенной истории.

Золото рассматриваемого района похоже на золото других приполярноуральских россыпей, морфологические особенности и состав последнего описаны в ряде работ [1, 5, 6, 8, 14]. Оно также похоже на золото Кыввожского района Среднего Тимана, хотя в этом районе чаще встречаются частицы с хорошо выраженными высокопробными экзогенными каймами [4].

Полученные нами данные подтверждают ранее уже высказывавшиеся представления, согласно которым россыпное золото Пуйвинского района связано в основном с зонами вкрапленной и прожилково-вкрапленной сульфидной минерализации, сульфидно-кварцевыми жилами. Это могут быть небольшие рудопроявления, подобные таким известным в регионе проявлениям, как Радейта (Торговский район), Караванное, Лапчавож, Лебединое (Кожимский район) и другим [5]. Для них характерна слабая золотоносность, сульфиды представлены в основном пиритом, галенитом, халькопиритом, сфалеритом.

Одним из ключевых является вопрос возраста сульфидной и сульфидно-кварцевой минерализации Пуйвинского района, как и других золотоносных районов Приполярного Урала. Можно допустить их позднепериодическо-вендский (или раннекембрийский) возраст, что согласуется с интенсивным проявлением в это время магматических процессов. Вместе с тем обращает на себя внимание тот факт, что сульфидная минерализация контролируется зонами расщеливания (кливажом) северного или северо-восточного простирания, прослеживающимися как в рифейских, так и ордовикских породах. На наш взгляд, формирование золоторудной минерализации, вероятнее всего, происходило в позднепалеозойско-триасовое время. Этому времени отвечает широкое проявление процессов регионального метаморфизма зеленосланцевой фации и гидротермальных процессов, обусловивших, в частности, образование хрусталеносных кварцевых жил и метасоматитов, что подтверждается изотопно-геохронологическими данными [2]. Следует, однако, заме-

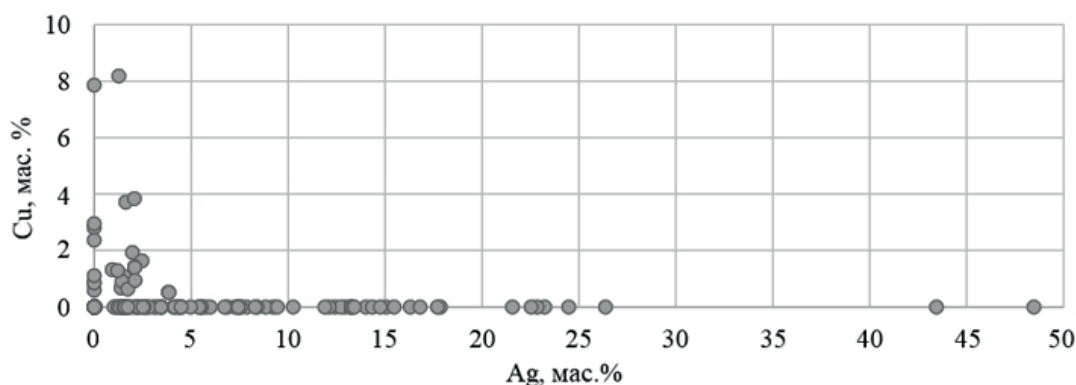


Рис. 7. Соотношение содержаний Cu и Ag в золоте участков Хартес, Сертынья, Ойка, Дорожный, Боровой

Fig. 7. Content ratio of Cu and Ag in gold from the Khartes, Sertynya, Oika, Dorozhny, and Borovoy areas

тить, что золоторудные проявления в ордовикских породах не обнаружены, хотя известны единичные находки золота в хрусталеносных кварцевых жилах. В олигоцен-четвертичное время за счет эрозии коренных золоторудных объектов произошло формирование золотоносных россыпей.

Закключение

Золото из опробованных аллювиальных отложений Пуйвинского района преимущественно мелкое, форма частиц пластинчатая, утолщенно-пластинчатая, комковидная, сложная. Окатанность частиц средняя с незначительной долей неокатанных и хорошо окатанных. В составе золота почти всегда присутствует серебро, реже отмечается медь. Медь наиболее характерна для золота с низким содержанием серебра. В единичных случаях в пробах наряду с золотом встречается электрум. В виде мельчайших минеральных включений отмечаются халькопирит, мусковит, турмалин, эпидот, титанит, эпидот, хлорит, аргентит. У отдельных частиц золота наблюдаются узкие высокопробные каймы, обусловленные выносом серебра в экзогенных условиях. По морфологическим особенностям, составу и содержанию элементов-примесей золото Пуйвинского района подобно наиболее широко распространенному в аллювиальных отложениях золоту других районов Приполярного Урала и Среднего Тимана. Коренные источники аллювиального золота представлены, вероятнее всего, зонами развития золотоносной вкрапленной и прожилково-вкрапленной сульфидной минерализации, золотосульфидно-кварцевыми жилами, локализованными в породах разного состава и возраста.

Авторы благодарны З. П. Двойниковой за проведение минералогического анализа шлихов. Исследования выполнены в рамках Государственного задания ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (ГР № 1021062211108-5-1.5.2).

Литература

1. Бойчевский Г. И. Типоморфные особенности шлихового золота на Приполярном Урале // Разведка и охрана недр. 1988. № 4. С. 8–12.
2. Буканов В. В. Горный хрусталь Приполярного Урала. Л.: Наука, 1974. 212 с.

3. Гаськов И. В. Главные элементы-примеси самородного золота и связь их с условиями его образования на примере месторождений складчатых поясов Азии // Геология и геофизика. 2017. Т. 58. № 9. С. 1359–1376.

4. Глухов Ю. В., Кузнецов С. К., Савельев В. П., Котречко Е. Ю. Золото из аллювиальных отложений Среднего Киввожа (Вольско-Вымская гряда, Тиман) // Известия Коми НЦ УрО РАН. 2018. № 1 (33). С. 49–59.

5. Кузнецов С. К., Тарбаев М. Б., Майорова Т. П., Соке-рин М. Ю., Чупров Г. В. Благородные металлы западного склона севера Урала и Тимана. Сыктывкар: Геопринт, 2004. 48 с.

6. Майорова Т. П. Минералогия россыпного золота Тимано-Североуральской провинции. Екатеринбург, 1998. 148 с.

7. Мурзин В. В. Химический состав самородного золота как показатель условий его отложения (на примере Урала) // Металлогения древних и современных океанов. 2010. № 1. С. 155–159.

8. Мурзин В. В., Малюгин А. А. Типоморфизм золота зоны гипергенеза. Свердловск: Изд-во УНЦ АН СССР, 1987. 80 с.

9. Мурзин В. В., Сазонов В. Н. Происхождение оруденения с медистым золотом в альпинотипных гипербазах // Доклады РАН. 1999. Т. 366. № 6. С. 797–798.

10. Николаева Л. А., Яблокова С. В. Типоморфные особенности самородного золота и их использование при геолого-разведочных работах // Руды и металлы. 2007. № 6. С. 41–57.

11. Онищенко С. А., Кузнецов С. К. Распад твердого раствора в системе Au-Ag-Cu в богатой золотом области // Геохимия. 2022. Т. 67. № 7. С. 639–654.

12. Пальянова Г. А., Мурзин В. В., Журавкова Т. В., Варламов Д. А. Au-Cu-Ag-минерализация родингитов и нефритовидов Агардагского гипербазитового массива (Южная Тува, Россия) // Геология и геофизика. 2018. Т. 59. № 3. С. 300–321.

13. Петровская Н. В. Самородное золото (общая характеристика, типоморфизм, вопросы генезиса). М.: Наука, 1973. 348 с.

14. Силаев В. И., Майорова Т. П. Типохимизм самородного золота Европейского Северо-Востока. Сыктывкар, 1986. 16 с.

15. Спиридонов Э. М., Плетнев П. А. Месторождение медистого золота Золотая гора (о «золотородингитовой» формации). М.: Научный мир, 2002. 220 с.



References

1. Boychevskiy G. I. *Tipomorfnyye osobennosti shlikhovogo zolota na Pripolyarnom Urale* (Typomorphic features of slip gold in the Subpolar Urals). *Razvedka i okhrana nedr* (Exploration and protection of mineral resources). 1988, No. 4, pp. 8–12.
2. Bukanov V. V. *Gornyy khrustal Pripolyarnogo Urala* (Rock crystal of the Subpolar Urals). Leningrad: Nauka, 1974, 212 p.
3. Gaskov I. V. *Glavnyye elementy-primesi samorodnogo zolota i svyaz ikh s usloviyami yego obrazovaniya na primere mestorozhdeniy skladchatykh poyasov Azii* (The main elements-impurities of native gold and their connection with the conditions of its formation on the example of deposits of folded belts of Asia). *Geologiya i geofizika* (Geology and Geophysics). 2017, V. 58, 9, pp. 1359–1376.
4. Glukhov Yu. V., Kuznetsov S. K., Savelyev V. P., Kotrechko Ye. Yu. *Zoloto iz allyuvialnykh otlozheniy Srednego Kyvvozha (Volsko-Vymskaya gryada, Timan)* (Gold from alluvial deposits of the Middle Kyvvozh (Volsko-Vymskaya ridge, Timan)). *Proceedings of Komi SC UB RAS*, 2018, No. 1 (33), pp. 49–59.
5. Kuznetsov S. K., Tarbayev M. B., Mayorova T. P., Sokerin M. Yu., Chuprov G. V. *Blagorodnyye metally zapadnogo sklona severa Urala i Timana* (Noble metals of the western slope of the northern Urals and Timan). Syktyvkar, Geoprint, 2004, 48 p.
6. Mayorova T. P. *Mineralogiya rossypnogo zolota Timano-Severouralskoy provintsii* (Mineralogy of alluvial gold in the Timan-Severouralsk province). Yekaterinburg, 1998, 148 p.
7. Murzin V. V. *Khimicheskiy sostav samorodnogo zolota kak pokazatel' usloviy yego otlozheniya (na primere Urala)* (The chemical composition of native gold as an indicator of the conditions of its deposition (on the example of the Urals)). *Metallogeniya drevnikh i sovremennykh okeanov* (Metallogeny of ancient and modern oceans). 2010, No. 1, pp. 155–159.
8. Murzin V. V., Malyugin A. A. *Tipomorfizm zolota zony gipergeneza* (Typomorphism of gold in the hypergenesis zone). Sverdlovsk. USC AS USSR, 1987, 80 p.
9. Murzin V. V., Sazonov V. N. *Proiskhozhdeniye orudneniya s medistym zolotom v al'pinotipnykh giperbazitakh* (Origin of mineralization with cuprous gold in alpine-type ultramafic rocks). *Doklady Earth Sciences*, 1999, V. 366, No. 6, pp. 797–798.
10. Nikolayeva L. A., Yablokova S. V. *Tipomorfnyye osobennosti samorodnogo zolota i ikh ispolzovaniye pri geologorazvedochnykh rabotakh* (Typomorphic features of native gold and their use in geological exploration). *Rudy i metally* (Ores and metals), 2007, No. 6, pp. 41–57.
11. Onishchenko S. A., Kuznetsov S. K. *Raspad tverdogo rastvora v sisteme Au-Ag-Cu v bogatoy zolotom oblasti* (Decomposition of a solid solution in the Au-Ag-Cu system in a gold-rich region). *Geochemistry*, 2022, V.67, No. 7, pp. 639–654.
12. Palyanova G. A., Murzin V. V., Zhuravkova T. V., Varlamov D. A. *Au-Cu-Ag mineralizatsiya rodingitov i nefritoidov Agardagskogo giperbazitovogo massiva (Yuzhnaya Tuva, Rossiya)* (Au-Cu-Ag mineralization of rodingites and nephritoids of the Agardag ultramafic massif (Southern Tuva, Russia)). *Geologiya i geofizika* (Geology and geophysics), 2018, V. 59, No. 3, pp. 300–321.
13. Petrovskaya N. V. *Samorodnoye zoloto (obshchaya kharakteristika, tipomorfizm, voprosy genezisa)* (Native gold (general characteristics, typomorphism, issues of genesis)). Moscow: Nauka, 1973, 348 p.
14. Silayev V. I., Mayorova T. P. *Tipokhimizm samorodnogo zolota Yevropeyskogo Severo-Vostoka* (Typochemistry of native gold of the European Northeast). Syktyvkar, 1986, 16 p.
15. Spiridonov E. M., Pletnev P. A. *Mestorozhdeniye medistogo zolota Zolotaya gora (o «zoloto-rodingitovoy» formatsii)* (Copper gold deposit Zolotaya Gora (about the «gold-rodingite» formation)). Moscow: Nauchnyy mir, 2002, 220 p.

Поступила в редакцию / Received 25.07.2022



Арктический вектор геологических исследований Arctic vector of geological research

УДК 551.733.33 (470.1)

DOI: 10.19110/geov.2022.9.4

Regional carbon isotope curve and biotic events in the Silurian of the Western slope of the Subpolar Urals and Chernov Uplift

T. M. Beznosova, V. A. Matveev

Institute of Geology FRC SC UB RAS, Syktyvkar
beznosova@geo.komisc.ru, vammatveev@geo.komisc.ru

We present a new regional event scale based on a generalized analysis of results of determination of event-stratigraphic boundaries of biotic events of various levels and $\delta^{13}\text{C}$ isotope anomalies in studied reference sections of the Subpolar Urals and the Chernov Uplift.

The combined regional curve of carbon isotopic composition allows finding out several isotopic events in the Silurian.

Keywords: carbon isotope record, event stratigraphy, Silurian, Chernov Uplift, Subpolar Urals.

Региональная кривая изотопов углерода и биотические события в силуре западного склона Приполярного Урала и поднятия Чернова

Т. М. Безносова, В. А. Матвеев

Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

В статье приводятся результаты изучения следов глобальных биотических и изотопных ($\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$) событий, сохранившихся в опорных разрезах силура на Приполярном Урале и поднятии Чернова. Актуальность проводимых региональных исследований определяется необходимостью понимания истории развития Тимано-Североуральского морского палеобассейна в силуре с целью ее реконструкции, а также для межрегиональной и глобальной корреляции. Изотопная кривая составлена путем обобщения новых и ранее полученных авторских данных (более 500 анализов) по изотопному составу углерода в карбонатах, биостратиграфически привязанных к событийным интервалам в изученных разрезах и региональным горизонтам. Интегрированная региональная событийная шкала основана на анализе результатов определения событийно-стратиграфических рубежей различного ранга и С-изотопных аномалий. Следы региональных событий рассмотрены в тесном контексте с основными глобальными изотопными, эвстатическими и биотическими событиями.

Проведенные исследования позволили пересмотреть некоторые сложившиеся представления о строении разреза силура, провести корреляцию с разновозрастными отложениями Эстонии, в которых установлены соотношения карбонатных и сланцевых пород, охарактеризованных граптолитовой фауной. Полученные результаты послужили обоснованием установленных авторами перерывов в осадконакоплении в среднем лландовери (на рубеже азрония и телиция), между лландовери и венлоком и в позднем лудлове. Также внесены существенные уточнения, дополнения и изменения в стратиграфическую и корреляционную схемы изученной территории.

Ключевые слова: изотопы углерода, событийная стратиграфия, силур, поднятие Чернова, Приполярный Урал.

Introduction

This article presents the results of study of traces of global biotic and isotopic ($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$) events preserved in the reference sections of the Silurian in the Subpolar Urals and the Chernov Uplift (Fig. 1).

The relevance of the ongoing regional studies is conditioned by the need to understand the history of the development of the Timan-Northern Ural marine paleobasin in the Silurian time with the aim of its reconstruction, as well as for interregional and global correlation.

The isotopic ($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$) anomalies and biotic events established in the Silurian succession suggest that region-

al and global biospheric events coincide in time. The proposed composite regional curve of carbon isotopic composition of carbonates was compiled by summarizing the data obtained by the authors from the main of the reference sections. Carbon isotopic analyzes (more than 500 analyzes) were performed at the Center for Collective Use «Geonauka» of the Institute of geology FRC Komi SC UB RAS (I. V. Smoleva)

Each event is confined to the section in which it was found and to the regional horizon. The proposed regional carbon isotope curve will be further refined and supplemented as new material is studied.

For citation: Beznosova T. M., Matveev V. A. Regional carbon isotope curve and biotic events in the Silurian of the Western slope of the Subpolar Urals and Chernov Uplift. Vestnik of Geosciences, 2022, 9(333), pp. 31–36, doi: 10.19110/geov.2022.9.4.

Для цитирования: Безносова Т. М., Матвеев В. А. Региональная кривая изотопов углерода и биотические события в силуре западного склона Приполярного Урала и поднятия Чернова // Вестник геонаук. 2022. 9(333). С. 31–36. DOI: 10.19110/geov.2022.9.4.

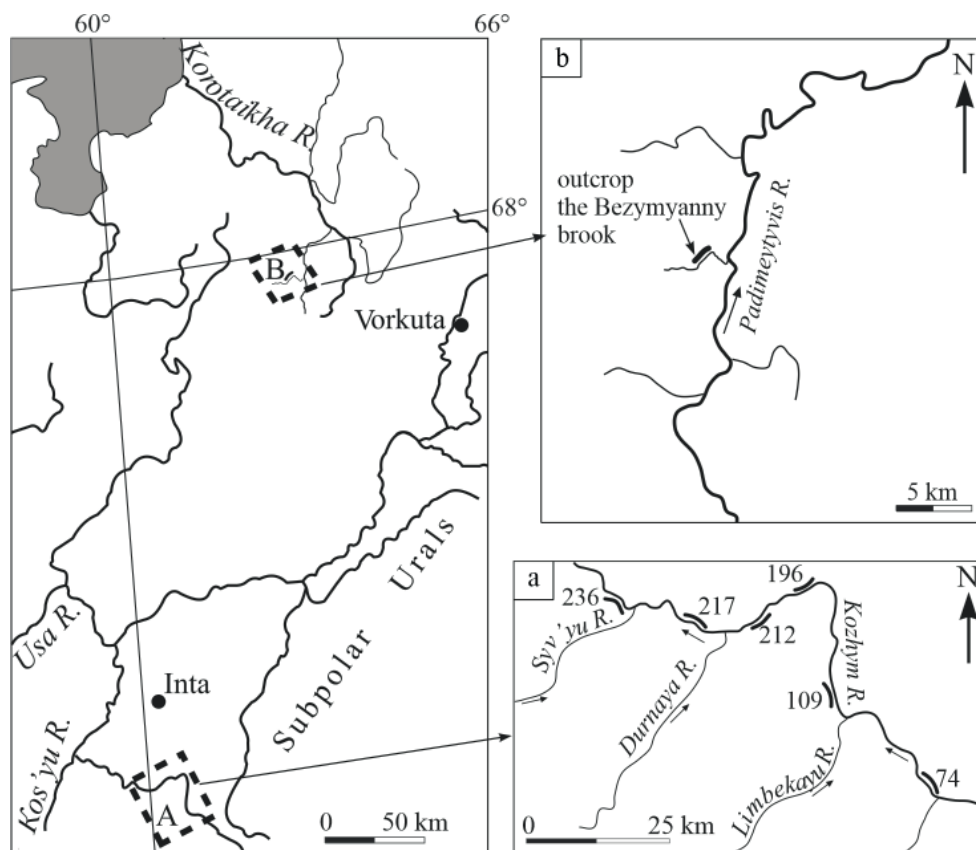


Fig. 1. Scheme of the location of the studied sections: a — western slope of the Subpolar Urals: the Kozhym River (outcrops 74, 109, 212, 196, 217, 236); b — outcrop along the Bezmyanny brook (Chernov Uplift)

Рис. 1. Схема месторасположения изученных разрезов силура: а — западный склон Приполярного Урала: р. Кожым (обнажения 74, 109, 212, 196, 217, 236); б — обнажение на руч. Безымянный (поднятие Чернова)

The presented integrated regional event-stratigraphic scale of the Silurian and established event intervals in the studied sections in the Subpolar Urals and the Chernov Uplift are substantiated by changes in the biota composition, sedimentation conditions and data on $\delta^{13}\text{C}$. The sections with traces of the most serious events are typical for the unified Silurian subdivisions of the Western Ural subregion [32]. The intervals with traces of global events are tied to the horizons of the regional stratigraphic scale (Fig. 2, 3).

The traces of regional events that we have established are considered in close context with main global isotope, eustatic, and biotic events in the Silurian — Late Aeronian/Sandvika Event, Ireviken Event, Mulde Event, Lau Event, and Early Pridolian/Klev Event [2, 14, 17].

The event intervals of the sections, established by us, are characterized by distinct sedimentation features of basin shallowing accompanied by the disappearance of almost all major groups of benthic fauna and the development of stromatolite-forming biota, sedimentation gaps, and $\delta^{13}\text{C}$ anomalies.

The isotope curve for the entire Silurian was compiled by summarizing new and previously obtained data on the carbon isotope composition in carbonates, biostratigraphically attached to the intervals of the reference sections of the Subpolar Urals and the Chernov Uplift [6, 7, 8, 27].

Dating of the considered event intervals in the Silurian deposits is difficult since these deposits often do not contain common fossil remains of fauna (for example, graptolites). In the sections without graptolites, the event interval is determined by conodonts, brachiopods and data on carbon isotopes. The results of our studies of Silurian

deposits showed the synchronism of biotic, eustatic and isotope events traced in the Northern Ural sections.

Regional Event Stratigraphic scale, isotopic and biotic events in the Silurian

This paper summarizes results of our study of traces of regional events, which are considered in close context with main global events of extinction in the Silurian (Fig. 3). The characteristics of the studied sections, in which event intervals and an updated stratigraphic scheme of the Timan-Northern Ural region of the Silurian were identified, are given in publications [6, 7, 8, 27]. Changes in the Silurian global carbon cycle were closely related to major crises in marine ecosystems, as well as to paleoclimatic changes [12, 23, 30].

The Late Aeronian/Sandvika Event was first described in Norway as a major biotic extinction event of graptolites of the zonal species *Lituigraptus convolutus* and *Stimulograptus sedgwickii*. In sections where graptolites are absent, this interval is characterized by extinction of conodonts *Pranognathus tenuis* (Aldridge) and brachiopods of the genus *Pentamerus*. The chemostratigraphic data allowed comparing the Sandvik bioevent with the Late Aeronian isotope Event [8].

Traces of the Late Aeronian/Sandvika Event were established in the biostratigraphically well-studied section of the Lolashor Regional Stage (Aeronian) on the western slope of the Subpolar Urals. The assumption about the possible presence of traces of the Sandvika Event at the base of the Lolashor Regional Stage in outcrop 217 in the



GSS [33]				Stratigraphic scheme of the Urals [32]	Proposed scheme (North Ural region)			
SYSTEM	SUBSYSTEM	SERIES	Stage	Regional stage	Regional stage	Brachiopod zone [7]	Ostracod zone [1]	Beds with conodonts [28]
SILURIAN	LATE	PRIDOLI		Karpov	Karpov	<i>A. insignae</i> <i>Gr. parvula</i>	<i>Kiaeria katerinae</i> - <i>K. alata</i>	
				Belush'ya	Belush'ya	<i>A. scheji</i> - <i>H. pseudogibbosa</i>	<i>Calcaribeyrichia grebeni</i> - <i>Eokloedenia bacata</i>	
		LUDLOW	Ludfordian	Sizim	Sizim	<i>D. didyma</i>	<i>Dolgitia triangulata</i> <i>Eokloedenia subbacata</i> <i>Leiocyamus clausus</i>	<i>Polygnathoides siluricus</i>
			Gorstian	Padimeityvis	Padimeityvis	<i>Gr. uberis</i>	<i>Leiocyamus paulus</i> <i>Beyrichia posterior</i> <i>Signetopsis bicardinata</i> <i>Simplicibeyrichia parva</i>	
	WENLOCK	HOMERIAN		Ust'Durnayu	Voivyy	<i>S. nordensis</i>	<i>Herrmannina insignis</i> <i>Eukloedenella grandifabae</i>	
			Sheinwoodian					<i>Ozarkodina kozhimica</i> <i>Apsidognathus tuberculatus</i> <i>D. staurognathoides</i>
		TELYCHIAN		Marshrutnyj	Marshrutnyj	<i>F. flabellata</i>	<i>Microcheilinalla convexa</i> <i>M. variolaris</i> <i>Gibirella aff. praetiosa</i>	
				Filipp'el'	Filipp'el'	Интерзона	<i>Hogmochilina ex.gr. elognata</i>	<i>Galerodus magalius</i>
	LLANDOVERY	AERONIAN		Lolashor	Lolashor	<i>Pentamerus oblongus</i>		<i>Pranognathus tenuis</i> <i>Pranognathus siluricus</i> <i>Aspelundia cf. expansa</i>
		RHUDDANIAN		Yarency		<i>V. barrandei</i> - <i>Z. duboisi</i>		<i>Distomodus kentuckyensis</i>

Fig. 2. Stratigraphic and correlation scheme of the West Ural subregion with clarifications and changes

Рис. 2. Стратиграфическая и корреляционная схема Западно-Уральского субрегиона с уточнениями и изменениями

Subpolar Urals was first made by S. V. Melnikov because of finds of conodonts *Pranognathus tenuis* (Aldridge) [28]. The results of our study of the deposits of the Lolashor Regional Stage in outcrops 109, 196, and 217 (Fig. 1) showed that traces of the global Late Aeronian Sandvika Event contained deposits of not the lower, but the upper part of the Lolashor stage [8]. In the sections, the event was characterized by extinction of brachiopods of genus *Pentamerus* and conodonts *Pr. tenuis* that emerged from the base of the Lolashor Regional Stage. Sedimentation signs of shallowing of the sea basin observed in the upper part of the section of the Lolashor Regional Stage, as well as a positive $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ anomaly up to +1.2 ‰ (Fig. 3), correlated with the Sandvika biotic Event and the Late Aeronian positive carbon isotope event. Small values of $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ are probably due to a sedimentation gap [8].

A gap at the boundary of Aeronian and Telychian is also present in sections of other regions of the planet. A significant negative excursion of $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ with a value of -7.7 ‰ in the Ural section marks the boundary of Aeronian and Telychian [9, 16, 20] (Fig. 3).

Ireviken Event (Early Wenlock). It is known that the Early Wenlock positive excursion $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$, corresponding to the Ireviken Event and the interval directly above it, is global [19].

The study of the reference section of the Lower Silurian in the Subpolar Urals in outcrop 212, 217 (Fig. 1) showed no signs of Early Wenlock positive excursion of $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ and a significant, yet biostratigraphically unconfirmed gap, which falls on the Llandovery-Wenlock boundary interval [3, 4, 24] (Fig. 2). The obtained results are in good agreement with the biostratigraphic conclusions about the structure of the Severnaya Zemlya section, where the Lower Wenlock deposits are also absent [26].

Mulde Event (Wenlock) is one of the three largest events in the Silurian [15, 18, 19, 23]. This event is characterized by the extinction of the graptolite and conodont fauna, as well as by the double positive excursion of $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$, which can be traced in many sections of the world [13, 19, 31].

Traces of the Mulde Event are preserved in outcrop along the Bezymyannyj brook in the Chernov Uplift in the basin of the Padimeityvis River (see Fig. 1). The event

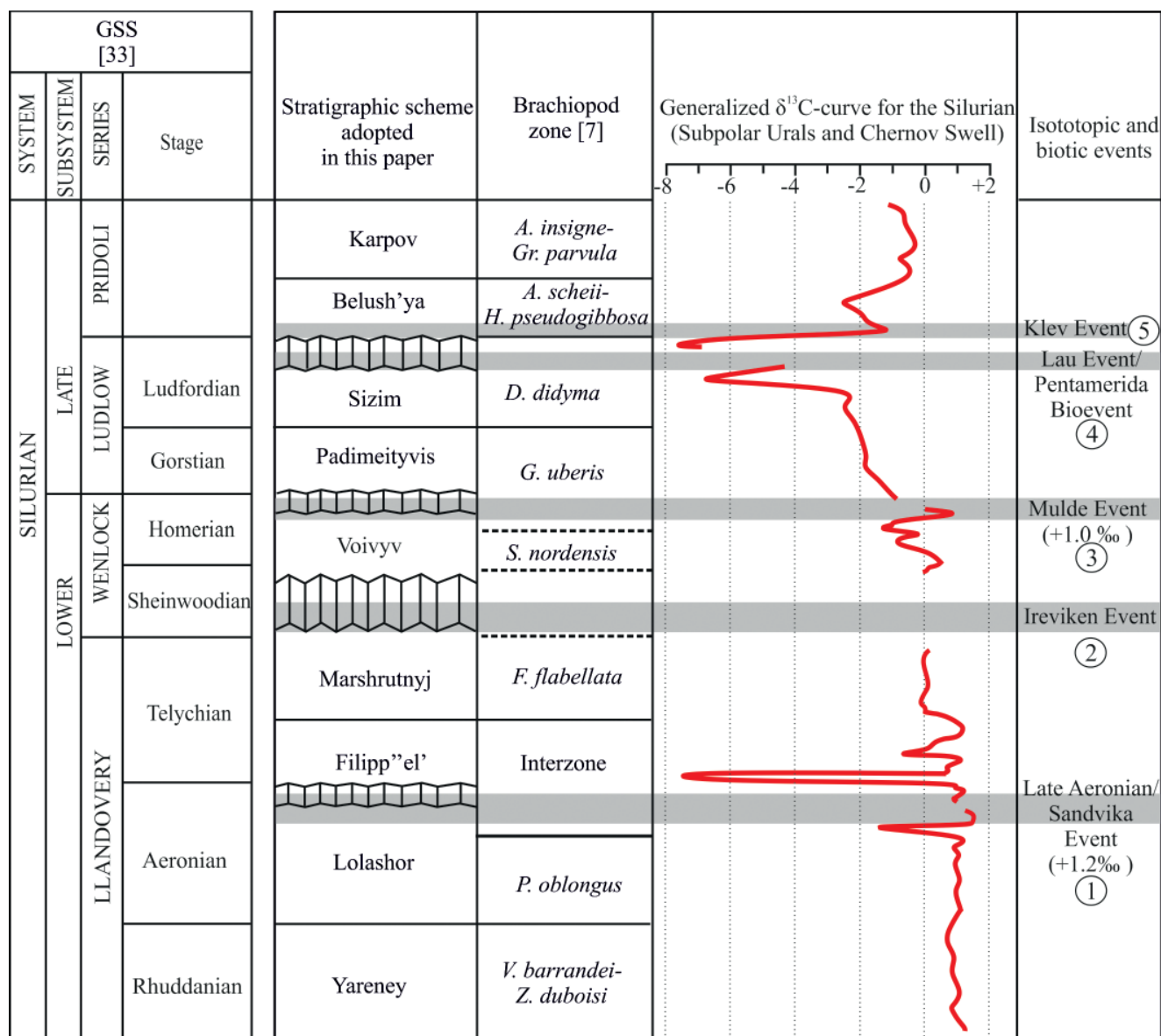


Fig. 3. Silurian Regional Event scale and generalized isotope curve for the Silurian (western slope of the Subpolar Urals and Chernov Uplift). 1–outcrops 109, 196, 217; 2–outcrops 212, 217; 3–outcrop along the Bezmyannyj brook; 4–outcrops 236, 74; 5–outcrop 236;

Рис. 3. Силурийские региональные события и обобщенная изотопная кривая для силура (западный склон Приполярного Урала и поднятие Чернова): 1 — обнажения 109, 196, 217; 2 — обнажения 212, 217; 3 — обнажение по ручью Безымянный; 4 — обнажения 236, 74; 5 — обнажение 236

interval is characterized by bioclastic, microstratified, clayey limestones with interbeds of unsorted detrital limestones, biomorphic limestones with ostracods, stromatolitic limestones with interbeds of flat pebble conglomerates (tempestites?) and signs of wave ripples [4, 27]. The Wenlock age of the event interval is determined by the brachiopods *Spirinella nordensis* (Ljash) and the ostracods *Herrmannina insignis* Abush [4]. This interval is characterized by the extinction of the Wenlock brachiopods, ostracods and conodonts. Out of 18 species of conodonts, 14 species were extinct (P. Männik's definitions). The carbonates of the event interval are characterized by a positive excursion of $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ from -6.3 to $+1$ ‰ (Fig. 3). This isotopic shift is correlated with the beginning of time interval of Mulde Event in this section [27]. The absence of a double positive excursion is probably due to a sedimentation gap in this interval of the section (Fig. 2).

Lau Event (Late Ludlow) is characterized by a global drop in world sea level, the death of Ludlow reef ecosystem, and the global extinction of brachiopods *Pentamerida* (Bioevent *Pentamerida*) [34], and conodonts *Polygnathoides siluricus* Branson et Mehl at the end of the Ludlow [2, 10, 11]. This event is associated with one of the largest positive excursions of $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ in the Phanerozoic [19, 22].

Traces of the Lau event were found in the upper Ludlow section in outcrops 236 and 74 in the Subpolar Urals [5, 6] (Fig. 1). The event interval in this section begins above the layers with *Polygnathoides siluricus* and is characterized by a distinct sedimentation signs of shallowing — appearance of oolitic limestones, increase in layers with stromatolites, with flat pebble conglomerates, with drying cracks and surfaces of the breaks. The limestones contain brachiopods *Didymothyris didyma* (Dalman), vertebrates *Phlebolepis elegans* Pander, small ostracods, gastropods, pelecypods and crinoid fragments.



The strengthening of regressive tendencies, wide development of stromatolite structures, cessation of Silurian reef formation, and extinction of the Uralian brachiopods of the order Pentamerida (outcrop 74) testify to a major ecosystem rearrangement in the Late Ludlow. The regional Late Ludlow event correlates with the global Lau Event. The biostratigraphically dated $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ curve in this section demonstrates carbon isotopic anomalies with negative $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ values of -7.4‰ (Fig. 3). The absence of a significant positive global Ludford excursion of $\delta^{13}\text{C}$ in this Ural section is associated with a sedimentation gap at the end of the Ludlow [6]. It is possible that the amplitude of this gap correlates with the Ozarkodina snajdri and Ozarkodina crispa zones in the Upper Ludlow conodont sequence [3, 4]. Gaps in sedimentation at the end of the Ludlow are known in sections on Gotland Island, in Sweden, Estonia and Great Britain [30, 31, 34].

Our obtained evidence of the sedimentation gap, as well as the isotopic and biostratigraphic characteristics of the event interval [6], do not agree with the previously published results of studies by other researchers of the same reference section of the Upper Silurian in the Subpolar Urals [29].

Early Pridolian/Klev Event was established in the sections of Gotland Island, Lithuania, Czech Republic and other sections. The event coincided with the beginning of the Early Pridolian transgression. The event was preceded by the disappearance of conodonts *Ozarkodina crispa* Walliser [25, 35].

Traces of the Early Pridolian Event were found in outcrop 236 at the base of the Belushya stage in the Subpolar Urals (Fig. 1). The event interval coincides with the beginning of the transgression and is associated with a major ecosystem rearrangement [6, 7]. The event interval in this section is characterized by calcareous dolomites with large lithoclasts, limestones with interlayers of black carbonaceous mudstones and greenish-gray, as well as limestones with brachiopods, which form distinct marking layers that can be traced in numerous sections and wells in the Timan-Pechora oil and gas province [6, 7]. This interval is characterized by a sharp shift of the isotopic curve from negative values of $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ of -3.6‰ to positive values of -0.6‰ (Fig. 3).

Conclusion

The presented regional event scale of the Silurian is based on the results of study of the distribution of carbon isotopic composition in carbonates of the biostratigraphically well-studied reference sections of the Silurian on the western slope of the Subpolar Urals and the Chernov Uplift. The event intervals are characterized by the gradual extinction of fauna (brachiopods, conodonts, ostracods) and development of stromatolite formations. Regional manifestations of Late Aeronian/Sandvika Event, Ireviken Event, Mulde Event and Lau Event are associated with large-scale eustatic regressions. The Early Pridolian/Klev Event coincided with the transgression at the beginning of the Pridolian.

Thus, the results of our studies indicate the global nature of biotic and isotopic events, traces of which are preserved in the studied sections. The use of event-stratigraphic correlation levels allows compensating for the shortcomings of the biostratigraphic method associated

with the ecological control of the distribution of organisms.

It should be noted that the correlation of regional and global events is preliminary. As additional data becomes available, the isotope curve will be refined in the course of further research in this direction.

The studies were carried out in accordance with the theme № 1021062311460-9-1.5.3 of the State Assignment of the IG Federal Research Center of the Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences.

Authors express their deep gratitude to I. V. Smoleva, an engineer at the «Geoscience», Institute of Geology Komi SC UB RAS for determining the isotope carbon, K. V. Ordin, the editor of the Institute of Geology of Komi Science Centre, for translation and anonymous reviewers for valuable comments.

References

1. Abushik A. F. Silurian — earliest Devonian ostracode biostratigraphy of the Timan-Northern Ural region. Proc. Estonian Acad. Sci. Geol, 2000, V. 49, No. 2, pp. 112–125.
2. Aldridge R. J., Jeppsson L., Doming K. J. Early Silurian oceanic episodes and events. Journal of the Geological Society, London, 1993, V. 150, pp. 501–513. DOI: doi.org/10.1144/gsjgs.150.3.0501
3. Beznosova T. M., Männik P. *Granitca llandovery i venlocka na severe paleocontinenta Baltica* (Llandovery-Wenlock boundary of the Northern part of the paleocontinent Baltica). Doklady Earth Sciences, 2005, V. 401, No. 5, pp. 1–4.
4. Beznosova T. M., Männik P., Maidl' T. V., Lukin V. Yu., Matveev V. A. *Usloviya osadkonakopleniya i biota na rubezhe llandovery i venlocka (podnyatie Chernova)* (Sedimentation conditions and biota at Llandovery-Wenlockian boundary (Chernov Uplift)). Vestnik of the Institute of Geology Komi SC UB RAS, 2014, No. 3, pp. 14–17.
5. Beznosova T. M., Matveev V. A., Sokolova L. V., Kanev B. I. *Regional'noye proyavleniye global'nogo ludfordskogo sobytiya (Lau Event) v razreze zapadnogo sklona Urala* (Regional traces of the global Ludfordian Event (Lau Event) from the outcrop of the Western slope of the Subpolar Urals). *Geodinamika, veshchestvo, rudogenez Vostochno Evropejskoj platformy i ee skladchatogo obramleniya. Materialy Vserossijskoj nauchnoj konferencii s mezhdunarodnym uchastiem* (Geodynamics, substance, ore genesis of the East European Platform and its border framing: Extended of scientific conference reports). Syktyvkar: IG Komi SC UB RAS, 2017, pp. 19–21.
6. Beznosova T. M., Matveev V. A., Puchkov V. N., Silaev V. I. *Pereryv v osadkonakoplenii na granitse ludlova i przhidola v razreze silura na Pripolyarnom Urale* (A gap in sedimentation in the Silurian section of the Subpolar Urals at the Ludlow-Pridoli boundary). Litosfera, 2020, No. 6, pp. 791–807. DOI: 10.24930/1681-9004-2020-20-6-791-807.
7. Beznosova T. M., Matveev V. A., Shamsutdinova L. L. *Novyye dannyye po stratigrafii i obnovlennaya skhema korrelyatsii verhnego ordovika i silura Timano-Pechorskoy neftegazonosnoy provintsii i severa Urala* (New data on stratigraphy and an updated correlation scheme of the upper Ordovician and Silurian of the Timan-Pechora oil and gas province and the North of the Urals). Proceedings of Komi SC UB RAS. Earth sciences, 2020, V. 6, No. 46, pp. 75–89. DOI: 10.19110/1994-5655-2020-6-75-89.
8. Beznosova T. M., Matveev V. A. *Proyavleniye pozdnearonskogo sobytiya v razreze silura na zapadnom sklone*

Pripolyarnogo Urala (Manifestation of the Late Aeronian event in the Silurian section on the western slope of the Subpolar Urals), *Lithosphere*, 2022, No. 22(5), pp. 599–611. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2022-22-5-599-61>.

9. Braun M. G., Daoust P., Desrochers A. A. Sequential record of the Llandovery $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ excursions paired with time-specific facies: Anticosti Island, eastern Canada. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2021, V. 578, pp. 110–566. DOI: 10.1016/j.palaeo.2021.110566.

10. Calner M., Jeppsson L., Munnecke A. The Silurian of Gotland—Part I: Review of the stratigraphic framework, event stratigraphy, and stable carbon and oxygen isotope development. *Erlanger Geologische Abhandlungen. Sonderband*, 2004, V. 5, pp. 113–131.

11. Calner M. Silurian carbonate platforms and extinction events — ecosystem changes exemplified from Gotland, Sweden. *Facies*, 2005, V. 51, pp. 584–591. DOI: 10.1007/s10347-005-0050-0.

12. Calner M. Silurian global events-at the tipping point of climate change. In: Elewa, A.M.T. (Ed.), *Mass Extinction*. Springer Book, 2008, pp. 21–57. DOI:10.1007/978-3-540-75916-4_4.

13. Cramer B. D., Kleffner M. A., Saltzman M. R. The Late Wenlock Mulde positive carbon isotope ($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$) excursion in North America. *GFF*, 2006, V. 128, pp. 85–90. DOI: 10.1080/11035890601282085.

14. Cramer B. D., Brett C. E., Melchin M. J., Männik P., Kleffner M. A., McLaughlin P. I., Loydell D. K., Munnecke A., Jeppsson L., Corradini C., Brunton F. R., Saltzman M. R. Revised correlation of Silurian Provincial Series of North America with global and regional chronostratigraphic units and $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ chemostratigraphy. *Lethaia*, 2011, V. 44, pp. 185–202. DOI: 10.1111/j.1502-3931.2010.00234.x.

15. Cramer B. D., Condon D. J., Söderlund U., Marshall C., Worton G. J., Thomas A. T. et al. U-Pb (zircon) age constraints on the timing and duration of Wenlock (Silurian) paleocommunity collapse and recovery during the ‘Big Crisis’. *Geological Society of America Bulletin*, 2012, V. 124, pp. 1841–1857. DOI: 10.1130/B30642.1.

16. Hammarlund E. U., Loydell D. K., Nielsen A. T., Schovsbo N. H. Early Silurian $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ excursions in the foreland basin of Baltica, both familiar and surprising. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2019, V. 526, pp. 126–135. DOI: 10.1016/j.palaeo.2019.03.035.

17. Jeppsson L., Aldridge R. J. Ludlow (late Silurian) oceanic episodes and events. *Journal of the Geological Society*, 2000, V. 157, pp. 1137–1148. DOI: 10.1144/jgs.157.6.1137.

18. Jeppsson L., Calner M. The Silurian Mulde Event and a scenario for secundo-seculo events. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh: Earth Sciences*, 2002, V. 93, No. 2, pp. 135–154. DOI:10.1017/S0263593300000377.

19. Kaljo D., Kiipli T., Martma T. Carbon isotope event markers through the Wenlock–Pridoli sequence at Ohesaare (Estonia) and Priekule (Latvia). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 1997, V. 132, pp. 211–233. DOI: 10.1016/S0031-0182(97)00065-5.

20. Kaljo D., Martma T., Männik P., Viira V. Implications of Gondwana glaciations in the Baltic late Ordovician and Silurian and a carbon isotopic test of environmental cyclicity. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 2003, V. 174, No. 1, pp. 59–66. DOI: 10.2113/174.1.59.

21. Kriz J., Jaeger H., Paris F., Schönlaub H. P. Pridoli—The fourth subdivision of the Silurian system. *Jahrbuch der Geologischen Bundesanstalt*, 1986, V. 129, pp. 291–360.

22. Lehnert O., Frýda J., Buggisch W., Munnecke A., Nützel A., Kříž J., Manda S. $\delta^{13}\text{C}$ records across the late Silurian Lau Event: New data from middle palaeo-latitudes of northern peri-Gondwana (Prague Basin, Czech Republic). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2007, V. 245, pp. 227–244. DOI: 10.1016/j.palaeo.2006.02.022.

23. Loydell D. K., Frýda J. Carbon isotope stratigraphy of the upper Telychian and lower Sheinwoodian (Llandovery–Wenlock, Silurian) of the Banwy River section, Wales. *Geological Magazine*, 2007, V. 144, No. 6, pp. 1015–1019. DOI: org/10.1017/s0016756807003895.

24. Männik P., Martma T. The Llandovery–Wenlock boundary in the Subpolar Urals. *Pan-Artic Palaeozoic Tectonics, Evolution of Basins and Fauna: Ichthyolith Issue, Special Publication*, 6. Syktyvkar, 2000, pp. 64–67.

25. Männik P. The Silurian System in Estonia. In 4th Annual Meeting of IGCP 591, Estonia, 10–19 June 2014, Abstracts and Field Guide (Bauert H., Hints O., Meidla T., Männik P., eds), 2014, pp. 123–128.

26. Männik P. *Konodonty ordovika i silura* (Ordovician and Silurian conodonts). *Stratigfiya silura i devona arhipelaga Severnaya Zemlya*. Matukhin R. G., Menner V. V. (eds.), Novosibirsk: SNIIGGIMS, 1999, pp. 110–119.

27. Matveev V. A., Beznosova T. M., Gomze L. A. Wenlock–Ludlow boundary sediments on Chernov uplift (Arctic region of Russia). *Építőanyag — Journal of Silicate Based and Composite Materials*, 2020, V. 72, No. 5, pp. 169–173. DOI: org/10.14382/epitoanyag-jsbcm.2020.28

28. Melnikov S. V. *Konodonty ordovika i silura Timano-Severoural'skogo regiona* (Conodonts of the Ordovician and Silurian of the Timan-Northern Ural region). St. Petersburg: VSEGEI. 1999, 136 p.

29. Modzalevskaya T. L., Wenzel B. Biostratigraphy and geochemistry of Upper Silurian brachiopods from the Timan-Pechora region (Russia). *Acta Geologica*, 1999, V. 40, No. 2, pp. 145–157.

30. Munnecke A., Samtleben C., Bickert T. The Ireviken Event in the lower Silurian of Gotland, Sweden - relation to similar Palaeozoic and Proterozoic events. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2003, V. 195, pp. 99–124. DOI: 10.1016/s0031-0182(03)00304-3.

31. Munnecke A. M., Calner D. A., Harper T., Servais T. Ordovician and Silurian sea-water chemistry, sea level, and climate: a synopsis. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2010, V. 296, No. 3–4, pp. 389–413. DOI:10.1016/j.palaeo.2010.08.001.

32. *Obyasnitelnaya zapiska k stratigraficheskim shemam Urala (dokembrii, paleozoi)* (Explanatory note to Ural stratigraphic maps). Composed by N. Ya. Antsygin. Ekaterinburg, 1994, 95 p.

33. *Postanovleniye Mezhhvedomstvennogo stratigraficheskogo komiteta i yego postoyannykh komissiy* (Resolution of the Interagency Stratigraphic Committee and its standing commissions). St. Petersburg: VSEGEI, 2012, V. 41, 48 p.

34. Talent J., Mawson R., Andrew A. S., Hamilton P. J., Whitford D. J. Middle Palaeozoic extinction events: faunal and isotopic data. *Palaeoecology, Palaeoclimatology, Palaeogeography*, 1993, V. 104, pp. 139–152. DOI: 10.1016/0031-0182(93)90126-4.

35. Viira V., Aldridge R. J. Upper Wenlock to Lower Pridoli (Silurian) conodont biostratigraphy of Saaremaa, Estonia, and a correlation with Britain. *Journal of Micropalaeontology*, 1998, V. 17, pp. 33–50. DOI:10.1144/jm.17.1.33.

Received / Поступила в редакцию 26.07.2022



Краткое сообщение • Short communication

УДК 548.0

DOI: 10.19110/geov.2022.9.5

Комбинаторное разнообразие фуллеренов C_{62} – C_{150}

Ю. Л. Войтеховский, Д. Г. Степенщиков

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

Краткое сообщение посвящено комбинаторному разнообразию фуллеренов C_{62} – C_{150} , полученному и охарактеризованному точечными группами симметрии с помощью оригинальных компьютерных алгоритмов. Установлено, что 28 допустимых для фуллеренов точечных групп симметрии реализуются уже в диапазоне C_{20} – C_{140} . Предложены критерии внутренней проверки результатов.

Ключевые слова: фуллерен, комбинаторное разнообразие, порядок группы автоморфизмов, точечная группа симметрии.

Combinatorial diversity of C_{62} to C_{150} fullerenes

Yu. L. Voytekhovskiy, D. G. Stepenshchikov

Geological Institute of FRC KSC RAS, Apatity

We shortly report on the combinatorial variety of C_{62} to C_{150} fullerenes, obtained and characterized by symmetry point groups using original computer algorithms. It is established that all 28 symmetry point groups allowed for fullerenes are already realized in the range C_{20} to C_{140} . The criteria of internal verification of the results are proposed.

Keywords: fullerene, combinatorial diversity, automorphism group order, symmetry point group.

Введение

После открытия фуллеренов как стабильных полиэдрических молекул [11] быстро выяснилось, что стабильность им обеспечивают главным образом критерии Г. Крото: отсутствие в структуре контактирующих пентагонов и высокая симметрия [9, 10]. Именно этим формам посвящена основная масса статей по проблеме. Исключение — атлас [7], в котором даны все фуллерены C_{20} – C_{50} и формы с изолированными пентагонами C_{60} – C_{100} . Кроме того, структуры того же типа давно наблюдались в биологии (белковые капсиды икосаэдрических вирусов, скелеты радиолярий и мн. др.). И в этих областях интересны все комбинаторные типы фуллеренов. Это побудило авторов заняться их систематическим перечислением. В каталогах [2, 3] даны все фуллерены C_{20} — C_{60} (5770), C_{62} — C_{70} (1236) без троек контактирующих пентагонов и C_{72} — C_{100} (1265) с изолированными пентагонами. Все фуллерены изображены в проекциях Шлегеля на одну из граней. Особенность авторского подхода — в характеристике всех форм не только порядками групп автоморфизмов (п. г. а.) реберного графа, но и точечными группами симметрии (т. г. с.) соответствующего выпуклого полиэдра, гарантированного теоремой Мани [12].

Известно, что для фуллеренов возможны лишь 28 т. г. с. [6, 14]. В диапазоне C_{20} — C_{60} авторами данной статьи ранее зафиксированы 23 т. г. с. в порядке

генерирования [2, 3]: $\bar{3}\bar{5}m^1$ — C_{20} ; $\bar{1}2m2$ — C_{24} ; $\bar{6}m2$ — C_{26} ; 222 , $\bar{4}3m$ — C_{28} ; $mm2$, $\bar{1}0m2$ — C_{30} ; 2 , 32 , $\bar{3}m$ — C_{32} ; m , $3m$ — C_{34} ; 1 , $\bar{4}2m$, $6/mmm$ — C_{36} ; 3 , mmm , $\bar{5}m$ — C_{40} ; 4 , 23 — C_{44} ; $2/m$ — C_{48} ; $\bar{1}$ — C_{56} ; 52 — C_{60} . Встает вопрос о реализации оставшихся 5 т. г. с., который был решен в данной статье.

Методика и результаты

Методика перечисления комбинаторных типов фуллеренов в целом сводится к построению, сравнению и элиминированию повторяющихся полиэдрических графов, у которых разрешены только 5- и 6-угольные грани, сходящиеся по 3 в каждой вершине [2]. В деталях алгоритмы являются *know how* авторов. Результаты даны в табл. 1 и дают ответ на поставленный выше вопрос: $\bar{6}$ — C_{62} ; $\bar{3}$ — C_{68} ; 622 — C_{72} ; $m\bar{3}$ — C_{92} ; 235 — C_{140} . Таким образом, все 28 т. г. с. реализуются уже в диапазоне C_{20} — C_{140} . Из них 6 некристаллографических: 52 , $\bar{1}0m2$, $\bar{5}m$, $\bar{1}2m2$, 235 , $\bar{3}\bar{5}m$. Из 32 кристаллографических т. г. с. в фуллеренах не реализуются 10: тетрагональные — 4 , 422 , $4/m$, $4mm$, $4/mmm$, гексагональные — 6 , $6/m$, $6mm$ и кубические 432 , $m\bar{3}m$.

¹ Так как эта т. г. с. некристаллографическая, Международный союз кристаллографов допускает для нее разные обозначения.

Table 1. The numbers of C_{62} to C_{150} fullerenes in allowed s. p. g.'s

[illegible]



Обсуждение

Уязвимое место компьютерного генерирования — невозможность внутренней проверки результатов. Поэтому важны любые тесты, опирающиеся на доказанные теоремы. Авторам известны два таких теста.

В работах [5, 8] независимо (и до открытия фуллеренов) получена формула для числа вершин выпуклого полиэдра с икосаэдрической т. г. с.: как решение специальной математической задачи [8] и в связи с систематикой капсидов икосаэдрических вирусов [5]. Число вершин равно $20T$, где $T = h^2 + ht + t^2$, $h \geq t = 0, 1, 2, \dots$. Таблица чисел T приведена ранее [1, табл. 1]. При $t = 0$ и $t = h$ получим $T = h^2$ и $T = 3h^2$, $h = 1, 2, 3, \dots$ — две серии фуллеренов с т. г. с. $\overline{35}m$ (верхняя строка и диагональ [1, табл. 1]). При этом вторая получается из первой переходом к дуальным формам и обрезанием всех вершин. Первые представители серий C_{20} , C_{80} и C_{60} получены при генерировании ранее. Следующие за ними C_{180} и C_{240} выходят за изученный диапазон. Серия фуллеренов с т. г. с. 235 получается при $h > k > 1$. Первые представители: C_{140} , C_{260} . Фуллерен C_{140} получен при генерировании в этом исследовании, C_{260} выходит за изученный диапазон.

Дуальный переход с обрезанием вершин, утраивающий их число и сохраняющий т. г. с., можно применить к любому фуллерену. Отсюда следует идея: начав с диапазона C_{20} – C_{50} [2], перейти к C_{60} – C_{150} . В классах C_n второго диапазона (n должно делиться на 2 и 3, т. е. на 6) т. г. с. первого должны повториться с наименьшим числом фуллеренов (новые т. г. с. и формы возможны). И этот критерий в табл. 1 выполнен.

Ясно, почему 10 из 32 кристаллографических т. г. с. несовместимы со структурами фуллеренов. Заметим, что оси симметрии могут пронзять любой полиэдр (в нашем случае — фуллерен) лишь в центрах граней (у нас 5- или 6-угольных), серединах ребер или вершинах (у нас 3-валентных). Это исключает для фуллеренов простые оси 4-го порядка (именно простые, тогда как инверсионные 4-го порядка разрешены) и, следовательно, тетрагональные 4 , 422 , $4/m$, $4mm$, $4/mmm$ и кубические 432 , $m\overline{3}m$ т. г. с.

Невозможность гексагональных т. г. с. 6 , $6/m$, $6mm$ выясняется иначе. Приведем схему доказательства. Ясно, что в фуллеренах простые оси 6-го порядка могут проходить лишь через центры двух 6-угольных граней. Начнем строить плоскую проекцию Шлегеля, последовательно обкладывая одну из них «поясами» из шести (генерируемых осью 6-го порядка) 5- или 6-угольников. Вопрос в том, когда будут присоединены два пояса 5-угольников (на любом фуллерене их 12, т. е. два пояса). Первый можно присоединить после четного (тип 1) и нечетного (тип 2) числа n поясов 6-угольников. Те же возможности для второго пояса дают четыре подтипа: 1_1 , 1_2 , 2_1 и 2_2 . Построением проверяется, что в подтипах 1_1 ($n = 0$ на первом шаге, $0, 2, 4, \dots$ на втором) и 2_1 ($n = 1$ на первом шаге, $0, 2, 4, \dots$ на втором) получаются фуллерены с т. г. с. $\overline{12}m2$ и ($n = 2$ на первом шаге, $0, 2, 4, \dots$ на втором) 622 , в подтипе 1_2 — с т. г. с. $6/mmm$ ($n = 0$ на первом шаге, $n = 1, 3, 5, \dots$ на втором).

Другие т. г. с. невозможны. Тип 2_2 не приводит к замыканию проекции Шлегеля.

Заключение

Полный перечень фуллеренов диапазона C_{20} – C_{150} , охарактеризованных т. г. с. и доступных в проекциях Шлегеля на одну из граней, имеет прикладное значение в молекулярном и инженерном дизайне (не случайно они носят имя архитектора Р. Б. Фуллера), при классификации капсидов икосаэдрических вирусов, скелетов радиолярий и других минеральных и органических микроструктур. Он важен при анализе активно изучаемых трансформаций фуллеренов ($G - C$ — Голдберга — Коксетера, $S - W$ — Стоуна — Уоллеса [13], $S - V$ — авторов этой статьи [4], с внедрением и изъятием C_2 и др.) в попытке связать их в единое многообразие.

Авторы благодарят рецензентов за квалифицированные замечания, способствовавшие более строгому изложению результатов.

Литература

1. Войтеховский Ю. Л. Из опыта преподавания. III. Кристаллография икосаэдрических вирусов // Вестник геонаук. 2020. № 4. С. 40–44. DOI: 10.19110/geov.2020.4.6.
2. Войтеховский Ю. Л., Степенищikov Д. Г. Фуллерены C_{20} – C_{60} : каталог комбинаторных типов и точечных групп симметрии. Апатиты: К & М, 2002. 55 с.
3. Войтеховский Ю. Л., Степенищikov Д. Г. Фуллерены C_{62} – C_{100} : каталог комбинаторных типов и точечных групп симметрии. Апатиты: К & М, 2003. 50 с.
4. Степенищikov Д. Г. О трансформации фуллеренов // Вестник КНИЦ РАН. 2016. № 24. С. 32–37.
5. Caspar D. L. D., Klug A. Physical principles in the construction of regular viruses // Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol. 1962. V. 27. P. 1–24.
6. Deza M., Dutour-Sikirić M., Fowler P. W. The symmetries of cubic polyhedral graphs with face size no larger than 6 // Comm. Math. Comput. Chem. 2009. V. 61. P. 589–602.
7. Fowler P. W., Manolopoulos D. E. An atlas of fullerenes. Oxford: Clarendon Press, 1995. 392 p.
8. Goldberg M. A class of multi-symmetric polyhedra // Tohoku Math. J. 1937. V. 43. P. 104–108.
9. Klein D. J., Seitz W. A., Schmalz T. G. Icosahedral symmetry carbon cage molecules // Nature. 1986. V. 323. P. 703–706.
10. Kroto H. W. The stability of the fullerenes C_n with $n = 24, 28, 32, 36, 50, 60$ and 70 // Nature. 1987. V. 329. P. 529–531.
11. Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F., Smalley R. E. C_{60} : buckminsterfullerene // Nature. 1985. V. 318. P. 162–163.
12. Mani P. Automorphismen von polyedrischen Graphen // Math. Ann. 1971. V. 192. S. 279–303.
13. Stone A. J., Wales D. J. Theoretical studies of icosahedral C_{60} and some related species // Chem. Phys. Letters. 1986. V. 128. P. 501–503.
14. Yoshida M., Fowler P. W. Dihedral fullerenes of threefold symmetry with and without face spirals // J. Chem. Soc. 1997. V. 93. P. 3289–3294.

References

1. VoytekhoVsky Yu. L. Iz opyta prepodavaniya. III. Kristallografiya ikosaedricheskikh virusov (From teaching

² Здесь h и t соответствуют координатам конца ребра треугольной грани икосаэдра на гексагональной сетке с углом 60° . Другой конец ребра — в начале координат [1].



experience. III. Crystallography of icosahedral viruses). Vestnik of Geosciences, 2020, 4, pp. 40–44. DOI: 10.19110/geov.2020.4.6.

2. Voytekhoyskiy Yu. L., Stepenshchikov D. G. *Fullereny C₂₀–C₆₀: katalog kombinatornykh tipov i tochechnykh grupp simmetrii* (C₂₀ to C₆₀ fullerenes: combinatorial types and symmetry point groups catalogue). Apatity: K & M, 2002, 55 p.

3. Voytekhoyskiy Yu. L., Stepenshchikov D. G. *Fullereny C₆₂–C₁₀₀: katalog kombinatornykh tipov i tochechnykh grupp simmetrii* (C₆₂ to C₁₀₀ fullerenes: combinatorial types and symmetry point groups catalogue). Apatity: K & M, 2003, 50 pp.

4. Stepenshchikov D. G. *O transformatsii fullerenov* (On the transformation of fullerenes). Vestnik KSC RAS, 2016, 24, pp. 32–37.

5. Caspar D. L. D., Klug A. Physical principles in the construction of regular viruses. Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol., 1962, v. 27, pp. 1–24.

6. Deza M., Dutour-Sikirić M., Fowler P. W. The symmetries of cubic polyhedral graphs with face size no larger than 6. Comm. Math. Comput. Chem., 2009, v. 61, pp. 589–602.

7. Fowler P. W., Manolopoulos D. E. An atlas of fullerenes. Oxford: Clarendon Press, 1995, 392 p.

8. Goldberg M. A class of multi-symmetric polyhedral. Tohoku Math. J., 1937, v. 43, pp. 104–108.

9. Klein D. J., Seitz W. A., Schmalz T. G. Icosahedral symmetry carbon cage molecules. Nature, 1986, v. 323, pp. 703–706.

10. Kroto H. W. The stability of the fullerenes C_n with n = 24, 28, 32, 36, 50, 60 and 70. Nature, 1987, v. 329, pp. 529–531.

11. Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F., Smalley R. E. C₆₀: buckminsterfullerene. Nature, 1985, v. 318, pp. 162–163.

12. Mani P. Automorphismen von polyedrischen Graphen. Math. Ann., 1971, v. 192, pp. 279–303.

13. Stone A. J., Wales D. J. Theoretical studies of icosahedral C₆₀ and some related species. Chem. Phys. Letters, 1986, v. 128, pp. 501–503.

14. Yoshida M., Fowler P. W. Dihedral fullerenes of threefold symmetry with and without face spirals. J. Chem. Soc., 1997, v. 93, pp. 3289–3294.

Поступила в редакцию / Received 18.08.2022

Редакторы издательства:

О. В. Габова, К. В. Ордин (английский)

Компьютерная верстка:

Р. А. Шуктомов

Свид. о рег. средства массовой информации ПИ № ФС77-75435 от 19.04.2019, выданное Роскомнадзором. Отпечатано: 31.10.2022. Формат бумаги 60 × 84 1/8. Печать RISO. Усл. п. л. 5. Тираж 140. Заказ 1189. Учредитель: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук» (ФИЦ Коми НЦ УрО РАН). Редакция, издательство, типография: издательско-информационный отдел Института геологии имени академика Н. П. Юшкина Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук» (ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН).

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

На обложке использованы фото А. Соболевой, Ю. Глухова, В. Салдина, К. Романова.