

Vestnik of Geosciences
Вестник геонаук

Ноябрь
November
2022,
№ 11 (335)

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*

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. Пущаровский, Москва, Россия
А. М. Пыстин, Сыктывкар, Россия
Ш. Сан, Мяньян, 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*

Chief Editor *A. M. Askhabov*

Deputy Chief Editor *I. N. Burtsev*

Deputy Chief Editor *O. B. Kotova*

Executive Secretary *I. V. Kozyreva*

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. Voytekhovsky, 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, Rassia
I. V. Pekov, Moscow, Russia
D. V. Ponomarev, Syktyvkar, Russia
V. N. Puchkov, Yekaterinburg, Rassia
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 (2021) — **0.404**

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 (2021) — **0.404**

geo.komisc.ru/vestnik

Содержание

Content

Научные статьи

Scientific articles

Новый вид остракод рода *Leperditia* из силурийских отложений западного склона Приполярного Урала
В. А. Салдин 3

Геохимическая зональность рудной залежи Ново-Учалинского колчеданного месторождения (Южный Урал, Россия)
И. В. Викентьев, А. В. Спирина 11

Проблема строительных единиц при росте кристаллов и становление неклассических концепций кристаллообразования
А. М. Асхабов 20

Подготовка тетраэтоксисилана для получения сферических частиц кремнезема. Часть 1. Ультрафильтрация
Д. В. Камашев 25

Сравнение моделей ^{210}Pb-датирования применительно к торфяным отложениям Европейской Субарктики России (на примере Архангельской области)
Е. Ю. Яковлев, А. А. Кудрявцева, А. С. Орлов 35

Математический подход к изучению процесса синтеза муллита
А. В. Понарядов, В. А. Устюгов, Е. Л. Котова 43

A new ostracod species of the genus *Leperditia* from the Silurian deposits of the western slope of the Subpolar Urals
V. A. Saldin 3

Geochemical zonality of ore lode of Novo-Uchaly VMS deposit (South Urals, Russia)
I. V. Vikentyev, A. V. Spirina 11

Problem of building units in crystal growth and genesis of non-classical concepts of crystal formation
A. M. Askhabov 20

Preparation of tetraethoxysilane to obtain spherical silica particles. Part 1. Ultrafiltration
D. V. Kamashev 25

Comparison of ^{210}Pb dating models as applied to peat deposits of the European Subarctic of Russia (evidence from the Arkhangelsk region)
E. U. Yakovlev, A. A. Kudryavtseva, A. S. Orlov 35

Mathematical approach to the study of the mullite synthesis process
A. V. Ponaryadov, V. A. Ustyugov, E. L. Kotova 43

Хроника, события, факты. История науки

Chronicle, events, facts. History of Science

Разрез Курьядор — исчезнувшее геологическое наследие Республики Коми 47

Российско-китайский онлайн-семинар 50

XXXI научная конференция молодых ученых «Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента» 51

Kuryador section — the lost geological heritage of the Komi Republic 47

Russian-Chinese online workshop 50

The 31st scientific conference of young researchers «Structure, substance, history of the lithosphere of the Timan-Northern Ural segment» 51

Правила оформления статей

Vestnik article Formatting

geo.komisc.ru/vestnik/authors

УДК 565.33:551.733.3 (234.851) DOI: 10.19110/geov.2022.11.1

Новый вид остракод рода *Leperditia* из силурийских отложений западного склона Приполярного Урала

В. А. Салдин

Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, *litgeo@geo.komisc.ru*

В статье дано описание нового вида остракод рода *Leperditia* из верхнесилурийских отложений западного склона Приполярного Урала (бассейн р. Щугор). *Leperditia unituber Saldin,* sp. nov. отличается от других видов *Leperditia* наличием ясно выраженного бугра вблизи брюшного края правой створки. Не исключено, что этот диагностический признак может быть классификационным критерием более высокого ранга, чем видовой.

Ключевые слова: *остракоды, Leperditia, силур, Приполярный Урал.*

A new ostracod species of the genus *Leperditia* from the Silurian deposits of the western slope of the Subpolar Urals

V. A. Saldin

Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar

The article describes a new species of ostracods of the genus *Leperditia* from the Upper Silurian deposits of the western slope of the Subpolar Urals (Shchugor River basin). *Leperditia unituber Saldin* sp. nov. differs from all other species of *Leperditia* by the presence of a tubercle near the ventral margin of the right valve, a stable diagnostic character.

The shell is truncated-oval, elongated, widening towards the posterior end. The ventral margin is gently and asymmetrically arched. Longitudinal axis at a slight angle to the length. A narrow marginal border is observed along the ends of the shell. The posterior dorsal swelling on the left valve is pronounced. On the right valve near the ventral part, where the greatest height of the shell is observed, there is a tubercle or spiny outgrowth.

Keywords: *ostracodes, Leperditia, Silurian, Subpolar Urals.*

Введение

Целью статьи является описание нового вида остракод Leperditia unituber Saldin из верхнесилурийских отложений Бельско-Елецкой структурно-фациальной зоны Западно-Уральской мегазоны на Приполярном Урале, в разрезе р. Гердъю. Он относится к отряду лепердитиокопид (Leperditicopida), выделяющихся среди других остракод своими крупными размерами (до 10 см).

Материалом для исследований послужила коллекция, собранная автором на р. Гердъю (левый приток р. Щугор, правобережье р. Печоры). Новый вид остракод найден в темно-серых микрозернистых известняках с линзами биокластового материала и прослоями глинисто-известковых сланцев, образующих пачку мощностью 4.5 м в основании толщи доломитизированных известняков и доломитов целебейской свиты. При описании нового вида использована систематика лепердитиокопид, принятая в монографии [11]. Коллекция хранится в Геологическом музее Института геологии ФИЦ Коми научного центра УрО РАН под № 675.

Краткая характеристика верхнесилурийских отложений Приполярного Урала

Район выходов силурийских отложений бассейна р. Щугор в тектоническом плане относится к Бельско-Елецкой структурно-формационной зоне Западно-Уральской мегазоны (рис. 1). Рассматриваемые отложения в палеогеографическом плане формировались в обстановках мелководного шельфа пассивной окраины Восточно-Европейского континента, которая в то время располагалась в северных приэкваториальных палеоширотах [12].

Верхнесилурийские отложения западного склона Приполярного и Полярного Урала расчленены снизу вверх по разрезу на падимейтывисский, сизимский, белушьинский и карповский горизонты, объединенные в гердъюский и гребенской надгоризонты (рис. 2). Ранее граница лудловского и пржидольского ярусов проводилась между надгоризонтами [13], а в составе гребенского надгоризонта выделялись целебейский и устьсывьюский горизонты [5, 8]. Старые названия двух самых верхних горизонтов силура сохранились в настоящее время лишь в названиях

Для цитирования: Салдин В. А. Новый вид остракод рода Leperditia из силурийских отложений западного склона Приполярного Урала // Вестник геонаук. 2022. 11(335). С. 3–10. DOI: 10.19110/geov.2022.11.1

For citation: Saldin V. A. A new ostracod species of the genus Leperditia from the silurian deposits of the western slope of the Subpolar Urals. Vestnik of Geosciences, 2022, 11(335), pp. 3–10, doi: 10.19110/geov.2022.11.1

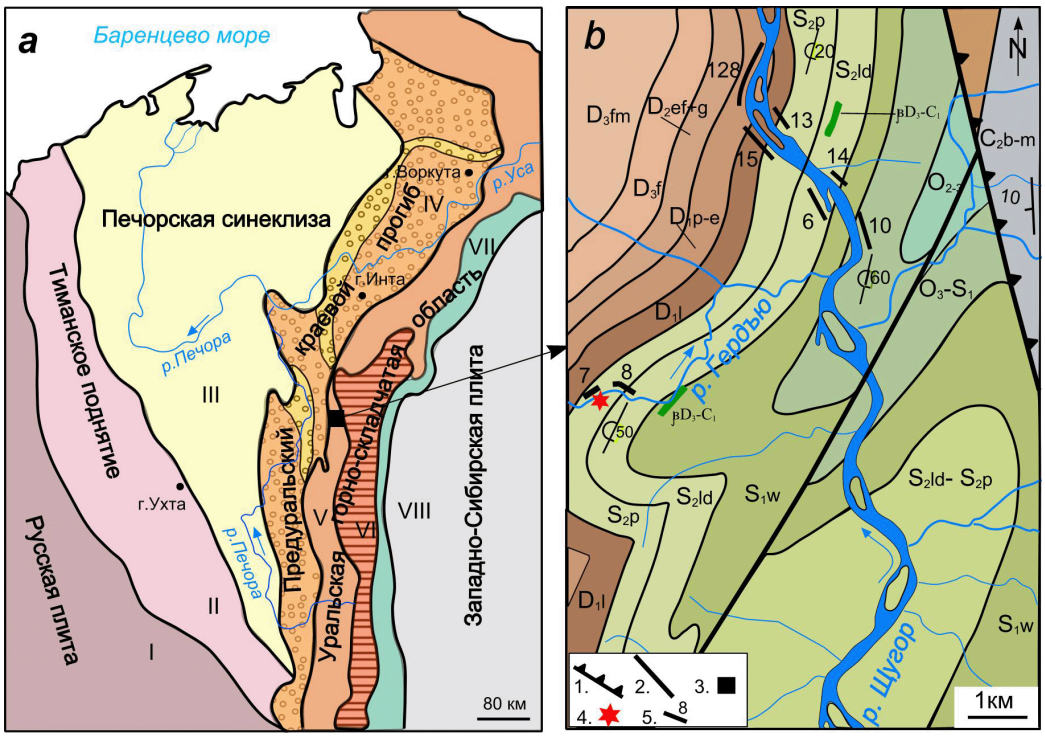


Рис. 1. Местоположение района исследований на структурно-тектонической карте *(а)*; фрагмент геологической карты района исследований бассейна р. Щугор, составленный по материалам В. С. Цыганко [14] и М. А. Шишкина, А. А. Коптяева [15] *(б)*

Условные обозначения: 1 — Главный Западно-Уральский надвиг, 2 — субвертикальные разломы, 3 — район исследований, 4 — место находки остракод, 5 — номера обнажений; O_{2-3} — средний ордовик и низы верхнего ордовика, O_3—S_1 — верхи верхнего ордовика и низы нижнего силура, S_1w — венлокский отдел, S_2ld — лудловский отдел, S_2p — пржидольский отдел, D_1l — лохковский ярус, D_1p-e — пражский и эмсский ярусы, D_2ef-g — эйфельский и живетский ярусы, D_3f — франский ярус, D_3fm — фаменский ярус, $C_{2-3}b$-m — башкирский и московский ярусы

Fig. 1. Location of the study area on the structural-tectonic map *(a)*; a fragment of the geological map of the study area of the Shchugor River basin (based on materials by Tsyganko [14] and Shishkin, Koptyaev [15] *(b)*

Legend: 1 — Main West Urals Thrust, 2 — subvertical faults, 3 — study area, 4 — place of finding of ostracods, 5 — outcrop numbers. Symbols: O_{2-3}, Middle Ordovician and lower part of the Upper Ordovician; O_3—S_1, upper part of the Upper Ordovician and lower part of the Lower Silurian; S_1w, Wenlock Series, S_2ld, Ludlow Series, S_2p, Pridoli Series, D_2ef-g, Eifelian and Givetian, D_3f, Frasnian; D_3fm, Famennian, $C_{2-3}b$-m, Bashkirian and Moscovian

свит. Согласно существующим представлениям о силурийской системе, все ярусы получили статус отделов, а граница лудловского и пржидольского ярусов располагается внутри белушьинского горизонта [4, 10, 19]. Однако такое положение границы между отделами принимается не всеми исследователями [7]. Согласно фациальному профилю [3, 4], в гердъюское время на бровке шельфа формировались рифы, окаймляющие мелководную карбонатную платформу с обстановками приливно-отливных равнин и зарифовой шельфовой лагуны. В раннегребенское время (поздний лудфорд) наступило резкое повышение уровня моря, что привело к повсеместному развитию в пределах Североуральского региона сублиторальных условий открытого моря, а в конце гребенского времени произошло падение уровня моря, вызвавшее преобладание лагунных и приливно-отливных обстановок. Связь между сообществами лепердитикопид и очень мелководными морскими и прибрежно-морскими обстановками установлена многими авторами [16, 20]. Мелководно-морские условия образования верхнесилурийских отложений Бельско-Елецкой структурно-формационной зоны Приполярного Урала были благоприятными для обитания остракод. Важно подчеркнуть, что остракоды для стратиграфии силурийско-нижнедевонских отложений северо-востока европейской части России являются наряду с конодонтами и брахиоподами руководящими ископаемыми и по ним разработано зональное расчленение [1, 2, 8, 17].

Выходы силурийских пород образуют широкую полосу на р. Щугор, в районе устья р. Гердъю. Данная территория расположена в Гердъюском тектоническом блоке и является стратотипической местностью гердъюского надгоризонта — унифицированного стратиграфического подразделения для отложений лудловского отдела западного склона Урала и Тимано-Печорской провинции. К сожалению, в данном районе нет обнажения с непрерывной последовательностью верхнесилурийских отложений. Сводный разрез (рис. 2) построен нами по трем отдельным фрагментам на основании полевых материалов В. С. Цыганко, А. И. Антошкиной и авторских, а также определений органических остатков А. Ф Абушик (остракоды) Н. А. Боринцевой (табулятоморфные кораллы). Нижняя часть сводного разреза верхнего силура, отвечающая

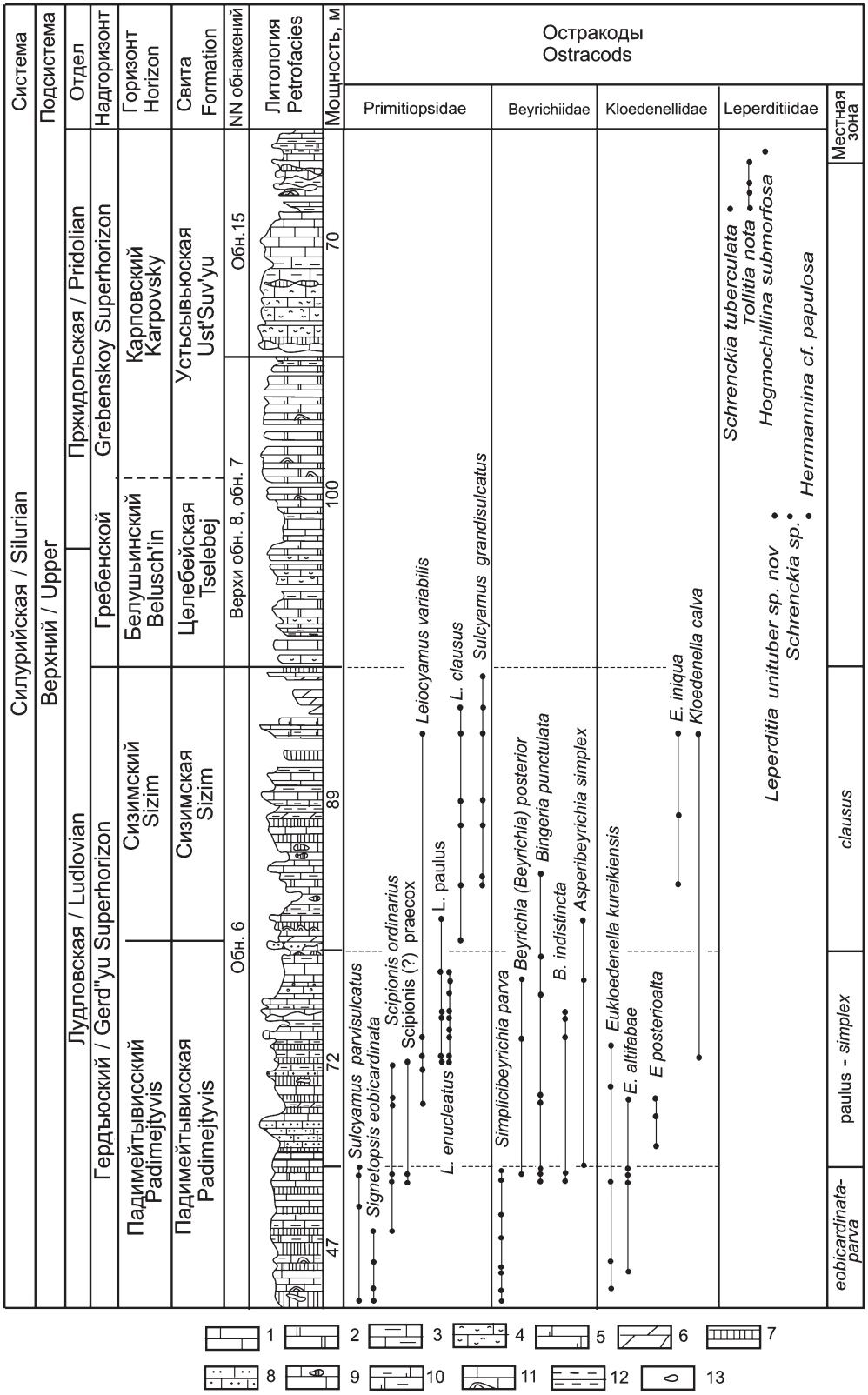


Рис. 2. Сводный литолого-стратиграфический разрез с распространением остракод. Распространение остракод по разрезу обн. 6 показано по А. Ф. Абушик [2]

Условные обозначения: 1 — известняки; 2 — доломиты; 3 — известняки глинистые; 4 — известняки биокластовые; 5 — известняки доломитизированные; 6 — мергели; 7 — известняки пелитоморфные; 8 — известняки песчанистые; 9 — известняки с конкрециями кремня; 10 — известняки глинистые доломитизированные; 11 — известняки сроматолитовые; 12 — аргиллиты известковые; 13 — известняки комковатые

Fig. 2. Composite lithological-stratigraphic section with distribution of ostracods. Distribution of ostracods in outcrop 6 by A. F. Abushik

Legend: 1 — limestones; 2 — dolomites; 3 — clayey limestones; 4 — bioclastic limestones; 5 — dolomitic limestones; 6 — marls; 7 — pelitomorphic limestones; 8 — sandy limestones; 9 — limestones with flint concretions; 10 — dolomitized clayey limestones; 11 — stromatolitic limestones; 12 — calcareous mudstones; 13 — lumpy limestones

падимейтывисскому и сизимскому горизонтам, сложена разнообразными типами известняков (органогенных, пелитоморфных, водорослевых, строматолитовых, глинистых, песчанистых, иногда доломитизированных), доломитов и редко аргиллитов. Эта последовательность мощностью 208 м наблюдается в обн. 6 на р. Щугор и представляет стратотип гердъюского надгоризонта, содержащий богатый комплекс органических остатков — остракод, брахиопод, кораллов, страматопороидей и др. А. Ф. Абушик [2, 17] в этой последовательности установила местные остракодовые зоны: Signetopsis bicardinata — Simplicibeyrichia parva, Leiocyamus paulus — Asperibeyrichia simplex — Beyrichia (B.) posterior и Leiocymus clausus. Остракодовые зоны и их стратиграфический интервал показан штриховыми линиями (рис. 2). Средняя часть сводного разреза находится на р. Гердъю (рис. 1), в 5 км выше устья, где распространена полоса (ширина 1 км) выходов верхнесилурийских пород. Наиболее древние из них (нижняя часть обн. 8) датированы находками Leiocymus variabilis Abush., 1980 и *Scipionis ? praecox* Abushik, 1980. Они повторяют среднюю и верхнюю остракодовые зоны стратотипического разреза гердъюского надгоризонта на р. Щугор в обн. 6. Собственно, наращивание разреза происходит породами верхней части обнажения 8 и обнажения 7 (в монографии В. С. Цыганко [14] эти выходы обозначены соответственно как обн. 113 и 114), представленных глинистыми, биокластовыми, часто доломитизированными известняками и доломитами, включающими *Collarothyris canaliculata* (Wenjukow), *Atrypoidea phoca* (Salter), *A.* cf. *scheii* (Holtedahl), *Atrypoidea* sp. (сборы В. С. Цыганко). Эти брахиоподы являются зональными формами для гребенского надгоризонта верхнего силура Тимано-Североуральского региона [6, 19]. Из данного интервала определены позднесилурийские табулятоморфные кораллы *Favosites* cf. *difformis* Chekhovich, *Sguameofavosites ettkychuensis* Chekhovich, *Sg.* cf. *ettkychuensis* Chekhovich, *Sguameofavosites* sp. [9]. Находки органических остатков указывают на границу гердъюского и гребенского надгоризонтов в обн. 8.

Венчают сводный разрез верхнего силура биокластовые и глинистые известняки на р. Щугор, граничащие с нижнедевонскими отложениями в обн. 15 (согласно полевому дневнику В. С. Цыганко — обн. 13). Позднепржидольский возраст отложений установлен по находкам остракод *Schrenckia tuberculata* Abushik, 1980*, Tollitia nota* Abushik*,* 1970, *Hogmochilina submorfosa* Abushik, 1970 и брахиопод *Collarothyris canaliculata и Atrypoidea scheii* (сборы А. И. Антошкиной и Т. М. Безносовой).

Новый вид остракод найден в средней части разреза в целебейской свите, на р. Гердъю (обн. 7) совместно с остракодами *Herrmannina* cf. *papulosa* Abush., 1975 и *Schrenckia* sp.

Систематическое описание

Подкласс Ostracoda (Latreile, 1806)
Надотряд Palaeocopamorphes Abushik,1990
Отряд Leperditicopida Scott, 1961
Подотряд Leperditicopina Scott, 1961
Надсемейство Leperditiacea Jones, 1856
Семейство Leperditiidae Jones, 1856
Подсемейство Leperditiinae Jones, 1856
Род *Leperditia* Rouault, 1851
Leperditia unituber Saldin, sp. nov.

Название вида. Uni (лат.) — «один», tuber (лат.) — «бугор, шишка».

Голотип. Голотип ИГ ФИЦ УрО РАН № 675/1, целая раковина; Бельско-Елецкая структурно-формационная зона Западно-Уральской мегазоны, западный склон Приполярного Урала на территории Национального парка «Югыд ва», р. Гердъю (правый приток р. Щугор); верхний силур, гребенской надгоризонт, белушьинский горизонт, целебейская свита (N 64°03’11” E 58°33’37”).

Диагноз. Раковина усеченно-овальная, удлиненная, расширяющаяся к заднему концу. Вентральный край плавно и асимметрично изогнут. Продольная ось под небольшим углом к длине. По концам раковины наблюдается узкая краевая кайма. Заднеспинное вздутие левой створки умеренной длины и резко выражено. На правой створке у вентральной части, где наблюдается наибольшая высота раковины, развит резкий бугор.

Описание. Раковины маленькие (7—12 мм), усечено-овального очертания, относительно высокие. Спинной край умеренно длинный; отношение его к длине раковины варьирует в пределах 0.62—0.76 (рис. 3). Отношение длины к высоте — 0.59—0.72, в среднем 0.64. Брюшной край ассиметрично выгнут, с довольно заметным перегибом в задней половине. Концы раковины закруглены. Передний конец ниже широко закругленного заднего конца и скошен к брюшному краю. Передне- и заднеспинные углы тупые, иногда отмечаются ушковидные уплощения по концам спинного края. Оба конца раковины выдаются за линию спинного края. Правая створка больше левой и широко охватывает ее по брюшному краю (рис. 3, g). Краевое окаймление на концах раковины узкое и ясно выражено ближе к спинной части раковины. У более мелких створок (личинок?) оно выражено слабее. Наибольшая высота створок находится ближе к заднему концу, она немного меньше или равна длине спинного края (табл. 1). Продольная ось наклонена под небольшим углом к линии наибольшей длины раковины. Створки умеренно выпуклые, с наибольшей выпуклостью посередине. Заднеспинное вздутие левой створки умеренной длины и резко выражено (рис. 3, a, c, e). Оно относительно удалено от заднего спинного (или кардинального) угла. Резко выступающая часть вздутия расположена со стороны заднего конца раковины и постепенно выполаживается, сливаясь с поверхностью раковины, в сторону переднего конца. На правой створке, близко к брюшной части, на участке максимальной высоты раковины наблюдается брюшной бугор (рис. 3, b, d, e). В плане он имеет овальную форму, вытянутую вдоль длины раковины (рис. 4). По величине и форме сходен с заднеспинным вздутием. Глазной бугорок небольшой, но отчетливо видимый. След прикрепления аддуктора в форме овального пятна, подчеркнутый множеством мелких мускульных отпечатков, ясно виден и находится в передней половине створок (рис. 3, f). Шеврон отчетливый и крупный, равный половине величины аддуктора, выраженный расположением мускульных бугорков по контуру буквы V (рис. 3, f). Количество мускульных бугорков

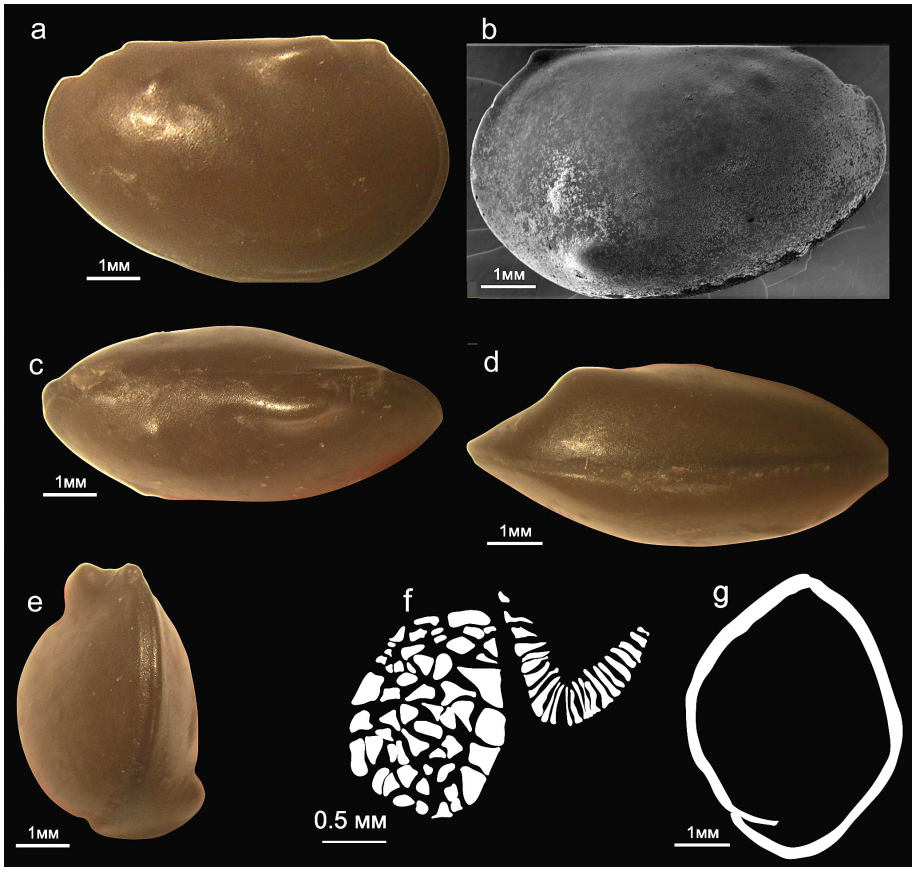


Рис. 3. *Leperditia unituber* Saldin, sp. nov. Голотип, экземпляр № 675/1 (a—e)

Целая раковина: a — со стороны левой створки; b — со стороны правой створки; c — со спинного края; d — с брюшной стороны; e — с заднего конца; f — зарисовка по фотографии следов прикрепления мускульных бугорков аддуктора и шеврона по правой створке экз. № 675/5; g — зарисовка по фотографии поперечного среза раковины (экз. № 675/3) около средней части

Fig. 3. *Leperditia unituber* Saldin, sp. nov. holotype specimen No. 675/1 (a — e)

Carapace: a — left lateral view; b — right lateral view; c — dorsal view; d — ventral view; e –posterior view; f — drawing from a photograph of attachment traces of muscular tubercles of the adductor and chevron along the right valve (specimen, No. 675/5); g — sketch from a photograph of the cross section of the carapace near the middle part (specimen, No. 675/3)

Таблица 1. Данные измерений параметров раковин и створок в миллиметрах

Table 1. Measurement data of carapace and valve parameters in millimeters

NN	Коллекционный номер Collection number	Экземпляры / Specimen	L	l	H	T	l/L	H/L
1	675/1	Раковина Carapace, голотип holotype.	7.8	5.9	4.9	3.4	0.76	0.63
2	675/2	Раковина Carapace`	7.5	5.5	4.7	3.4	0.73	0.63
3	675/3	Раковина* Carapace*		7.0	6.7	5.1		
4	675/4	«»		6.7	5.9	4.0		
5	675/5	RV	9.2	6.2	5.8		0.67	0.63
6	675/6	«»	9.1	6.3	5.4		0.69	0.59
7	675/7	RV*	9.8	6.5	6.1		0.66	0.62
8	675/8	LV	8.7	6.0	6.0		0.69	0.69
9	675/9	«»	8.1	5.8	5.2		0.72	0.64
10	675/10	RV	7.4	5.5	5.3		0.74	0.72
11	675/11	RV*	7.4		4.6			0.62
12	675/12	«»	7.0		4.2			0.60

Условные обозначения: L — длина раковины, l — длина спинного края, H — высота раковины, T — толщина раковины, l/L — отношение длины спинного края к длине раковины, H/L — отношение максимальной высоты к длине раковины, LV– левая створка, RV — правая створка, обл. — обломанная раковина или створка.

Legend: L — carapace length, l — length of dorsal margin, H — carapace height, T — carapace thickness, l/L — ratio of dorsal margin to carapace length, H/L — ratio of maximum height to carapace length.

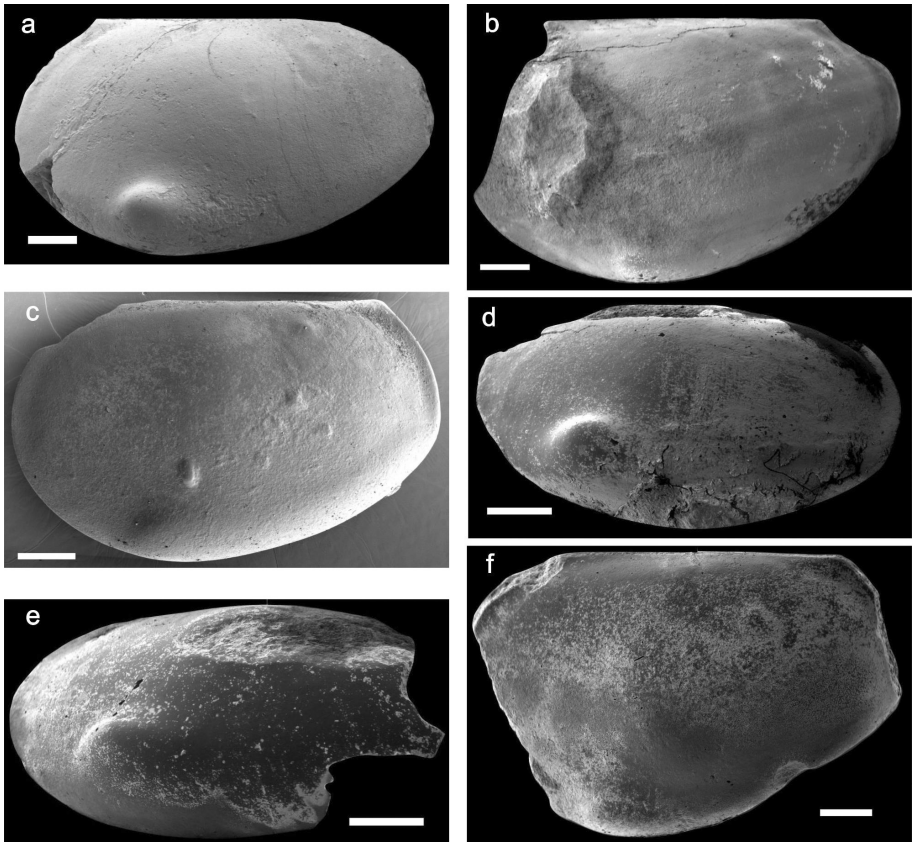


Рис. 4. Изменчивость брюшных бугров на правой створке сбоку *Leperditia unituber* Saldin, sp. nov. (масштабная линейка 1 мм):

a — экз. № 675/5 (створка), b — экз. № 675/7 (створка), c — экз. № 675/2 (раковина), d — экз. № 675/12 (створка), e — экз. № 675/16 (створка), f — экз. № 675/3 (раковина)

Fig. 4. Variability of abdominal swellings on the right valves of *Leperditia unituber* Saldin, sp. nov. (scale bar — 1 mm):

a — specimen No. 675/5 (valve), b — specimen No. 675/7 (valve), c — specimen No. 675/2 (carapace), d — specimen No. 675/12 (valve), e — specimen No. 675/16 (valve), f — specimen No. 675/3 (carapace)

в аддукторе и шевроне, наблюдаемых более четко в экземпляре № 675/5, равно соответственно 54 и 24. (рис. 3, f). Поверхность раковины гладкая или мелкопористая.

Изменчивость. Изменчивость проявляется в очертании раковины, в относительной высоте створок, их концов, длине спинного края (табл. 1), степени выраженности вздутий заднеспинного на левой и брюшного на правой створках. Вариация брюшного бугра — главного отличительного признака — от слабо выраженного (рис. 4, b, c, f) до резко очерченного (рис. 4, a, d, e и рис. 3, b). Коэффициент отношения длины к ширине бугра варьируется от 0.60 до 0.83, в среднем равен 0.69 по семи измерениям.

Сравнение. Отличается от всех известных видов лепердиций наличием бугра на правой створке вблизи брюшного края.

Материал. Две раковины целые, две раковины с обломанными концами и отдельные створки (33 шт.) удовлетворительной сохранности.

Заключение

Постоянное присутствие ярко выраженного заднеспинного вздутия на левой створке нового вида, наряду с другими описанными характерными признаками, дает уверенное основание его принадлежности к роду *Leperditia*. Признаками вида для лепердиций являются частные особенности строения внешних структур раковины, таких как ширина краевого окаймления, относительная вздутость, степень остроты основных углов, латеральный контур, поверхностная скульптура, отношение высоты к длине раковины и другие подобные признаки [11, 18]. Иными словами, виды обособляются по степени выраженности ранее известных особенностей строения раковины. Обнаруженный в брюшной части правой створки ясно выраженный бугор для лепердиций ранее не упоминался. Не исключено, что этот диагностический признак может быть классификационным критерием более высокого ранга, чем видовой.

Автор благодарит А. Ф. Абушик за консультации по остракодам, В. С. Цыганко и А. И. Антошкину — за предоставленные полевые материалы и обсуждения стратиграфии силурийских отложений Приполярного Урала. Автор признателен рецензентам, замечания и комментарии которых позволили улучшить статью.

Литература

1. Абушик А. Ф. Силурийские и раннедевонские остракоды // Силурийские и нижнедевонские отложения острова Долгого. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1980. С. 107—131.

2. Абушик А. Ф., Коссовая О. Л., Модзалевская Т. Л. Атлас эталонных комплексов палеозойской фауны северо-вос-

тока Европейской России. Остракоды, брахиоподы, ругозы. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 1997. 155 с.

3. Антошкина А. И. Позднеордовикско-раннедевонское осадконакопление на севере Урала // Палеозойское осадконакопление на внешней зоне шельфа пассивной континентальной окраины северо-востока Европейской платформы. Сыктывкар: Геопринт, 2011. С. 23—51.

4. Антошкина А. И. Проявление лудфордского события Лау (верхний силур) на северо-востоке европейской части Россиии // Стратиграфия. Геологическая корреляция. 2018. Том 26. № 6. С. 27—52.

5. Антошкина А. И. Афанасьев А. К., Безносова Т. М. Новая стратиграфическая схема верхнего ордовика и силура севера Урала. Сыктывкар, 1989. 16 с. (Научные доклады: Сер. препр. Коми НЦ УрО АН СССР. Вып. 62).

6. Безносова Т. М. Сообщества брахиопод и биостратиграфия верхнего ордовика, силура и нижнего девона северо-восточной окраины палеоконтинента Балтия. Екатеринбург: УрО РАН, 2008. 217 с.

7. Безносова Т. М., Матвеев В. А., Пучков В. Н., Силаев В. И. Перерыв в осадконакоплении на границе лудлова и пржидола в разрезе силура на Приполярном Урале // Литосфера. 2020. Т. 20. № 6. С. 791—807.

8. Опорные разрезы пограничных отложений силура и девона Приполярного Урала (Приполярный Урал) / Ред. В. С. Цыганко, В. А. Чермных, Сыктывкар, 1983. 103 с.

9. Першина А. И., Цыганко В. С., Щербаков Э. С., Боринцева Н. А. Биостратиграфия силурийских и девонских отложений Печорского Урала. Л.: Наука, 1971. 130 с.

10. Постановление МСК и его постоянных комиссий / Ред. А. И. Жамойда. СПб.: ВСЕГЕИ, 2008. Вып. 38.

11. Практическое руководство по микрофауне СССР. Т. 4. Остракоды палеозоя / Ред. А. Ф. Абушик. Л.: Недра, 1990. 356 с.

12. Пучков В. Н. Геология Урала и Приуралья (актуальные вопросы стратиграфии, тектоники, геодинамики и металлогении). Уфа: Дизайн Полиграф Сервис, 2010. 280 с.

13. Стратиграфические схемы Урала (докембрий, палеозой) / Под ред. Н. Я. Анцыгина, Б. А. Попова, Б. И. Чувашова. Екатеринбург, 1993. 151 лист.

14. Цыганко В. С. Девон западного склона севера Урала и Пай-Хоя (стратиграфия, принципы расчленения, корреляция). Екатеринбург: УрО РАН, 2011. 356 с.

15. Шишкин М. А., Коптяев А. А. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1: 200000 (второе поколение). Серия Северо-Уральская. Лист Q-40 — XXXV (Мичабечевник): Геологическая карта донеогеновых отложений и карта полезных ископаемых. СПб.: Картогр. фабрика ВСЕГЕИ, 2001.

16. Abushik A. F. Evdokimova I. O. Lagoonal to normal marine Late Silurian–Early Devonian ostracode assemblages of the Eurasian Arctic // Acta Geologica Polonica, 1999.V. 49. P.133—143.

17. *Abushik A.* Silurian–earliest Devonian ostracode biostratigraphy of the Timan–northern Ural region // Proc. Estonian Acad. Sci. Geol., 2000. V. 49. № 2. P. 112—125.

18. Berdan J. M. Leperditicopid ostracodes from Ordovician rocks of Kentucky and nearby states and characteristic features of the Order Leperditicopida // U. S. Geological Survey Professional Paper, 1066-J, 1984. P. 1—40.

19. Modzalevskaya T .L., Wenzel B. Biostratigraphy and geochemistry of Upper Silurian brachiopods from the Timan–Pechora region (Russia) // Acta Geologica Polonica, 1999. V. 40. № 2. P. 145—157.

20. Vannier, J., Wang, S.-Q. and Coen, M. Leperditicopid arthropods (Ordovician–Late Devonian): functional morphology and ecological range // Journal of Paleontology, 2001. V. 75. P. 75—95.

References

1. Abushik A. F. *Siluriyskiye i rannedevonskiye ostrakody. Siluriyskiye i nizhnedevonskiye otlozheniya ostrova Dolgogo* (Silurian and Early Devonian ostracods. In: Silurian and Lower Devonian deposits of Dolgy Island). Sverdlovsk: USC AS USSR, 1980, pp. 107—131.

2. Abushik A. F., Kossovaya O. L., Modzalevskaya T. L. *Atlas etalonnyh kompleksov paleozoyskoy fauny severo-vostoka Evropeyskoy Rossii. Ostrakody, brakhiopody, rugozy* (Atlas of reference complexes of the Paleozoic fauna of the north-east of European Russia. Ostracods, brachiopods, rugoses). St. Petersburg: VSEGEI, 1997, 155 p.

3. Antoshkina A. I. *Pozdneordoviksko-rannedevonskoye osadkonakopleniye na severe Urala. Paleozoyskoye osadkonakopleniye na vneshney zone shelfa passivnoy kontinentalnoy okrainy severo-vostoka Yevropeyskoy platformy* (Late Ordovician-Early Devonian sedimentation in the north of the Urals. In: Paleozoic sedimentation in the outer zone of the shelf of the passive continental margin of the northeast of the European Platform). Syktyvkar: Geoprint, 2011, pp. 23—51.

4. Antoshkina A. I. *Proyavleniye ludfordskogo sobytiya Lau (verkhniy silur) na severo-vostoke Yevropeyskoy chasti Rossii. Stratigrafiya. Geologicheskaya korrelyatciya* (Occurrence of the Ludford Lau event (Upper Silurian) in the northeast of the European part of Russia. In: Stratigraphy. Geological correlation), 2018, V. 26, No. 6, pp. 27—52.

5. Antoshkina A. I., Afanasyev A. K., Beznosova T. M. *Novaya stratigraficheskaya skhema verkhnego ordovika i silura severa Urala* (New stratigraphic scheme of the Upper Ordovician and Silurian of the northern Urals). Syktyvkar, 1989, 16 p.

6. Beznosova T. M. *Soobshchestva brahiopod i biostratigrafiya verkhnego ordovika, silura i nizhnego devona severo-vostochnoy okrainy paleokontinenta Baltiya* (Brachiopod communities and biostratigraphy of the Upper Ordovician, Silurian and Lower Devonian of the northeastern margin of the Baltic paleocontinent). Yekaterinburg: UB RAS, 2008, 217 p.

7. Beznosova T. M., Matveyev V. A., Puchkov V. N., Silayev V. I. *Pereryv v osadkonakoplenii na granitse ludlova i przhidola v razreze silura na Pripolyarnom Urale* (Sedimentation gap at the boundary of the Ludlovian and Przhidol in the Silurian section in the Subpolar Urals). Litosfera, 2020, V. 20, No. 6, pp. 791—807.

8. *Opornyye razrezy pogranichnykh otlozheniy silura i devona Pripolyarnogo Urala (Pripolyarnyy Ural)* (Reference sections of boundary sediments of the Silurian and Devonian of the Subpolar Urals (Subpolar Urals)). Ed. Tsyganko V. S., Chermnyh V. A., Syktyvkar, 1983, 103 p.

9. Pershina A. I., Tsyganko V. S., Shcherbakov E. S., Borintseva N. A. *Biostratigrafiya siluriyskikh i devonskikh otlozheniy Pechorskogo Urala* (Biostratigraphy of the Silurian and Devonian deposits of the Pechora Urals). Leningrad: Nauka, 1971, 130 p.

10. *Postanovleniye MSK i yego postoyannyh komissiy* (Resolution of MSC and its committees). Ed. Zhamoyda A. I., St. Petersburg: VSEGEI, 2008, 38.

11. *Prakticheskoye rukovodstvo po mikrofaune SSSR* (Practical Guide to the Microfauna of the USSR.). V. 4. Paleozoic ostracods. Ed. A. F. Abushik. Leningrad: Nedra,1990, 356 p.

12. Puchkov V. N. *Geologiya Urala i Priuralya (aktualnyye voprosy stratigrafii, tektoniki, geodinamiki i metallogenii)* (Geology

of the Urals and Cis-Urals (topical issues of stratigraphy, tectonics, geodynamics and metallogeny)). Ufa: Dizayn Poligraf Servis, 2010, 280 p.

13. Stratigraficheskiye skhemy Urala (dokembriy, paleozoy) (Stratigraphic schemes of the Urals (Precambrian, Paleozoic)). Ed. N. Ya. Antsygina, B. A. Popova, B. I. Chuvashova, Ekaterinburg, 1993, 151 sheets.

14. Tsyganko V. S. *Devon zapadnogo sklona severa Urala i Pay-Khoya (stratigrafiya, printsipy raschleneniya, korrelyatsyya)* (Devonian of the western slope of the northern Urals and Pay-Khoy (stratigraphy, principles of subdivision, correlation)). Ekaterinburg: UB RAS, 2011, 356 p.

15. Shishkin M. A., Koptyaev A. A. State Geological Map of the Russian Federation. Scale 1: 200,000 (second generation). Series North Ural. Sheet Q-40. XXXV (Michabechevnik) — Geological map of pre-Neogene deposits and a map of minerals. St. Petersburg: VSEGEI, 2001.

16. Abushik A. F. Evdokimova I. O. Lagoonal to normal marine Late Silurian–Early Devonian ostracode assemblages of the Eurasian Arctic. Acta Geologica Polonica, 1999, V. 49, pp. 133—143.

17. Abushik A., Silurian–earliest Devonian ostracode biostratigraphy of the Timan–northern Ural region. Proc. Estonian Acad. Sci. Geol., 2000, V. 49, No. 2, pp. 112—125.

18. Berdan J. M. Leperditicopid ostracodes from Ordovician rocks of Kentucky and nearby states and characteristic features of the Order Leperditicopida. U. S. Geological Survey Professional Paper, 1066-J, 1984, pp. 1—40.

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

20. Vannier, J., Wang, S.-Q. and Coen, M. Leperditicopid arthropods (Ordovician–Late Devonian): functional morphology and ecological range. Journal of Paleontology, 2001, V. 75, pp. 75—95.

Received / Поступила в редакцию 14.10.2022

УДК 553.2 DOI: 10.19110/geov.2022.11.2

Геохимическая зональность рудной залежи Ново-Учалинского колчеданного месторождения (Южный Урал, Россия)

И. В. Викентьев, А. В. Спирина

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук (ИГЕМ РАН), Москва, *viken@igem.ru, shakhtiyarova@bk.ru*

Ново-Учалинское существенно цинковое (C_{Zn}>>C_{Cu}) колчеданное месторождение — одно из крупнейших на Урале, в настоящее время оно доразведуется веерами скважин подземного бурения и горными выработками. В работе впервые приводится характеристика геохимической зональности рудной залежи (с примерами Cu, Zn, Au и In), обсуждаются условия ее формирования и факторы, вызвавшие ее усложнение. Кроме того, по большому массиву геохимических проб были проведены геостатистические расчеты. Рудная залежь представлена крупной, склоняющейся к югу субвертикальной лентой прихотливого строения, которая приурочена к крылу запрокинутой крупной антиклинальной складки, рассечена дайками основного состава и характеризуется сложной, комбинированной геохимической зональностью. Распределение Cu и Zn носит в целом асимметричный характер. Существенно медные руды тяготеют к северной выклинке залежи, а к югу по ее склонению концентрация Zn растет, Cu — падает, и средняя часть залежи уже представлена существенно цинковыми рудами. В разрезе максимумы меди чаще отмечаются в лежачем боку залежи, а цинка — в висячем боку. Внедрение мощной дайки габбро-диоритов и последующий динамометаморфизм, в том числе с участием гидротермальных растворов, вызвали локальное переотложение более мобильной Cu в близконтактовых зонах дайки и участках раздува мощности рудного тела. В раздуве мощности залежи, в замке складки 2-го порядка, развиты богатые медно-цинковые руды, которые обогащены Zn, Pb, Au, Ag, In, Ba и некоторыми другими элементами. Схожесть их поведения в рудах подтверждается высокой положительной парной корреляцией. Картины распределения золота и индия в пределах рудного тела носят скорее симметричный характер. Высокие концентрации золота и индия приурочены к резкому изгибу колчеданного тела, а маломощные максимумы индия отмечаются в лежачем боку рудной залежи. Вследствие динамометаморфизма залежь приобрела прихотливое строение с образованием мощных раздувов; руды были значительно перекристаллизованы, а местами локально обогащены цветными и благородными металлами.

Ключевые слова: *Ново-Учалинское колчеданное месторождение, геохимическая зональность, контактовый метаморфизм, медь, цинк, золото, индий, динамометаморфизм.*

Geochemical zonality of ore lode of Novo-Uchaly VMS deposit (South Urals, Russia)

I. V. Vikentyev, A. V. Spirina

Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogyand Geochemistry, RAS, Moscow

Novo-Uchaly essentially zinc (C_{Zn}>>C_{Cu}) VMS deposit is one of the largest in the Urals. Currently, it is under additional exploration by fans of underground drilling wells and mine workings. The paper describes a novel geochemical zonation of the sulphide deposit (the example of Cu, Zn, Au and In), discusses conditions of formation and factors that caused its complication. We carried geostatistical calculations in addition to the analysis of the zonation of the deposit. The ore deposit is represented by a large subvertical ribbon of a whimsical structure, inclined southward, which is confined to the wing of an inverted large anticlinal fold, cut by mafic dikes and characterized by a complex, combined geochemical zonality. The distribution of Cu and Zn is generally asymmetric. Copper-rich ores tend to the northern wedge of the deposit, and to the south, along its declination, the concentration of Zn increases, while Cu decreases, and the middle part of the deposit is represented by zinc-rich ores. In the section, copper maxima are more often noted in the footwall side of the deposit, and zinc — in the hanging side. The intrusion of a thick gabbro-diorite dyke and subsequent dynamometamorphism, including hydrothermal solutions, caused the redeposition of more mobile Cu in the near-contact zones of the dyke and areas of swell of the ore body thickness. Within the swell of the thickness of the deposit, in the hinge of the fold of the 2nd order, rich copper-zinc ores occur, which are enriched by Zn, Pb, Au, Ag, In, Ba and some other rare elements. The similarity of their behavior in ores is confirmed by their high positive pair correlation. In the ore body, the distribution patterns of gold and indium are rather symmetrical. High concentrations of gold and indium are confined to a sharp bend in the ore body, and small indium maxima occur in the footwall of the ore lode. As a result of dynamometamorphism, the deposit acquired a whimsical structure with the formation of thick swells; ores were significantly recrystallized, and locally enriched by non-ferrous and precious metals.

Keywords: *Novo-Uchaly VMS deposit, geochemical zonality, contact metamorphism, copper, zinc, gold, indium, dynamometamorphism.*

Для цитирования: Викентьев И. В., Спирина А. В. Геохимическая зональность рудной залежи Ново-Учалинского колчеданного месторождения (Южный Урал, Россия) // Вестник геонаук. 2022. 11(335). С. 11—19. DOI: 10.19110/geov.2022.11.2

For citation: Vikentyev I. V., Spirina A. V. Geochemical zonality of ore lode of Novo-Uchaly VMS deposit (South Urals, Russia). Vestnik of Geosciences, 2022, 11(335), pp. 11—19, doi: 10.19110/geov.2022.11.2

Введение

Ново-Учалинское месторождение залегает на севере Магнитогорской (рис. 1) мегазоны Урала [6, 23]. Рудная залежь месторождения была локально преобразована в результате внедрения мощной (до 20 м) дайки габбро-диоритов и значительно — при последующем динамометаморфизме, вызванном коллизией Казахстано-Сибирского и Восточно-Европейского кратонов в раннепермское время [22]. Данные события сказались на морфологии рудного тела, текстурно-структурном облике руд, их минеральном составе, а также вызвали перераспределение компонентов руд, в т. ч. главных промышленных — Cu и Zn. Несмотря на общий слабый метаморфизм вмещающих пород, отвечающий пренит-пумпеллиитовой фации, рудное тело месторождения сильно деформировано в сжатую до сундучной антиклинальную складку, которая запрокинута на запад. В результате подземного эксплуатационно-разведочного бурения и проходки горных выработок была детализирована морфология рудной залежи [9] и уточнено распределение промышленно ценных элементов руд — Cu, Zn, благородных металлов и некоторых редких элементов, на чем сделан акцент в настоящем исследовании.



Рис. 1. Схематическая карта расположения колчеданных месторождений Среднего и Южного Урала с указанием позиции исследуемого месторождения

Штриховками показаны колчеданоносные зоны: вертикальной — Тагильская (O_3-S_1), косой — Магнитогорская (D_{1-2}). Знаки для месторождений: кружки залитые — Cu-Zn, с крестиком — колчеданно-полиметаллические, квадрат — Cu-Co. Величина знака пропорциональна запасам руд (по [3])

Fig. 1. Schematic map of the location of VMS deposits in the Middle and Southern Urals, indicating the position of the studied deposit

Hatching shows VMS-bearing zones: vertical — Tagil (O_3-S_1), oblique — Magnitogorsk (D_{1-2}). Signs for deposits: filled circles — Cu-Zn, with a cross — VMS-polymetallic, square — Cu-Co. The value of the sign is proportional to the ore reserves (to [3])

Геологическая позиция

Ново-Учалинское медно-цинково-колчеданное (C_{Zn}>>C_{Cu}) месторождение, одно из крупнейших в мире, находится в Учалинском районе Башкирии. Запасы его ~ 120 млн т руды, Cu — 1.1 млн т ($C_{ср.}$ = 0.99 мас. %), Zn — 3 млн т (2.95 %), Au — 181 т (1.7 г/т), Ag — 2912 т (26 г/т) (по балансу [7] плюс ~ 5 млн т руды, отработанной за 2018—2021 гг.). Рудная залежь представлена крупной крутопадающей слепой залежью сложной, в целом линзовидной формы (≈ утолщенная лента), локализованной на глубинах 550—1500 м с постепенным склонением к югу. Разрез месторождения представлен преимущественно риодацитами, по которым развиты серицит-кварцевые метасоматиты, преимущественно в лежачем боку рудной залежи [5]. Сверху залежь перекрыта мощной толщей базальтов. Обе толщи входят в состав карамалыташской свиты (D_2ef). Субвулканические и интрузивные образования месторождения представлены лакколитоподобными телами риодацитов, силлом долеритов, маломощными дайками микрогаббро и мощной поздней дайкой габбро-диоритов (рис. 2).

Материалы и методы исследования

Для анализа геохимической зональности была собрана обширная база данных (6580 рядовых проб руд) опробования. Были проведены геостатистические расчеты с целью стандартизации логнормального одномодального распределения Cu и Zn. Для серии поперечных разрезов были построены схемы гипогенной зональности, в работе приведены два из них. Также была проведена корреляция редких элементов с главными полезными компонентами (табл. 1).

Результаты

Рудная залежь характеризуется сложным, прихотливым строением. Существенную часть месторождения слагают сплошные руды, а вкрапленные (~ 8 об. % всех руд) встречаются локально в лежачем боку. Разрез ПР $33^{Ю}$ представлен существенно медными рудами, а ПР $34^{Ю+40}$ — существенно цинковыми (рис. 3). Серноколчеданные и вкрапленные руды преимущественно слагают нижнюю выклинку залежи, встречаются их локальные участки в лежачем боку и участке перегиба складки (рис. 3, а). Выше по разрезу залегают медные и медно-цинковые руды — центральная часть и висячий бок рудного тела, а цинковые тяготеют к участку перегиба складки. На другом профиле (рис. 3, б) медные руды залегают локально: вкрапленные слагают нижнюю выклинку, а сплошные встречаются в лежачем боку и в участках близ контакта с дайками. Данный разрез слагают в основном медно-цинковые руды с высокими содержаниями цинка. В целом зональность залежи является комбинированной (ср. [2]).

На более северном разрезе Cu в целом тяготеет к лежачему боку залежи, а Zn — к висячему (рис. 4). Максимумы меди и цинка разобщены в пределах рудной залежи, и если рассматривать ее основную часть (без нижней «выклинки»), то в целом Cu и Zn распределены близсимметрично. Высокие концентрации Cu связаны с сильным раздувом залежи, а локальные мак-

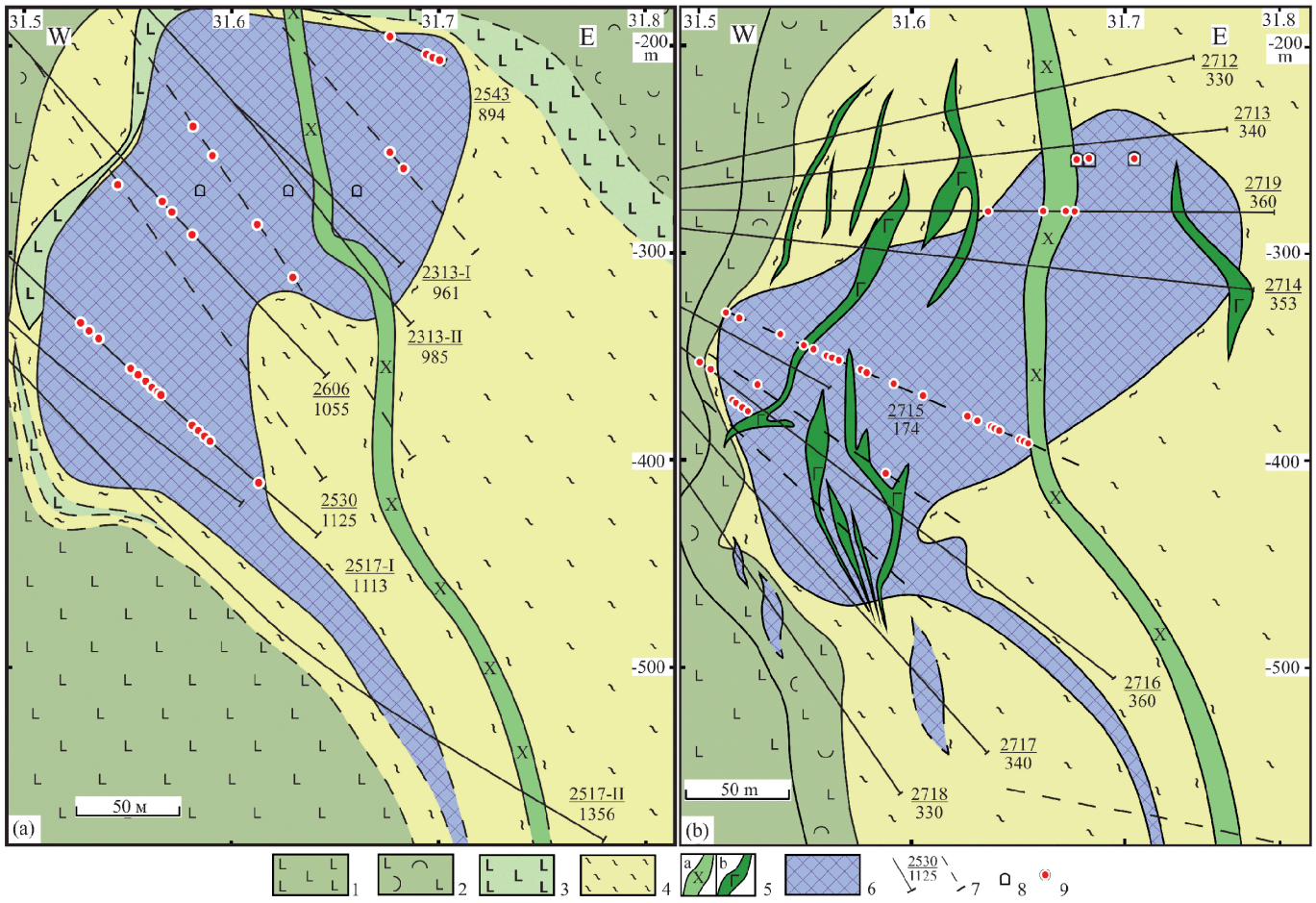


Рис. 2. Поперечные геологические разрезы: а — северной (ПР 33^{Ю}) и б — средней (ПР 34$^{Ю+40}$) частей залежи. Учтены данные разведки Межозерной ГРП, Учалинского филиала Башкиргеологии и Учалинского ГОКа

Условные обозначения: 1 — базальты; 2 — преимущественно туфы базальтов; 3 — долериты; 4 — серицит-кварцевые метасоматиты; 5 — дайки: а — габбро-диоритов, б — микрогаббро; 6 — контур рудного тела; 7 — скважина, ее номер и глубина, включая спроецированные из соседних разрезов (пунктир); 8 — горные выработки; 9 — точки отбора проб керна

Fig. 2. Cross–section: a — in the northern (profile 33) and b — in the middle (profile 34^{+40}) part of the deposit. Exploration data from Mezhozernaya geological prospecting party, Uchaly branch of Bashkirgeology and the Uchaly MPP were taken into account

Legend: 1 — basalts; 2 — mostly basalt tuffs; 3 — dolerites; 4 — sericite-quartz alteration; 5 — dikes: a — gabbro-diorites, b — microgabbro; 6 — ore body; 7 — borehole its number and depth, including projected from neighboring sections (dashed line); 8 — mine workings; 9 — core sampling points

Таблица 1. Матрица парных корреляций рудообразующих элементов в рудах (6580 проб)

Table 1. Matrix of pair correlations of ore-forming elements in ores (6580 samples)

	Cu	Zn	S	Au	Ag	Se	Te	In	Cd	Ge	Hg	As	Ba	Pb	Sb
Cu	1														
Zn	-0.36	1													
S	0.32	-0.21	1												
Au	-0.10	0.57	-0.07	1											
Ag	-0.25	0.65	-0.19	0.74	1										
Se	0.58	-0.53	0.37	-0.34	-0.37	1									
Te	0.57	-0.49	0.37	-0.19	-0.33	0.75	1								
In	-0.06	0.65	-0.06	0.63	0.59	-0.38	-0.28	1							
Cd	-0.34	0.91	-0.16	0.58	0.65	-0.50	-0.51	0.63	1						
Ge	-0.17	0.52	-0.47	0.31	0.33	-0.35	-0.20	0.43	0.43	1					
Hg	-0.42	0.74	-0.19	0.46	0.53	-0.52	-0.44	0.50	0.67	0.42	1				
As	-0.12	0.26	0.10	0.43	0.33	-0.16	-0.20	0.34	0.28	0.17	0.29	1			
Ba	-0.39	0.78	-0.28	0.60	0.70	-0.52	-0.54	0.55	0.76	0.39	0.62	0.29	1		
Pb	-0.34	0.66	-0.18	0.50	0.67	-0.36	-0.43	0.36	0.71	0.25	0.51	0.34	0.74	1	
Sb	-0.08	0.16	-0.06	0.27	0.42	-0.06	-0.08	0.17	0.15	0.11	0.16	0.25	0.24	0.25	1

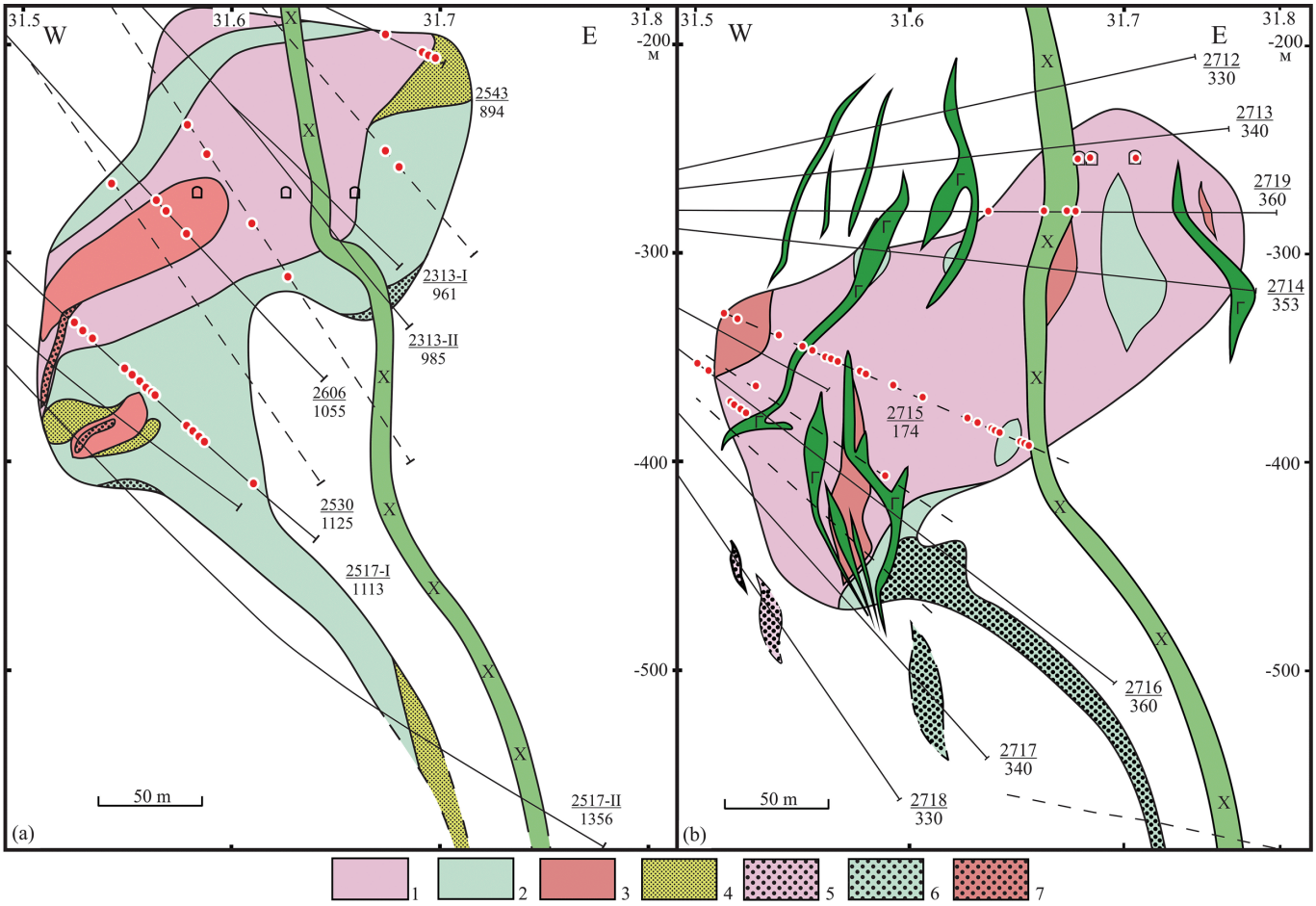


Рис. 3. Схема распределения промышленных сортов руды по профилям в северной (ПР 33^{Ю}, слева) и средней (ПР 34$^{Ю+40}$, справа) частях месторождения; составлена по данным опробования УГОК и частично по данным авторов

Промышленные сорта руды: сплошные: 1 — медно-цинково-колчеданные, 2 — медно-колчеданные, 3 — цинково-колчеданные, 4 — серно-колчеданные; вкрапленные: 5 — медно-цинковые, 6 — медные, 7 — цинковые; остальные знаки — см. рис. 2

Fig. 3. Scheme of zonality of ore industrial grades by profiles in the northern (profile 33^{Ю}, on the left) and middle (profile 34$^{Ю+40}$, on the right) parts of the deposit; compiled according to the sampling data of the Uchaly MPP and partially — according to the data of the authors

Industrial grades of ore: solid (massive): 1 — copper-zinc-sulfide, 2 — copper-sulfide, 3 — zinc-sulfide, 4 — sulfur-sulfide; disseminated: 5 — copper-zinc, 6 — copper, 7 — zinc; other signs — see Fig. 2

симумы тяготеют к висячему боку и участкам близ контакта с мощной дайкой габбро-диоритов (рис. 4). Максимум цинка отмечается в осевой, центральной части рудного тела, и один его локальный максимум тяготеет к участку изгиба складки на уровне –320…–340 м. Распределение Au и In в целом имеет неправильный характер. Их высокие концентрации также приурочены к изгибу складки, а небольшие максимумы индия тяготеют к лежачему боку. С медью совпадают зоны высоких концентраций Te (более 120 г/т), Se (более 90 г/т), Bi (20—30 г/т) и Co (100—220 г/т), что также подтверждается их высокой положительной корреляцией (табл. 1). В рудах близ контакта с дайкой габбро-диоритов появляются кварцевые прожилки с крупными скоплениями мономинеральных агрегатов халькопирита и блеклой руды (руды здесь местами обогащены Cu и Bi), которые, вероятно, были переотложены с участием гидротермальных растворов в результате теплового воздействия дайки.

Разрез центральной части залежи (рис. 5) слагают существенно цинковые руды, высокие содержания Zn тяготеют к мощному раздуву залежи в призамковой части складки 2-го порядка (на уровне отметок –320…–400 м). Кроме того, в этом призамковом участке складки наблюдается повышение содержаний Au, Ag, Pb, As, Sb, Ba, In, Ge, Hg и Cd, т. о. формируется полиметаллический рудный «столб». Близость поведения элементов в рудах подтверждается в целом высокой положительной парной корреляцией. Зональность залежи на данном профиле имеет асимметричный характер, максимумы меди встречаются локально. Высокие содержания Au сконцентрированы в участке раздува мощности, а максимумы тяготеют к призамковой части складки и участку ее перегиба на глубоких горизонтах. Распределение индия в целом имеет близкий Au характер с образованием мощной зоны обогащения в призамковой части резкого изгиба залежи.

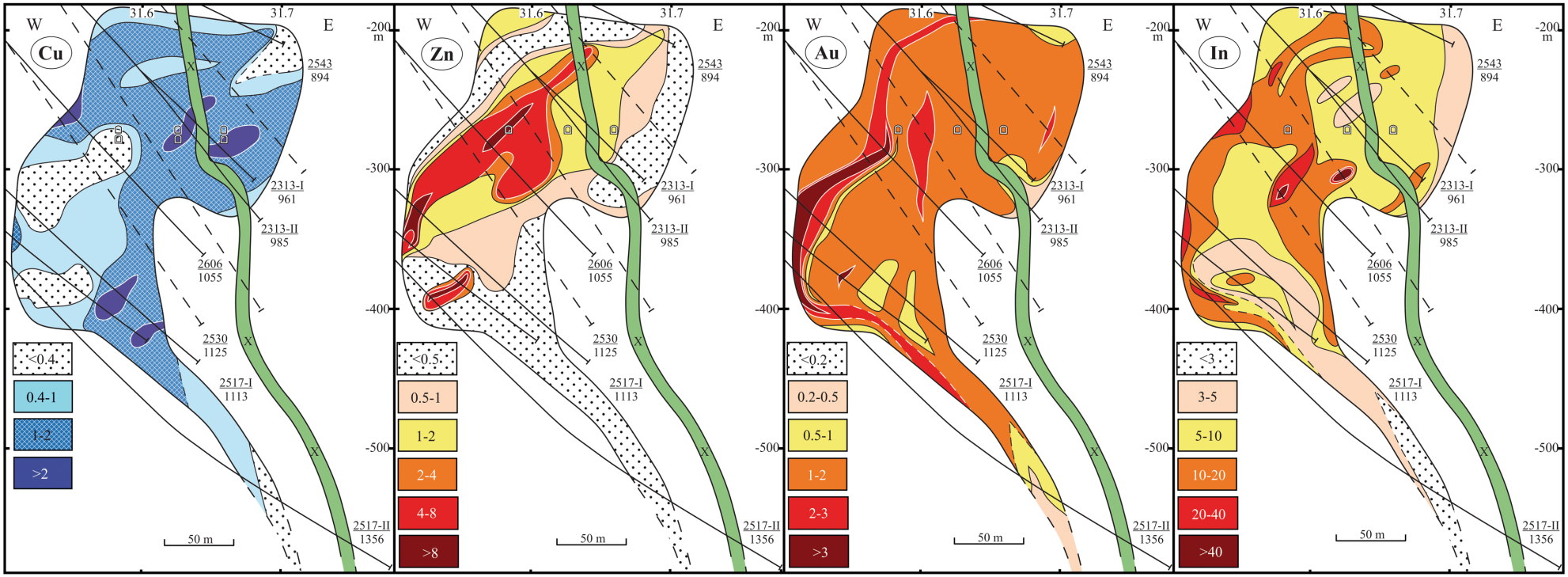


Рис. 4. Схема распределения Cu, Zn, Au, In по профилю 33[Ю] в северной части месторождения; составлена по данным опробования УГОК и частично по данным авторов. Cu, мас. %: 1 — < 0.4, 2 — 0.4—1, 3 — 1—2, 4 — > 2; Zn, мас. %: 1 — < 0.5, 2 — 0.5—1, 3 — 1—2, 4 — 2—4, 5 — 4—8, 6 — > 8; Au, г/т: 1 — < 0.2, 2 — 0.2—0.5, 3 — 0.5—1, 4 — 1—2, 5 — 2—3, 6 — >3; In, г/т: 1 — <3, 2 — 3—5, 3 — 5—10, 4 — 10—20, 5 — 20—40, 6 — > 40

Fig. 4. Scheme of the zonality of Cu, Zn, Au in the profile 33[Ю] in the northern part of the deposit; compiled according to the sampling data of the Uchaly MPP and partially — according to the data of the authors. Cu, wt %: 1 — < 0.4, 2 — 0.4—1, 3 — 1—2, 4 — > 2; Zn, wt %: 1 — < 0.5, 2 — 0.5—1, 3 — 1—2, 4 — 2—4, 5 — 4—8, 6 — > 8; Au, ppm: 1, < 0.2; 2, 0.2—0.5; 3 — 0.5—1; 4 — 1—2; 5 — 2—3; 6 — > 3; In, g/t: 1 — < 3, 2 — 3—5, 3 — 5—10, 4 — 10—20, 5 — 20—40, 6 — > 40

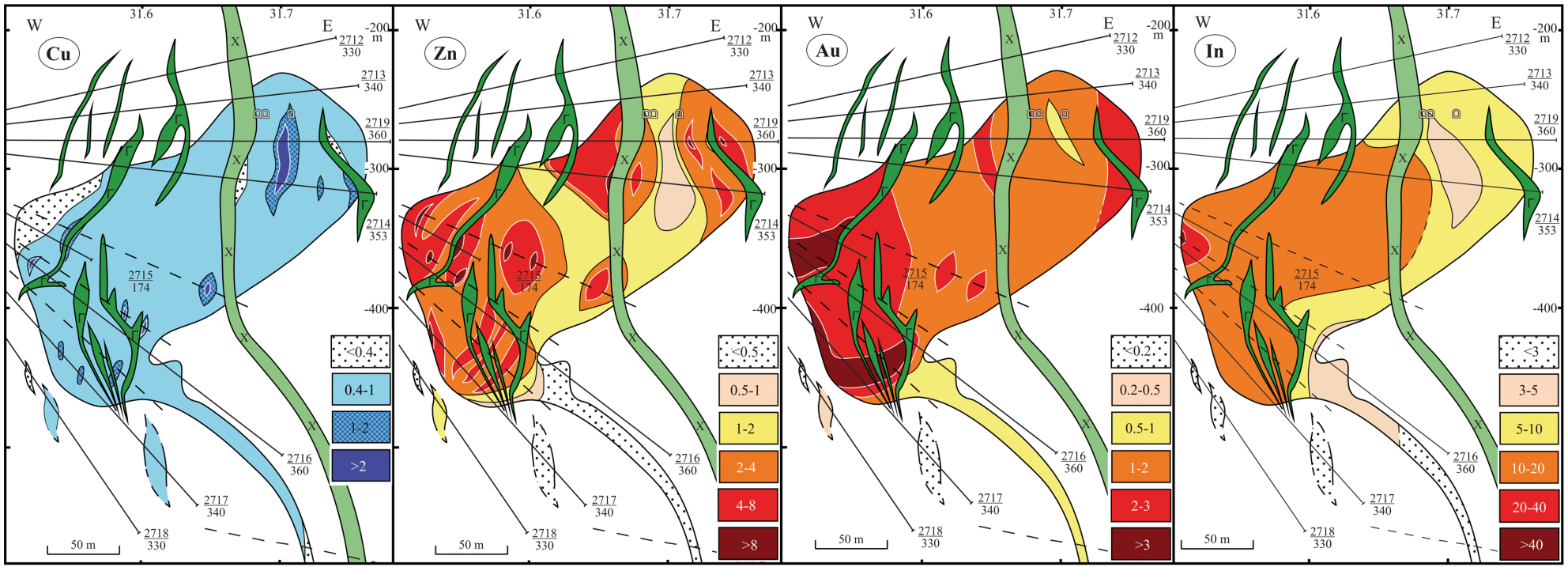


Рис. 5. Схема распределения Cu, Zn, Au, In по профилю 34$^{Ю+40}$ в средней части месторождения; составлена по данным опробования УГОК и частично по данным авторов. Cu, мас. %: 1 — < 0.4, 2 — 0.4—1, 3 — 1—2, 4 — > 2; Zn, мас. %: 1 — < 0.5, 2 — 0.5—1, 3 — 1—2, 4 — 2—4, 5 — 4—8, 6 — > 8; Au, г/т: 1 — < 0.2, 2 — 0.2—0.5, 3 — 0.5—1, 4 — 1—2, 5 — 2—3, 6 — > 3; In, г/т: 1 — < 3, 2 — 3—5, 3 — 5—10, 4 — 10—20, 5 — 20—40, 6 — > 40

Fig. 5. Scheme of the distribution of Cu, Zn, Au, In along the profile 34$^{Ю+40}$ in the middle part of the deposit; compiled according to the sampling data of the Uchaly MPP and partially — according to the data of the authors. Cu, wt %: 1 — < 0.4, 2 — 0.4—1, 3 — 1—2, 4 — > 2; Zn, wt %: 1 — < 0.5, 2 — 0.5—1, 3 — 1—2, 4 — 2—4, 5 — 4—8, 6 — > 8; Au, ppm: 1 — < 0.2; 2 — 0.2—0.5; 3 — 0.5—1; 4 — 1—2; 5 — 2—3; 6 — > 3; In, g/t: 1 — < 3, 2 — 3—5, 3 — 5—10, 4 — 10—20, 5 — 20—40, 6 — > 40

Цинк имеет высокую положительную корреляцию с золотом и серебром (табл. 1), что отличает руды Учалинского района от руд остального Урала [3]. В минеральном составе руд полиметаллического «столба» резко преобладают сфалерит, блеклая руда, галенит и барит. Макроскопически руды имеют полосчатую, реже пятнистую текстуру, сфалерит образует локальные участки сливных цинковых руд. В ассоциации с вышеупомянутыми сульфидами здесь появляются будинированные перекристаллизованные агрегаты пирита, содержащие включения низкопробного самородного золота размером от 2 до 20 мкм. Нередко встречаются мелкие выделения (2—3 мкм) Ag-сульфосолей, мелкие (3—5 мкм) включения касситерита в сфалерите. Руды, слагающие данный участок залежи, значительно преобразованы (хрупкие деформации пирита, появление альпийских прожилков), вплоть до появления признаков пластического течения сульфидов, в которое вовлечены сфалерит, галенит и блеклая руда. В результате анализа серии проб с помощью метода ICP-MS в групповой пробе таких существенно цинковых руд (C_{Cu} = 2.4 %, C_{Zn} = 24.5 %), богатых Au (6.4 г/т) и Ag (260 г/т), были установлены Pt (0.02 г/т) и Pd (0.02 г/т).

Обсуждение результатов

Схемы распределения Cu, Zn, Au и In указывают на сложную геохимическую зональность рудной залежи, которая может быть отнесена к комбинированному типу [1, 8], поскольку включает элементы первичного, сингенетического, асимметричного распределения и наложенного, вероятнее всего метаморфогенного. По авторитетному мнению Г. Н. Пшеничного и др. [6], асимметричное распределение элементов является результатом формирования первичных колчеданных руд гидротермально-метасоматическим способом [2, 8].

В целом, судя по приведенным разрезам (рис. 4 и 5), а также многим другим, имеющимся у авторов, элементы первичной асимметричной геохимической зональности прослеживаются в распределении Cu (тяготеет к лежачему боку) и Zn (максимумы в стратиграфически висячем боку). А наложенная, эпигенетическая обусловлена как участием рудной залежи в складчатости, так и внедрением большого количества даек (включая мощные) с общим усложнением картин распределения основных и попутных компонентов руд.

Усложнение зональности с частичным перераспределением химических элементов было обусловлено, вероятнее всего, более поздними процессами. Мощные раздувы, резкие пережимы мощности рудного тела (*pinch-and-swell* структуры), а также его разлинзование являются следствием механического перемещения рудного вещества вязкопластическим способом [10]. Внедрение мощной дайки габбро-диоритов вызвало локальное перераспределение наиболее мобильных меди и висмута в результате теплового воздействия [ср. 3, 4]. Признаки эпигенетического перераспределения меди в замковую часть складки можно объяснить наложением метаморфической ремобилизации с концентрированным переотложением Cu в зоны палеорастяжения [3, 10]; в нашем случае Cu зачастую перераспределялась совместно с Sb и As, образуя поздние скопления блеклой руды. По нашему мнению, первичная зональность рудной залежи была осложнена вторичной, по сути метаморфогенной, в результате складчатости и метаморфических преобразований, что отвечает многочисленным примерам и предположениям целого ряда авторов, как отечественных [1, 3, 10, 12, 23], так и зарубежных [11, 13—21, 24—26], о синметаморфическом переотложении металлов в колчеданных залежах.

Выводы

• Рудная залежь характеризуется сложной зональностью, относящейся к комбинированному типу; включает элементы первично асимметричной и наложенной метаморфогенной зональности.

• Механическое перемещение полиметаллических руд в участок перегиба, гидротермально-диффузионное перераспределение элементов способствовали обогащению этой части залежи Zn, Ba, Au, Ag и некоторыми микроэлементами.

• Более мобильные Cu, Bi в результате теплового воздействия мощной дайки габбро-диоритов переотлагались близ контакта с ней.

• Динамометаморфизм способствовал ремобилизации Cu, As и Sb и переотложению их в виде поздних скоплений халькопирита и блеклой руды.

• В результате складчатости и метаморфических преобразований первичная зональность рудной залежи была осложнена вторичной, по сути метаморфогенной.

Исследования выполнены за счет средств госпрограммы Российской Федерации «Фундаментальные проблемы развития минерально-сырьевой базы высокотехнологичной промышленности и энергетики России» 2020—2022 гг., проект № 2020-1902-01-258, полевые работы проведены при поддержке РФФИ (20-05-00849 А) и базовой темы ИГЕМ РАН.

Литература

1. Баранов Э. Н. Эндогенные геохимические ореолы колчеданных месторождений. М.: Наука, 1987. 296 с.

2. Бородаевская М. Б., Злотник-Хоткевич А. Г., Пирожок П. И., Ширай Е. П. Условия локализации и формирования колчеданных руд на примере Учалинского месторождения // Советская геология. 1984. № 3. С. 25—35.

3. Викентьев И. В. Условия формирования и метаморфизм колчеданных руд. М.: Научный мир, 2004. 344 с.

4. Викентьев И. В. Метаморфизм колчеданных месторождений Урала // Металлогения древних и современных океанов. 2016. № 1. С. 78—83.

5. Минеральные ресурсы Учалинского горно-обогатительного комбината / И. Б. Серавкин, П. И. Пирожок, В. Н. Скуратов и др. Уфа: Башкирское книжное изд-во, 1994. 328 с.

6. Ново-Учалинское медно-цинково-колчеданное месторождение Южного Урала / Г. Н. Пшеничный, М. Я. Вольскинштейн, Ю. С. Николайченков, Н. Г. Рыкус, М. А. Исхаков, Н. В. Панова, Л. И. Губанов, В. В. Миронов, А. К. Рогожников, И. П. Стахеев, О. Г. Храмова, А. И. Цепин. Уфа: УНЦ РАН, 1999. 420 с.

7. О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2020 году: Государственный доклад. М.: Роснедра, 2021. 572 с.

8. Смирнов В. И. Типы гипогенной зональности гидротермальных рудных тел // Генетические проблемы руд. М.: Госгеолтехиздат, 1960. С. 5—15.

9. Спирина А. В., Макаров В. В., Моисеев И. Б., Викентьев И. В. Детализация морфологии рудной залежи Ново-Учалинского колчеданного месторождения (Южный Урал) // Известия высших учебных заведений. Геология и разведка. 2020. № 2. С. 35—46.

10. Старостин В. И. Палеотектонические режимы и механизмы формирования структур рудных полей. М.: Недра, 1988. 256 с.

11. Almodóvar G. R., Yesares L., Sáez R., Toscano M., González F., Pons J. M. Massive Sulfide Ores in the Iberian Pyrite Belt: Mineralogical and Textural Evolution // Minerals. 2019. V. 9. Paper 653. DOI: 10.3390/min9110653

12. Belogub E. V., Moloshag V. P., Novoselov K. A., Kotlyarov V. A. Native bismuth, tsumoite, and Pb-bearing tsumoite from the Tarnyer copper-zinc massive sulfide deposit. Northern Urals // Geol. Ore Dep. 2011. V. 53(8). P. 798—805.

13. Corriveau L., Spry P. G. Metamorphosed hydrothermal ore deposits // Geochemistry of Mineral Resources, second ed. Treatise on Geochemistry. Ed. Scott S.D. V. 13. Elsevier, New York, 2014. P. 175—194.

14. Castroviejo R., Quesada C., Soler M. Post-depositional tectonic modification of VMS deposits in Iberia and its economic significance // Miner. Depos. 2011, 46, 615—637.

15. Govindarao B., Pruseth K. L., Mishra B. Experimentally produced Cu-Pb-Ag-Sb-S melts at 500 °C: Implications to partial melting of massive sulfide ores // Ore Geol. Rev. 2020. V. 121. 103560. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2020.103560

16. Grant H. L. J., Layton-Matthews D., Peter J. M. Distribution and controls on silver mineralization in the Hackett River Main Zone, Nunavut, Canada: an Ag- and Pb-enriched Archean volcanogenic massive sulfide deposit // Econ. Geol. 2015. V. 110 (4). P. 943—982. DOI: 10.2113/econgeo.110.4.943

17. *Hokka J.* Geology, alteration and lithogeochemistry of the Paleoproterozoic Korpela VMS occurrence in Eastern Finland // Miner. Depos. 55, 1581—1604 (2020). DOI: 10.1007/s00126-020-00954-0

18. Lobanov K., Yakubchuk A. Creaser R. A., 2014. Besshi-Type VMS Deposits of the Rudny Altai (Central Asia) // Econ. Geol. V. 109 (5). P. 1403—1430.

19. Lockington J. A., Cook N. J., Ciobanu P. L. Trace and minor elements in sphalerite from metamorphosed sulphide deposits // Miner. Petrol. 2014. V. 108. P. 873—890.

20. Marignac C., Diagana B., Cathelineau M., Boiron M. C., Banks D., Fourcade S., Vallance J. Remobilisation of base metals and gold by Variscan metamorphic fluids in the south Iberian Pyrite Belt: Evidence from the Tharsis VMS deposit // Chem. Geol. 2003, 194, 143—165.

21. Mersier-Lancevin P., Gibson H. L., Harrington M. D. et al., A special issue on Archean magmatism, volcanism and ore deposits. P. 2. Volcanogenic massive sulfide deposits // Econ. Geol. 2014. V. 109(1). P. 1—9.

22. Puchkov V. N. General features relating to the occurrence of mineral deposits in the Urals: What, where, when and why // Ore Geol. Rev. 2017. V. 85. P. 4—29.

23. Vikentyev I. V., Belogub E. V., Novoselov K. A., Moloshag V. P. Metamorphism of volcanogenic massive sulphide deposits in the Urals. Ore geology // Ore Geol. Rev. 2017. V. 85. P. 30—63.

24. Yardley B. W. D., Cleverley J. S., 2015. The role of metamorphic fluids in the formation of ore deposits // Ore Deposits in an Evolving Earth, eds. Jenkin G. R. T. et al. Geol. Soc., London, Spec. Publ. 393(1). P. 117—134.

25. Yergeau D., Mercier-Langevin P., Dubé B., Malo M., Savoie A. The Westwood deposit, Southern Abitibi Greenstone Belt, Canada: an Archean Au-rich polymetallic magmatic-hydrothermal system-part i. volcanic architecture, deformation, and metamorphism // Econ. Geol. 2022. V. 117 (3). P. 545—575. DOI: 10.5382/econgeo.4878

26. Zheng Y., Zhang L., Chen Y. J., Hollings P., Chen H. Y., Metamorphosed Pb-Zn-(Ag) ores of the Keketale VMS deposit, NW China: Evidence from ore textures, fluid inclusions, geochronology and pyrite compositions // Ore Geol. Rev. 2013. V. 54. P. 167—180

References

1. Baranov E. N. *Endogennyye geokhimicheskiye oreoly kolchedannykh mestorozhdeniy* (Endogenous geochemical halos of pyrite deposits). Moscow: Nauka, 1987, 296 pp.

2. Borodaevskaya M. B., Zlotnik-Khotkevich A. G., Pirozhok P. I., Shirai E. P. *Usloviya lokalizatsii i formirovaniya kolchedannykh rud na primere Uchalinskogo mestorozhdeniya* (Conditions of localization and formation of pyrite ores on the example of the Uchaly deposit). Soviet geology, 1984, No. 3, pp. 25—35.

3. Vikentyev I. V. *Usloviya formirovaniya i metamorfizm kolchedannykh rud* (Formation and metamorphism of VMS deposits). Moscow: Scientific world, 2004, 344 pp.

4. Vikentiev I. V. *Metamorfizm kolchedannykh mestorozhdeniy Urala* (Metamorphism of VMS deposits of the Urals). Metallogeny of ancient and modern oceans, 2016, No. 1, pp. 78—83.

5. Seravkin I. B., Pirozhok P. I., Skuratov V. N. *Mineralnyye resursy Uchalinskogo gorno-obogatitel'nogo kombinata* (Mineral resources of the Uchaly ore mining and processing enterprise). Ufa: Bashkir Book, 1994, 328 pp.

6. Pshenichny G. N., Volkinstein M. Ya., Nikolaichenkov Yu. S., Rykus N. G., Iskhakov M. A., Panova N. V., Gubanov L. I., Mironov V. V., Rogozhnikov A. K., Staheev I. P., Khramova O. G., Tsepin A. I. *Novo-Uchalinskoye medno-tsinkovo-kolchedannoye mestorozhdeniye Yuzhnogo Urala* (Novo-Uchaly copper-zinc-pyritic deposit of the Southern Urals). Ufa: Nauka, 1999, 395 pp.

7. State report "On the state and use of mineral resources of the Russian Federation in 2020". Moscow: Rosnedra, 2021, 572 pp.

8. Smirnov V. I. *Tipy gipogennoy zonalnosti gidrotermalnykh rudnykh tel* (Types of hypogenic zonality of hydrothermal ore bodies). Genetic problems of ores. Moscow: Gosgeoltehizdat, 1960, pp. 5—15.

9. Spirina A. V., Makarov V. V., Moiseev I. B., Vikentyev I. V. *Detalizatsiya morfologii rudnoy zalezhi Novo-Uchalinskogo kolchedannogo mestorozhdeniya (Yuzhnyy Ural)* (Morphological features of ore reserves of the Novo-Uchaly VMS deposit (Southern Urals)). Proceedings of higher educational establishments. Geology and Exploration, 2020, No.2, pp. 35-46. DOI: 10.32454/0016-7762-2020-63-2-35-46

10. Starostin V. I. *Paleotektonicheskiye rezhimy i mekhanizmy formirovaniya struktur rudnykh poley* (Paleotectonic regimes and mechanisms of formation of structures of ore fields). Moscow: Nedra, 1988, 256 pp.

11. Almodóvar, G. R.; Yesares, L.; Sáez, R.; Toscano, M.; González, F.; Pons, J. M. Massive Sulfide Ores in the Iberian Pyrite Belt: Mineralogical and Textural Evolution. Minerals, 2019, V. 9, Paper 653. DOI: 10.3390/min9110653

12. Belogub E. V., Moloshag V. P., Novoselov K. A., Kotlyarov V. A. Native bismuth, tsumoite, and Pb-bearing tsumoite from the Tarnyer copper-zinc massive sulfide deposit. Northern Urals. Geol. Ore Dep., 2011, V. 53(8), pp. 798—805.

13. Corriveau L., Spry P. G. Metamorphosed hydrothermal ore deposits. Geochemistry of Mineral Resources, second ed. Treatise on Geochemistry. Ed. Scott S. D. V. 13. Elsevier, New York, 2014, pp. 175—194.

14. Castroviejo R., Quesada C., Soler M. Post-depositional tectonic modification of VMS deposits in Iberia and its economic significance. Miner. Depos., 2011, 46, pp. 615—637.

15. Govindarao B., Pruseth K. L., Mishra B. Experimentally produced Cu-Pb-Ag-Sb-S melts at 500°C: Implications to partial melting of massive sulfide ores. Ore Geol. Rev., 2020, V. 121, pp. 103—560. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2020.103560

16. Grant H. L. J., Layton-Matthews D., Peter J. M. Distribution and controls on silver mineralization in the Hackett River Main Zone, Nunavut, Canada: an Ag- and Pb-enriched Archean volcanogenic massive sulfide deposit.Econ. Geol., 2015, V. 110 (4), pp. 943—982. DOI: 10.2113/econgeo.110.4.943

17.Hokka J. Geology, alteration and lithogeochemistry of the Paleoproterozoic Korpela VMS occurrence in Eastern Finland. Miner. Depos., 2000, 55, pp. 1581—1604. DOI: 10.1007/s00126-020-00954-0

18. Lobanov K., Yakubchuk A. Creaser R. A., 2014. Besshi-Type VMS Deposits of the Rudny Altai (Central Asia). Econ. Geol., V. 109 (5), pp. 1403—1430.

19. Lockington J. A., Cook N. J., Ciobanu P. L. Trace and minor elements in sphalerite from metamorphosed sulphide deposits. Miner. Petrol., 2014, V. 108, pp. 873—890.

20. Marignac C., Diagana, B., Cathelineau M., Boiron M. C., Banks D., Fourcade S., Vallance J. Remobilisation of base metals and gold by Variscan metamorphic fluids in the south Iberian Pyrite Belt: Evidence from the Tharsis VMS deposit. Chem. Geol., 2003, 194, pp. 143—165.

21. Mersier-Lancevin P., Gibson H. L., Harrington M. D. et al., A special issue on Archean magmatism, volcanism and ore deposits. P. 2. Volcanogenic massive sulfide deposits. Econ. Geol., 2014, V. 109(1), pp. 1—9.

22. Puchkov V. N. General features relating to the occurrence of mineral deposits in the Urals: What, where, when and why. Ore Geol. Rev., 2017, V. 85, pp. 4—29. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.01.005

23. Vikentyev I. V., Belogub E. V., Novoselov K. A., Moloshag V. P. Metamorphism of volcanogenic massive sulphide deposits in the Urals. Ore geology. Ore Geol. Rev., 2017, V. 85, pp. 30—63. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2016.10.032

24. Yardley B. W. D., Cleverley J. S., 2015. The role of metamorphic fluids in the formation of ore deposits. Ore Deposits in an Evolving Earth, eds. Jenkin G. R. T. et al. Geol. Soc., London, Spec. Publ., 393(1), pp. 117—134.

25. Yergeau D., Mercier-Langevin P., Dubé B., Malo M., Savoie A. The Westwood deposit, Southern Abitibi Greenstone Belt, Canada: an Archean Au-rich polymetallic magmatic-hydrothermal system-part i. volcanic architecture, deformation, and metamorphism. Econ. Geol., 2022, V. 117 (3), pp. 545—575. DOI: 10.5382/econgeo.4878

26. Zheng Y., Zhang L., Chen Y. J., Hollings P., Chen H. Y., Metamorphosed Pb-Zn-(Ag) ores of the Keketale VMS deposit, NW China: Evidence from ore textures, fluid inclusions, geochronology and pyrite compositions. Ore Geol. Rev., 2013, V. 54, pp. 167—180.

Received / Поступила в редакцию 12.10.2022

УДК 548.5 DOI: 10.19110/geov.2022.11.3

Проблема строительных единиц при росте кристаллов и становление неклассических концепций кристаллообразования

А. М. Асхабов

Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, *xmin@geo.komisc.ru*

На основе анализа драматической истории развития представлений о строительных единицах в росте кристаллов обсуждается становление неклассических концепций кристаллообразования. Показано, что в XXI веке конкурентное преимущество в теории роста кристаллов переходит к представлениям о более крупных, чем отдельные атомы и молекулы, строительных единицах. Новые экспериментальные данные, свидетельствующие об устойчивом существовании в кристаллообразующих средах предзародышевых кластеров-кватаронов или иных организованных групп атомов и их участии в росте кристаллов, равно как и уже образовавшихся кристаллических частиц, не только позволяют по-новому решить старую проблему «Коссель vs Баларев», но также обосновывают неклассические механизмы роста кристаллов.

Ключевые слова: *неклассические механизмы кристаллообразования, зарождение и рост кристаллов, единицы роста, предзародышевые кластеры, кватароны.*

Problem of building units in crystal growth and genesis of non-classical concepts of crystal formation

A. M. Askhabov

Institute of geology FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar

On the basis of the analysis of dramatical history of development of the concepts of building units in crystal growth we discuss the genesis of non-classical concepts of crystal growth. We show that in the 21st century the competent advantage in the theory of crystal growth transits to notions about building units larger than individual atoms and molecules. New experimental data, testifying to a stable life of prenuclear clusters-quatarons or other organized groups of atoms in crystal-forming environments and their participation in crystal growth and also already formed crystalline particles, allow not only solving the old "Kossel vs. Balarev" problem, but also proving non-classical mechanisms of crystal growth.

Keywords: *non-classical mechanisms of crystal growth, nucleation and growth of crystals, growing units, prenuclear clusters, quatarons.*

На пути к неклассической концепции кристаллообразования

Казалось бы, простой вопрос — как растут кристаллы — в XX веке превратился в крупнейшую интеллектуальную задачу, которая до сих пор окончательно не решена. К началу 20-х годов прошлого века популярные ранее диффузионные и термодинамические теории роста кристалла показали свою ограниченность. Новые для тех лет рентгеноструктурные данные вызвали появление теоретических моделей роста кристалла, принимающих во внимание, с одной стороны, атомарную структуру кристаллов, с другой — блочное, мозаичное строение реальных кристаллов. Ожесточенная дискуссия разгорелась вокруг вопроса о строительных единицах, а по существу о механизмах роста кристаллов.

Почти целый век в конфронтации находились сформировавшиеся в те же 20-е годы две точки зрения. Одна была связана с именами Косселя, Странского и др. и предполагала, что рост кристаллов происходит за счет отдельных атомов, молекул или ионов. Другую, которая утверждала, что строительными единицами являются готовые кристаллические частицы (микроблоки, кристаллиты), активно отстаивали Д. Баларев и ряд других минералогически ориентированных кристаллографов-ростовиков. Интересно, что появление этой точки зрения часто связывают с Е. С. Федоровым, опубликовавшим свою знаменитую статью «Процессы кристаллизации» в 1915 году. Надо отметить, что истоки подобных представлений уходят в XIX и даже в XVIII века. В частности, такие идеи были высказаны ещё в работах отечественных ученых М. В. Ерофеева и А. Н. Карножицкого.

После весьма бурных дискуссий в 30-х годах прошлого века вопрос решился в пользу первой, условно физической точки зрения и соответствующие представления о росте кристаллов стали называться классическими. Однако история на этом не закончилась, и сформировавшаяся тогда проблема «Коссель vs Баларев» до сих пор окончательно ещё не решена. В течение всего XX века эпизодически предпринимались попытки реабилитации взглядов Федорова — Баларева.

Для цитирования: Асхабов А. М. Проблема строительных единиц при росте кристаллов и становление неклассических концепций кристаллообразования // Вестник геонаук. 2022. 11(335). С. 20—24. DOI: 10.19110/geov.2022.11.3

For citation: Askhabov A. M. Problem of building units in crystal growth and genesis of non-classical concepts of crystal formation. Vestnik of Geosciences, 2022, 11(335), pp. 20—24, doi: 10.19110/geov.2022.11.3

Уже в конце 30-х годов О. М. Аншелес на основе экспериментальных наблюдений утверждал, что рост кристаллов происходит путем откладывания на гранях слоев, достигающих толщины в «несколько десятков или сотен тысяч молекулярных слоев» [1]. Далее подобные попытки возвращения баларевских идей предпринимались неоднократно (Леммлейн, Шефталь, Сунагава, Сэридж, Строителев и др.).

Особую роль в возрождении представлений о росте кристаллов путем присоединения уже сформировавшихся кристаллических частиц или срастания их между собой сыграл академик Н. П. Юшкин [10]. По его мнению, механизм роста кристаллов определяется природой и строением кристаллообразующих растворов, их гомогенным или гетерогенным характером. Н. П. Юшкин исходил из того, что кристаллизация из водных растворов трудно или вообще нерастворимых в воде минералов (в частности, образование хорошо ограненных кристаллов серы) не может быть объяснена в рамках классической концепции кристаллообразования. В подобных случаях рост кристаллов можно объяснить только агрегацией дисперсных частиц в гетерогенных растворах. И эти частицы являются своеобразными кристаллическими микроблоками. Соответственно, такой рост кристаллов им было предложено называть микроблочным. Важно, что именно после работы Н. П. Юшкина представления о росте кристаллов путем присоединения отдельных кристаллических частиц перестали быть маргинальными и приобрели широкий круг сторонников, и не только среди изначально отдававших им предпочтение минералогических кристаллографов.

Сформировавшаяся на новой основе концепция микроблочного роста дала толчок для развития и других идей в теории роста кристаллов. На передний план вышла следующая идея: если в окружающей среде образуются и существуют кристаллообразующие частицы различной природы, то они в том или ином виде могут участвовать в росте кристаллов. На этой основе сформировались различные модели роста кристаллов, принципиально отличные как от моделей атомарного косселевского роста, так и микроблочного роста по Д. Балареву или Н. П. Юшкину. В конечном счете уже в наше время эти идеи стали базисными для формирования популярных ныне концепций неклассического кристаллообразования.

Начало XXI века характеризуется особо активным возрождением интереса к механизмам, предполагающим участие или даже главную роль в росте кристаллов более крупных строительных единиц, чем отдельные атомы или молекулы. На передний план вышли различные кластерные, микро-, наноблочные и т. д. модели роста кристаллов, в том числе и новые варианты моделей, рассматривающих рост путем агрегирования и сращивания кристаллических частиц [3, 9]. Подобные механизмы оказались чрезвычайно распространенными. Соответствующие теоретические модели роста перестали быть аутсайдерами и приобрели доминирующий характер. Началось триумфальное шествие так называемых «неклассических» моделей кристаллообразования, которое сегодня, образно говоря, стало «кристаллогенетическим мейнстримом». Далее идет речь о современном состоянии вопроса о неклассическом кристаллообразовании. Но сначала — о тесно связанной с данным вопросом проблеме также неклассического зарождения кристаллов.

Неклассические модели зарождения кристаллов

В начале XXI века серьезные дискуссии разгорелись и вокруг, казалось бы, решенных вопросов зарождения кристаллов. При этом наиболее бурные дискуссии как в плане теоретического обоснования, так и экспериментального подтверждения происходили, как и ожидалось, вокруг проблемы существования предзародышевых кластеров. Так, уже в 80-х годах прошлого века о кластеризации в кристаллообразующих средах говорили как о вполне реальном факте. К этому времени связанный характер вещества в пересыщенных растворах был установлен методами рамановской спектроскопии [16]. В нашем веке существование предкристаллизационных прекурсоров и предзародышевых кластеров рассматривается как доказанный факт. На эту тему есть хорошие обзоры [5, 12]. На основе новых данных, которые никак не укладывались в классическую теорию зарождения кристаллов, сформировались новые представления и теоретические модели зародышеобразования. Их также стали называть неклассическими [14, 17].

Если в классической теории зарождение кристаллических зародышей происходит в одну стадию, без предварительного образования устойчивых кластеров, то согласно неклассическим моделям это происходит в два или более этапа. В соответствии с новыми представлениями сначала образуется аморфная фаза (или квазифазовые образования), которую разные авторы называют по-разному: жидкий дозародыш, предзародышевый кластер, нанокластер-прекурсор и т. д. В одних случаях речь идет об образовании докритических жидкоподобных кластеров. Их агрегация приводит к формированию закритических объемов, внутри которых формируется кристаллический зародыш [17, 18]. В других случаях имеет место прямая трансформация предзародыша в зародыш [2, 3, 6].

Таким образом, ключевая идея новых представлений о зарождении кристаллов — это предшествующая зарождению кластеризация в кристаллообразующих средах и устойчивое существование тех или иных форм кластеризации. По сути, это фазовый переход через промежуточное некристаллическое состояние. Схематически новая модель зародышеобразования представлена на рис. 1.

К настоящему времени предложено несколько моделей неклассического зародышеобразования.

Двухступенчатая модель [18]. По этой модели в кристаллообразующей среде сначала образуются устойчивые жидкие или аморфные предзародышевые образования. Затем они агрегируются с формированием аморфной фазы, жидких «капель», внутри которых зарождается кристаллический зародыш.

Кватаронная модель [2, 3, 6]. Модель предусматривает самопроизвольное образование особых кластеров «скрытой фазы» (кватаронов) и их последующую кристаллизацию на втором этапе с формированием критических зародышей.

Модель матричной сборки [7, 8 и др.]. По этой модели образование и рост кристаллов также связано

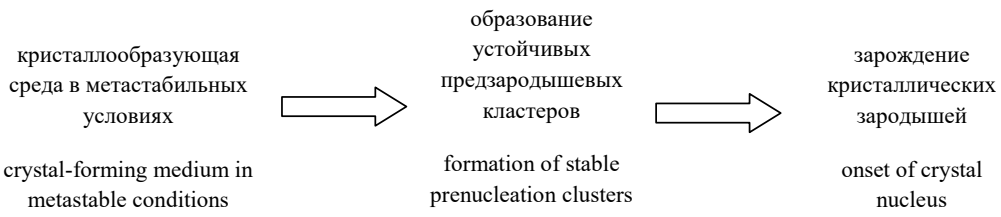


Рис. 1. Неклассическая схема зарождения кристаллов

Fig. 1. Non-classical scheme of crystal nucleation

с существованием в кристаллообразующей среде структурных элементов (блоков) или полиэдрических кластеров-прекурсоров, из которых формируется кристаллический зародыш и сам кристалл по принципу максимального заполнения пространства и максимальной степени комплементарности при их связывании.

Каждая из этих моделей достаточно обоснована, и возможная их реализация не вызывает особых сомнений. Вопрос лишь в наличии и полноте убедительных экспериментальных доказательств. Очевидно и то, что такие доказательства должны быть получены на основе прямых наблюдений, выполненных с соответствующим пространственно-временным разрешением, что, к сожалению, в настоящее время невозможно.

Неклассический рост кристаллов

Легко понять, что факт устойчивого существования предзародышевых кластеров не только обосновывает неклассическое зародышеобразование, но делает неизбежным и неклассический рост кристаллов, как рост, происходящий с участием соответствующих предзародышевых кластеров или структурно оформленных полиэдрических кластеров-прекурсоров. Более того, рост кристаллов путем присоединения более крупных, чем отдельные атомы, частиц становится даже более обоснованным, чем атомарный рост. И это, пожалуй, главный результат эволюции теоретических представлений о зарождении и росте кристаллов в последние годы.

В связи с этим сейчас особую актуальность приобретает вопрос о природе и свойствах предзародышевых кластеров, конкретно кватаронов, как основных строительных единиц, формирующих кристалл. Прямых экспериментальных данных по этому вопросу в настоящее время, как мы уже отмечали, недостаточно. Тем не менее имеющиеся косвенные факты дают основания рассматривать кватароны как особые нанообъекты, обладающие рядом необычных свойств, что делает их идеальными объектами в плане как зарождения, так и роста кристаллов [6].

Не только для зарождения, но и для роста кристаллов важно, что кватароны обладают динамической структурой. Они, как правило, не отличаются от кристалла по составу, легко перестраиваются и топологически близки к структурным модулям кристалла. При этом происходящая уже на поверхности кристалла адаптация структуры кватаронов к структуре кристалла облегчена в силу динамичности их структуры.

В результате перестройки структуры кватарона на растущей грани кристалла образуется двумерный зародыш. Соответственно, решается основная проблема послойного роста совершенных кристаллов — формирование нового источника ступеней по грани. Таким образом, фундаментальное значение идеи кватаронов для развития теории роста кристаллов заключается в том, что она решает не только дискуссионный вопрос о природе и размерах кристаллообразующих частиц, но также объясняет появление новых центров, необходимых для продолжения послойного роста бездислокационных кристаллов.

Итак, согласно нашей модели, строительные единицы при росте кристаллов — это не отдельные атомы, как предполагалось в концепции Косселя — Странского, и не кристаллические блоки, как это утверждалось в концепции Федорова – Баларева. Рост кристаллов действительно осуществляют частицы более крупные, чем отдельные атомы, ионы или молекулы, но они не являются кристаллическими частицами. Это предзародышевые кластеры (кватароны), которые идеально подходят на эту роль. При этом сами по себе кватароны не являются в прямом смысле строительными единицами при росте кристалла, поскольку кристалл не строится путем последовательной укладки в неизменном виде кватаронов (бесформенных или квазисферических по форме). В отличие от атомарного или микроблочного механизмов роста, кватаронный рост кристаллов включает стадию трансформации кватарона, его приспособления к структуре кристалла на самой растущей грани.

Взаимосвязь разных механизмов кристаллообразования с участием различных типов строительных единиц схематически представлена на рис. 2. Из данной схемы следует несколько важных кристаллогенетических выводов:

1. Возможен иной неклассический путь к кристаллу, предусматривающий промежуточный этап, который связан с устойчивым существованием предкристаллизационных кластеров-кватаронов.

2. Можно построить теорию роста кристаллов, где главную роль в росте кристаллов играют именно предзародышевые кластеры.

3. Описываемый в рамках косселевской концепции атомарный рост кристаллов и микроблочный рост по Балареву могут быть интерпретированы в терминах кватаронного роста. В этом случае атомарный рост может иметь место, если происходит распад кватаронов на отдельные атомы на растущей грани, а микроблочный рост — когда на грань поступают достигшие определенных размеров кристаллические блоки, сформировавшиеся в объеме кристаллообразующей среды после кристаллизации кватаронов.

4. Рост кристаллов, по всей вероятности, представляет собой многомаршрутный процесс, в котором могут реализовываться различные варианты (атомарный рост, нанокластерный (кватаронный) рост, микроблочный рост и т. д.).

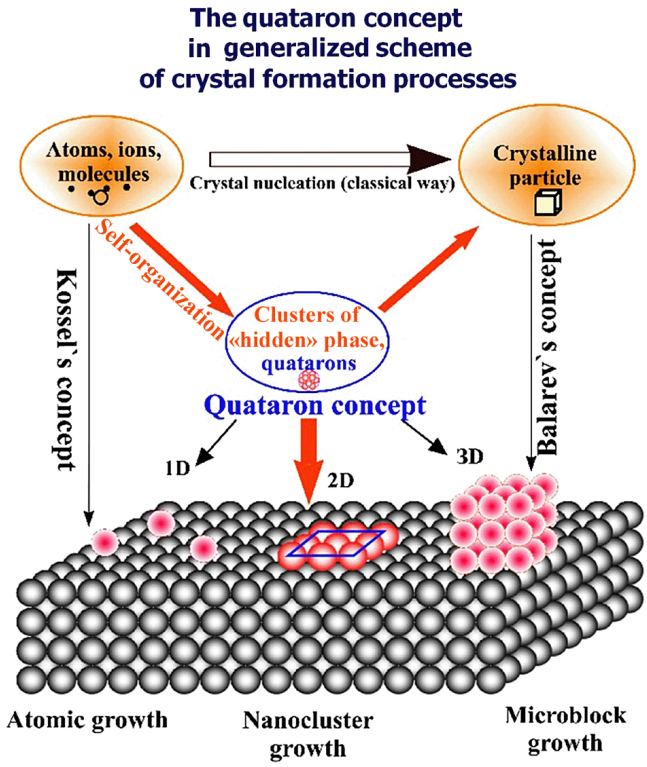


Рис. 2. Обобщенная схема взаимосвязей концепций зарождения и роста кристаллов

Fig. 2. General scheme of interrelations of concepts of nucleation and growth of crystals

Кристаллогенетическая повестка на ближайшую перспективу

Таким образом, острая конкуренция идей (концепций) Косселя и Баларева, продолжавшаяся почти сто лет, завершается появлением новой альтернативной идеи (кватаронной концепции), согласно которой в роли строительных единиц выступают наноразмерные предкристаллизационные частицы, названные кластерами «скрытой» фазы, или кватаронами. Именно эти частицы в наши дни оказались в первых рядах кристаллогенетической повестки и требуют к себе пристального внимания.

К сожалению, мы до сих пор не имеем возможности заглянуть внутрь кватаронов, осуществлять прямые наблюдения за процессами их образования и эволюции. Не появились еще и результаты многообещающих экспериментов из Шенефельда (Германия), где построен и введен в действие лазер на свободных электронах, одной из целей которого было заявлено изучение взаимодействия атомов в процессе образования молекул. Отсюда и следующий очевидный шаг — изучение процессов образования и более крупных организованных структур из атомов и молекул типа кватаронов. Тем не менее, несмотря на отсутствие прямых наблюдений за процессами образования и эволюции кватаронов, мы достаточно много уже знаем о них [14], а благодаря им и о процессах кристаллообразования, и в целом о неизведанном мире до минералов.

В связи с необходимостью дальнейшего развития кватаронной концепции и с учетом сложившейся ситуации с затянувшимся признанием новых идей в теории зарождения и роста кристаллов, а также бурным распространением представлений о неклассических механизмах кристаллообразования нами была сформулирована кристаллогенетическая повестка на ближайшую перспективу, включающая проведение программных исследований в следующих основных направлениях:

1) прямой регистрации и изучении свойств кватаронов и других форм структурной организации вещества на наноуровне (программа «протоминеральный мир»);

2) in situ-исследованиях образования, эволюции и кристаллизации кватаронов (программа «онтогения кватаронов»);

3) наблюдении за ростом кристаллов с соответствующим пространственно-временным разрешением (программа «атомарное кино» кристаллообразования).

Эта повестка направлена в конечном счете если не на окончательное, то на достаточно глубокое решение вопроса о механизмах зарождения и роста кристаллов. Тогда, естественно, и проблема строительных единиц в росте кристаллов — проблема «Коссель vs Баларев», сыгравшая важнейшую роль на пути к современным неклассическим концепциям кристаллообразования, будет закрыта.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института геологии Коми НЦ УрО РАН (ГР № АААА-А17-117121270 036-7).

Литература

1. Аншелес О. М. Рост кристаллов за счёт возникающих около них зародышей // Учен. зап. ЛГУ. Сер. геол.-почв. 1937. № 16.

2. Асхабов А. М. Кластерная (кватаронная) самоорганизация вещества на наноуровне и образование кристаллических и некристаллических материалов // Зап. ВМО. 2004. Ч. 83. № 4. С. 108—123.

3. Асхабов А. М. Микро- и наноблочный рост кристаллов // Вестник Института геологии Коми науч. центра УрО РАН. 2016. № 5 (257). С. 13—18.

4. Асхабов А. М. Кватаронные модели зарождения и роста кристаллов // Зап. РМО. 2016. Ч. CXLV. № 5. С. 17—24.

5. Асхабов А. М. Новые идеи в теории образования кристаллических зародышей (обзор) // Известия Коми НЦ УрО РАН. 2019. № 2(38). С. 51—60.

6. Асхабов А. М. Предзародышевые кластеры и неклассическое кристаллообразование // Зап. РМО. 2019. № 6. С. 1—13.

7. Илюшин Г. Д. Моделирование процессов самоорганизации в кристаллообразующих системах. М.: Едиториал УРСС, 2003. 376 с.

8. Кривовичев С. В., Гуржий В. В., Тананаев И. Г., Мясоедов Б. Ф. Микроскопическая модель кристаллогенезиса из водных растворов селената уранила // Зап. РМО. Спец. выпуск: Кристаллогенезис и минералогия. СПб.: Наука, 2007. С. 91—114.

9. Федоров П. П., Иванов В. К., Осико В. В. Основные закономерности и сценарии роста кристаллов по механизму ориентированного сращивания наночастиц // Доклады АН. 2015. Т. 465. №3. С. 290—292.

10. Юшкин Н. П. Теория микроблочного роста кристаллов в природных гетерогенных растворах. Сыктывкар. 1971. 52 с.

11. Баларев Д. Строеж на реалнокристалните системи. София: Наука и изкуство. 1964. 266 с.

12. Alexander E. S., Van Driessche, Matthias Kellermeier, Liane G. Benning, Denis Gebauer (Editors) New Perspectives on Mineral Nucleation and Growth. From Solution Precursors to Solid materials Springer. 2017. 380 p.

13. Askhabov A. M. New cluster concept of crystal formation // Crystallography Reports. 2018. V. 63. № 7. P. 1195—1199.

14. Askhabov A. M. On the properties of prenucleation (protomineral) clusters // Doklady Physical Chemistry. 2019. V. 487. № 2. P. 103—105.

15. Cölfen H., Antoinette M. Mesocrystals and nonclassical crystallization // Wiley. 2008. Chichester.

16. Cerreta M. K., Berglund K. A. The structure of aqueous solutions of some dihidrogen orthophosphates by laser Raman spectroscopy // Journal of Crystal Growth, 84(1987). P. 577—588.

17. *Gebauer D., Cölfen H.* Prenucleation clusters and nonclassical nucleation // Nano Today. 2011. № 6. P. 564—584

18. Vekilov P. G. The two-step mechanism of nucleation of crystals in solution // Nanoscale, 2010. V. 2. P. 2346—2357.

References

1. Ansheles O. M. *Rost kristallov za schot voznikayushchikh okolo nikh zarodyshey* (Growth of crystals due to nuclei arising near them). Proceedings of LSU. Geol. soil series, 1937, No. 16.

2. Askhabov A. M. *Klasternaya (kvataronnaya) samoorganizatsiya veshchestva na nanourovne i obrazovaniye kristallicheskikh i nekristillicheskikh materialov* (Cluster (quataron) self-organization of matter at the nanolevel and the formation of crystalline and non-crystalline materials). Proceedings of RMS, 2004, 83, No. 4, pp. 108—123.

3. Askhabov A. M. *Mikro- i nanoblochnyy rost kristallov* (Micro- and nanoblock growth of crystals). Vestnik of the Institute of Geology Komi SC UB RAS, 2016, No. 5 (257), pp. 13—18.

4. Askhabov A. M. *Kvataronnyye modeli zarozhdeniya i rosta kristallov* (Quataron models of nucleation and growth of crystals). Proceedings of RMS, 2016, Ch. CXLV, No. 5, pp. 17—24.

5. Askhabov A. M. *Novyye idei v teorii obrazovaniya kristallicheskikh zarodyshey (obzor)* (New ideas in the theory of formation of crystalline nuclei (review)). Proceedings of the Komi SC UB RAS, 2019, No. 2 (38), pp.51—60.

6. Askhabov A. M. *Predzarodyshevyye klastery i neklassicheskoye kristalloobrazovaniye* (Pre-nucleation clusters and non-classical crystal formation). Proceedings of RMS, 2019, No. 6, pp.1—13.

7. Ilyushin G. D. *Modelirovaniye protsessov samoorganizatsii v kristalloobrazuyushchikh sistemakh* (Modeling of self-organization processes in crystal-forming systems). Moscow: Editorial URSS, 2003, 376 p.

8. Krivovichev S. V., Gurzhiy V. V., Tananaev I. G., Myasoedov B. F. *Mikroskopicheskaya model' kristallogenezisa iz vodnykh rastvorov selenita uranila* (Microscopic model of crystallogenesis from aqueous solutions of uranyl selenite). Proceedings of RMS, spec. issue: «Crystalgenesis and Mineralogy». St. Petersburg: Nauka, 2007, pp. 91—114.

9. Fedorov P. P., Ivanov V. K., Osiko V. V. *Osnovnyye zakonomernosti i stsenarii rosta kristallov po mekhanizmu oriyentirovannogo srashchivaniya nanochastits* (Main regularities and scenarios of crystal growth by the mechanism of oriented splicing of nanoparticles). Doklady Academy of Sciences, 2015, V. 465, No. 3, pp. 290—292.

10. Yushkin N. P. *Teoriya mikroblochnogo rosta kristallov v prirodnykh geterogennykh rastvorakh* (Theory of microblock growth of crystals in natural heterogeneous solutions). Syktyvkar, 1971, 52 p.

11. Balarev D. Stroyezh na realnokristalnite sistemi. Sofia: Science and Art, 1964, 266 p.

12. Alexander E. S., Van Driessche, Matthias Kellermeier, Liane G. Benning, Denis Gebauer (Editors) New Perspectives on Mineral Nucleation and Growth. From Solution Precursors to Solid materials Springer, 2017, 380 p.

13. Askhabov A. M. New cluster concept of crystal formation. Crystallography Reports, 2018, V. 63, No. 7, pp. 1195—1199.

14. Askhabov A. M. On the properties of prenucleation (protomineral) clusters. Doklady Physical Chemistry, 2019, V. 487, No. 2, pp. 103—105.

15. Cölfen H., Antoinette M. Mesocrystals and nonclassical crystallization. Wiley, 2008, Chichester.

16. Cerreta M. K., Berglund K. A. The structure of aqueous solutions of some dihidrogen orthophosphates by laser Raman spectroscopy. Journal of Crystal Growth, 84(1987), pp. 577—588.

17. Gebauer D., Cölfen H. Prenucleation clusters and nonclassical nucleation. Nano Today, 2011, No. 6, pp. 564—584.

18. Vekilov P. G. The two-step mechanism of nucleation of crystals in solution. Nanoscale, 2010, V. 2, pp. 2346—2357.

Received / Поступила в редакцию 26.10.2022

УДК 549.08: (544.77+549.057) DOI: 10.19110/geov.2022.11.4

Подготовка тетраэтоксисилана для получения сферических частиц кремнезема. Часть 1. Ультрафильтрация

Д. В. Камашев

Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *kamashev@geo.komisc.ru*

В работе рассмотрена проблема нестабильности гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) в среде этанола в присутствии аммиака в качестве катализатора с целью получения монодисперсных сферических частиц кремнезема заданного размера. Известно, что наличие различных примесей влияет на скорость образования частиц и, как следствие, на их размеры, монодисперсность и форму. Для решения данной проблемы нами впервые исследованы возможности применения ультрафильтрации для используемых в процессе гидролиза исходных тетраэтоксисилана и этанола через гидрофобные фильтры с размерами пор 50 нм. В обоих случаях после фильтрации отмечено значительное снижение интенсивности светорассеяния. Элементный анализ отфильтрованных примесей показал значительное содержание твердых фаз состава SiO_2 в тетраэтоксисилане, а также целого ряда примесей в этаноле. Проведенные эксперименты по синтезу частиц кремнезема из предварительно отфильтрованных компонентов показали, что формирующиеся при этом частицы кремнезема обладают большей степенью монодисперсности, а их размеры — значительно более высокой воспроизводимостью, независимо от используемого тетраэтоксисилана. Таким образом, согласно полученным данным, ультрафильтрация является одним из эффективных способов решения проблемы нестабильности в синтезе монодисперсных сферических частиц кремнезема.

Ключевые слова: *монодисперсные сферические частицы кремнезема, надмолекулярные структуры, ультрафильтрация.*

Preparation of tetraethoxysilane to obtain spherical silica particles. Part 1. Ultrafiltration

D. V. Kamashev

Institute of geology FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar

The paper considers the problem of instability of tetraethoxysilane hydrolysis in an ethanol medium in the presence of ammonia as a catalyst to obtain monodisperse spherical silica particles of a given size. This problem is associated with the presence of various impurities affecting rate of particle formation and, as a consequence, their size, monodispersity and shape. To solve this problem, we present novel studies of possible application of ultrafiltration for hydrolysis of initial tetraethoxysilane and ethanol through hydrophobic filters with a pore size of 50 nm. In both cases, we noted a decreasing intensity of light scattering after filtration. The elemental analysis of filtered impurities showed a significant content of SiO_2 solid phases in tetraethoxysilane, and a number of impurities in ethanol. The experiments on the synthesis of silica particles from pre-filtered components showed that the resulting silica particles had a greater degree of monodispersity, and their sizes were much more reproducible, regardless of the used tetraethoxysilane. Thus, according to the obtained data, ultrafiltration is one of the effective ways to solve the problem of instability in the synthesis of monodisperse spherical silica particles.

Keywords: *monodisperse spherical silica particles, supramolecular structures, ultrafiltration.*

Введение

Получение структурированного в трехмерном пространстве вещества на наноуровне является одной из наиболее востребованных задач современной микро- и нанотехнологии, не в последнюю очередь благодаря потенциально возможному широкому применению таких структурированных элементов в электронике [18, 19], оптических системах [13, 23], фотонике [20—24], катализе [16], в создании новых нанокомпозитных материалов на их основе [1, 5] и т. д.

В настоящее время существует значительное количество методов, позволяющих получать 2D-наноструктуры, большая часть из которых уже сейчас используется при производстве микро- и наноэлектроники, как например различные методы фото- и электронно-лучевой литографии [25], напыления [12], а также техника голографии. При этом отдельно можно выделить методы, основанные на самосборке сферических частиц из коллоидных суспензий. Впервые реализованные на частицах латекса [22], в настоящее время они широко применяются в связи с их относительной дешевизной и простотой.

В отношении 3D-микро- и наноструктур ситуация значительно более сложная. По-прежнему возможно послойное применение литографических и голографических методов для создания многослойных (3D) наноструктур, однако сложность и дороговизна подобных установок значительно растет с увеличением необходимого количества слоев. В этом отношении, как и в случае 2D-структур, методы получения надмоле-

Для цитирования: Камашев Д. В. Подготовка тетраэтоксисилана для получения сферических частиц кремнезема. Часть 1. Ультрафильтрация // Вестник геонаук. 2022. 11(335). С. 25—34. DOI: 10.19110/geov.2022.11.4

For citation: Kamashev D. V. Preparation of tetraethoxysilane to obtain spherical silica particles. Part 1. Ultrafiltration. Vestnik of Geosciences, 2022, 11(335), pp. 25—34, doi: 10.19110/geov.2022.11.4

кулярных матриц на основе плотно упакованных сферических частиц кремнезема заданного размера (в интервале 100—800 нм) являются одним из наиболее простых и дешевых способов [9]. Разработанные во второй половине XX века для синтеза искусственных аналогов благородного опала [21], сейчас они находят широкое применение для создания на их основе матриц с наноразмерной 3D-структурой [8]. Отдельно стоит отметить возможность создания оптических фотонных кристаллов на их основе. Наличие запрещенных зон в области длины волны видимого света открывает широкие возможности по управлению и контролю над ним [11, 15, 17]. Таким образом, в настоящее время существует значительный запрос на технологию синтеза высокоупорядоченных надмолекулярных 3D-структур, обладающих значительным (> 1 мм^3) пространственным совершенством упаковки монодисперсных (отклонение частиц от среднего размера < 5 %) сферических частиц в интервале от 100 до 800 нм.

В целом получение надмолекулярных матриц на основе монодисперсных сферических частиц кремнезема можно разделить на два этапа. Первый — это получение частиц кремнезема заданного размера [4], и второй — создание надмолекулярно упорядоченной матрицы на их основе [3]. И если изучение процессов формирования надмолекулярных матриц из сферических частиц в настоящее время активно продолжается, то в отношении синтеза самих монодисперсных сферических частиц кремнезема методы, первоначально разработанные с целью синтеза искусственных аналогов благородного опала, не претерпели значительных изменений [8]. В настоящее время основным из них является метод, основанный на гидролизе ТЭОС в органическом растворителе в присутствии аммиака в качестве катализирующего и стабилизирующего агента [21]. Данный метод позволяет получать монодисперсные сферические частицы кремнезема заданного диаметра в зависимости от условий синтеза [2]. За прошедшее со времени его разработки время метод был незначительно модернизирован, повысилась степень монодисперсности получаемых частиц, что было не так важно для синтеза искусственных аналогов благородного опала, но является безусловно важным в случае применения данных структур в электронике и фотонике. Также значительно расширился размерный интервал получаемых частиц, достигая значений от 50 до 850 нм [14].

Тем не менее одна проблема до сих пор остается не решенной окончательно и связана она с нестабильностью поведения ТЭОС в реакции гидролиза, что приводит к плохой воспроизводимости результатов при заданных условиях синтеза. В настоящее время не существует полноценного решения этой проблемы. Наряду с использованием ТЭОС различных производителей, как импортных, так и российских различной степени чистоты («х. ч.», «ос. ч.», «ч. д. а.»), применяется ряд методов отчистки ТЭОС от примесей (методика Рябенко и др. [7]), подготовка предварительным гидролизом [8], фракционная перегонка исходного ТЭОС, продувка аргоном для извлечения остатков воды [6], а также комбинации этих методов. Однако все они не дают стабильных результатов. Даже сейчас для получения монодисперсных частиц определенного размера необходима отработка методики на месте и постоянное проведение контрольных синтезов частиц. В противном случае результаты могут быть неудовлетворительными, приводя к образованию или немонодисперсных частиц (рис. 1, a), или, в крайних случаях, даже отклонению их формы от сферической (рис. 1, b). Все это в значительной степени усложняет такой, на первый взгляд, простой синтез частиц кремнезема заданного размера и, несомненно, является одним из основных препятствий по более массовому практическому применению надмолекулярных структур и созданию новых материалов на их основе.

В данной работе нами исследованы возможности предварительной ультрафильтрации используемых в процессе гидролиза реагентов, а именно ТЭОС различной классификации и производителей, а также исходного этанола через гидрофобные фильтры с размерами пор 50 нм. Произведено сравнение размеров формирующихся частиц и их монодисперсность как до, так и после фильтрации. Для определения размеров частиц и оценки их монодисперсности использовался сканирующий электронный микроскоп Vega-3. В качестве дополнительного средства контроля чистоты исходных реагентов измерялась интенсивность их све-

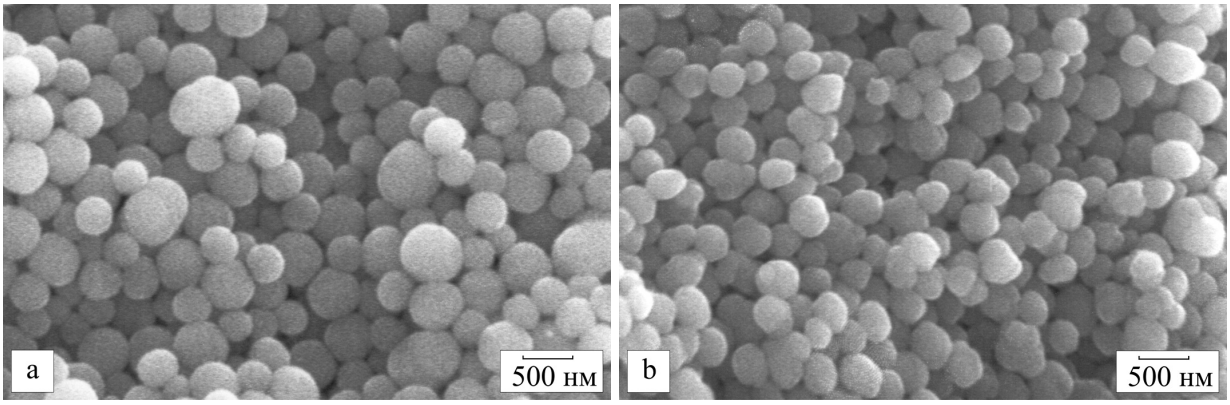


Рис. 1. Частицы кремнезема, полученные в результате гидролиза тетраэтоксисилана с нарушением монодисперсности (a) и отклонением формы от сферической (b)

Fig. 1. Silica particles obtained as a result of hydrolysis of tetraethoxysilane with violation of monodispersity (a) and deviation of the shape from spherical (b)

торассеяния на спектрометре динамического рассеяния света (Photocor Complex).

Объект и задачи исследования

Используемый в процессе гидролиза для получения монодисперсных частиц кремнезема ТЭОС ($Si(C_2H_5O)_4$) — это простой эфир ортокремниевой кислоты и этилового спирта. Он представляет собой летучую прозрачную бесцветную жидкость, хорошо смешивается с органическими растворителями, водой, водными растворами кислот. В присутствии воды и водных растворов минеральных кислот происходит гидролиз ТЭОС с отщеплением этанола и последующей конденсацией гидроксипроизводных согласно следующей схеме:

$$Si(OC_2H_5)_4 + HOH \rightarrow (C_2H_5O)_3Si{-}OH + C_2H_5OH,$$

$$2(C_2H_5O)_3Si{-}OH \rightarrow \underset{\text{дисилоксан}}{(C_2H_5O)_3Si{-}O{-}Si(OC_2H_5)_3} + H_2O,$$

$$\underset{\text{дисилоксан}}{(C_2H_5O)_3Si{-}O{-}Si(OC_2H_5)_3} + H_2O \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{\text{гидроксидисилоксан}}{(C_2H_5O)_3Si{-}O{-}Si(OC_2H_5)_2OH} + C_2H_5OH$$

и так далее. В зависимости от условий гидролиза (температура, тип катализатора, наличие органического растворителя) образование геля может происходить с различной скоростью. При недостатке воды реакция идет через получение поликремневых эфиров, которые далее продолжают полимеризоваться с образованием поликремниевой кислоты [9].

В процессе синтеза частиц кремнезема дальнейшая полимеризация гидроксидисилоксанов при избытке воды приводит к образованию разветвленных полимерных структур, которые, в свою очередь, формируют окончательные сферы. При этом гидролиз каталитически ускоряется в присутствии минеральных кислот (соляной — HCl, ортофосфорной — H_3PO_4, азотной — HNO_3), уксусной кислоты, сильных щелочей, аминов, алкоксидов и оксидов металлов переменной валентности [10]. Из этого следует, что для образования монодисперсных частиц является важным контролируемое количество воды и отсутствие следов вышеперечисленных классов соединений. Неудивительно, что одним из первых методов подготовки ТЭОС к реакции гидролиза с целью получения монодисперсных частиц кремнезема был метод, предложенный в 1977 году Рябенко с соавторами [7], основанный на обработке ТЭОС слабощелочными водными растворами аммиака и, как следствие, на перераспределении примесей между водной фазой и тетраэтоксисиланом. Этот метод используется и сейчас, в ряде случаев давая относительно неплохие результаты, однако он применим не всегда. Более того, подготовленный таким образом ТЭОС через какое-то время перестает «работать», монодисперсность получаемых частиц значительно падает, что предположительно связано с наличием как образовавшихся в процессе такой «подготовки» первичных частиц кремнезема, так и продуктов поликонденсации гидроксисилоксанов [9].

Другими методами, позволяющими частично решить проблему стабильности поведения тетраэтоксисилана в реакции гидролиза, является его обработка деионизированной водой [8], фракционная перегонка [3], продувка аргоном [6], однако все они обладают лишь временным результатом, который, в свою очередь, продолжает зависеть от производителя исходного ТЭОС, времени его получения, классификации и т. д. При этом нередки ситуации, когда технический ТЭОС показывает более стабильные результаты, чем ТЭОС более высокой степени чистоты.

Решение задачи, связанной с повышением стабильности реакции гидролиза ТЭОС, невозможно без определения основных причин, приводящих к отклонению частиц по размерам и воспроизводимости результатов, что, в свою очередь, невозможно без определения связи подобных нарушений с наличием примесей элементов, различных соединений, являющихся как продуктами его предварительного гидролиза, так и следствием технологии его промышленного производства, транспортировки и хранения.

Методы и результаты исследования

Используемые реактивы и условия синтеза частиц кремнезема

В связи с тем, что состояние используемых реактивов: спирта, аммиака, воды и тетраэтоксисилана — является основной причиной, влияющей как на размеры формирующихся частиц, так и на воспроизводимость результатов синтеза, в некоторых случаях не приводящей к образованию монодисперсных частиц, именно реактивам и было уделено особое внимание. При этом мы оставили за скобками рассмотрение и учет таких факторов, как температура реакции, скорость гомогенизации (перемешивания) системы, проводя все сравнительные испытания в одно время, на мешалках одного типа и в одинаковой посуде, тем самым максимально снижая влияние данных факторов. Поскольку вся используемая в синтезе частиц вода — это вода, содержащаяся в растворе этанола или водном растворе аммиака, то подготовку воды к гидролизу ТЭОС мы отдельно не рассматривали и анализировали ее лишь как часть подготовки содержащих ее систем.

Подготовка этилового спирта и аммиака

В синтезе монодисперсных сферических частиц кремнезема гидролизом ТЭОС в среде этанола особое внимание всегда уделяется подготовке самого ТЭОС, о чем мы говорили выше, в отношении же других компонентов системы (аммиак, вода, этанол) процессы подготовки в большинстве своем не рассматриваются. В лучшем случае в отношении водного раствора аммиака стараются использовать наиболее чистый реактив классификации «ос. ч.», а в случае этанола ограничиваются его перегонкой. Для того чтобы максимально полно определить факторы, влияющие на процесс гидролиза ТЭОС, подготовке этилового спирта нами было уделено особое внимание.

В качестве источника аммиака и воды мы использовали водный раствор аммиака классификации «ос. ч. 23-5» (ГОСТ 24147-80), ничего не меняя, какая-либо его подготовка отсутствовала.

Обычно для оценки содержания примесей в органических средах, в том числе в этиловом спирте,

используют хроматографию, ИК-спектроскопию, реже ядерный магнитный резонанс, однако нас в первую очередь интересовали не примеси, образующие с этанолом различные растворы, а твердофазные примеси, которым в имеющейся литературе внимание практически не уделяется. Причиной для такого особого внимания послужила обнаруженные нами аномально высокая исходная флюоресценция на спектрах комбинационного рассеяния этанола с одной стороны и высокая интенсивность рассеяния (определенная с помощью спектрометра динамического светорассеяния Photocor Complex) с другой (рис. 2). Для выявления наличия в используемом этаноле твердофазных примесей и их влияния на последующую реакцию гидролиза ТЭОС нами была разработана и применена следующая методика. Используемый этанол «экстра» (ГОСТ 18300-87) был сначала перегнан с отбором температурной фракции 78.0—78.5 °С, после чего отфильтрован через фторопластовые гидрофобные мембраны типа УФФК (производства компании «Владипор») с размерами пор 0.05 мкм. Для контроля использовалась рамановская спектроскопия (ДФС-24, оператор А. А. Кряжев). Полученные спектры исходного этанола, а также спектры после его перегонки и последующей фильтрации представлены на рис. 2. Видно, что используемый нами исходный спирт обладает достаточно сильной флюоресценцией, которая значительно снижается после его перегонки, но все равно остается достаточно высокой. Однако последующая его фильтрация через мембрану практически полностью снимает эффект флюоресценции.

Для исследования возможной причины, приводящей к такому поведению этанола, мембраны после фильтрации были исследованы методом электронной микроскопии с возможностью спектрального анализа (Vega-3, оператор А. А. Кряжев) как с верхней стороны мембраны (политетрафторэтилен), так и с нижней (полиэтилентерефталат). При подготовке к исследованию через 1 шприцевой фильтр с установленной мембраной диаметром 20 мм было отфильтровано

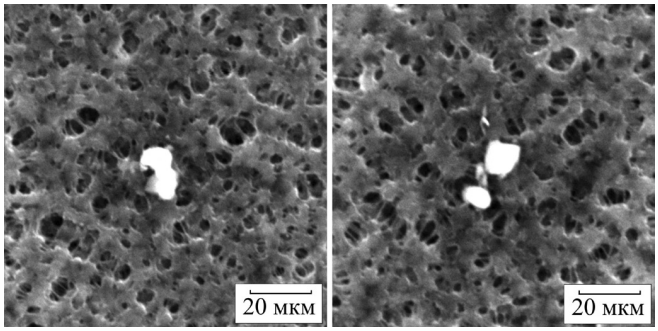


Рис. 3. Примеры частиц примесей на поверхности мембраны диаметром 20 мм после фильтрации через нее исходного этилового спирта (объем 2 дм^3)

Fig. 3. Examples of the impurity particles on the surface of a membrane 20 mm in diameter after filtering the initial ethyl alcohol through it (volume 2 dm^3)

2 дм^3 этилового спирта без применения во время фильтрации повышенного или пониженного давления. По результатам, полученным в процессе исследования фильтров, видно, что на нижней части фильтрационной мембраны какие-либо примеси отсутствуют, в то время как на верхней фиксируется значительное количество фаз различного состава (рис. 3). При этом преобладающими как по количеству, так и по степени встречаемости являются фазы, содержащие в своем составе Fe, Ca и Mg (до 44 % вес.), значительно реже фиксируются Ti, Al, Zn, Na, K, S, Cl (до 14 % вес.). Оставляя вопрос о точном составе данных фаз открытым, можно с уверенностью отметить, что их наличие оказывает значительное влияние на скорость полимеризации органосилоксанов в целом и тетраэтоксисилана в частности [10] и, как следствие, на размеры и монодисперсность образующихся частиц кремнезема. При этом форма их нахождения такова, что не позволяет их отделить обычной перегонкой. Проведенный нами синтез в заданных условиях с использованием этилового спирта, прошедшего лишь перегонку, в сравнении с этанолом, прошедшим дополнительную фильтрацию, при прочих равных условиях показал значительное снижение размеров формирующихся частиц (более чем на 50 %), а также повышение воспроизводимости по-

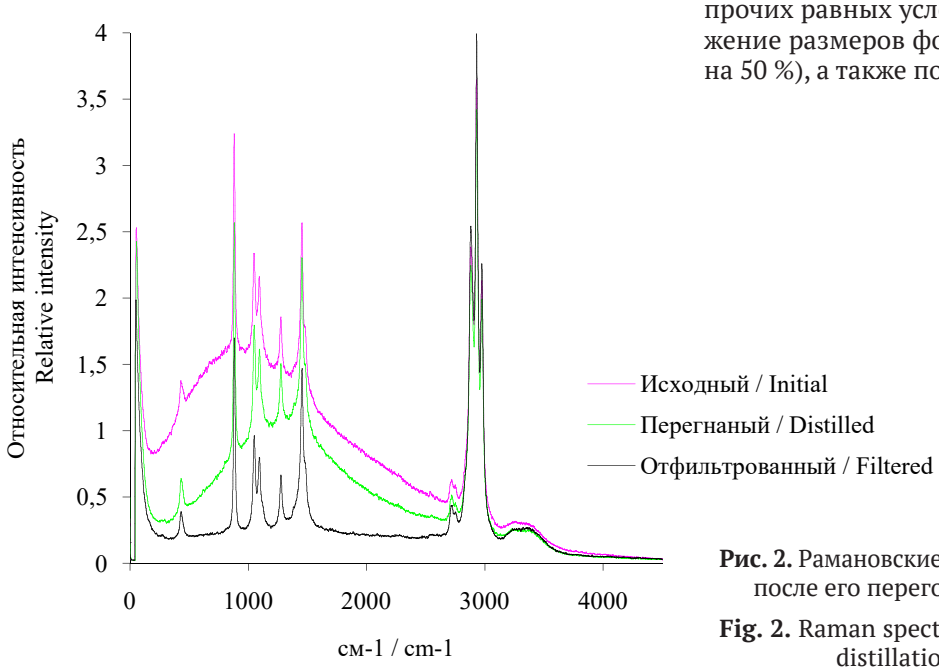


Рис. 2. Рамановские спектры исходного этилового спирта после его перегонки и последующей фильтрации

Fig. 2. Raman spectra of the initial ethyl alcohol after its distillation and subsequent filtration

лучаемых результатов. Для серии из 5 синтезов частиц, проведенных в различное время, отклонение от среднего по ним составило не более 10 %.

Дополнительно с помощью спектрометра динамического рассеяния света Photocor Complex нами была определена интенсивность светорассеяния исходного, перегнанного и отфильтрованного спиртов при следующих условиях: диаметр кюветы 10 мм, длина волны лазерного излучения 661 нм, мощность 20 Вт, время накопления сигнала 300 сек. Полученные результаты показывают, что при заданных условиях измерения интенсивность светорассеяния после перегонки меняется незначительно: от 1836 до 1803 cps. При этом до перегонки за фиксированное время накопления результата (300 сек.) достаточно часто встречаются всплески интенсивности (> 10), что свидетельствует о наличии в системе твердых частиц, значительно увеличивающих значение светорассеяния. После перегонки количество таких всплесков значительно уменьшается (< 5). Еще сильнее ситуация меняется после фильтрации перегнанного спирта, интенсивность светорассеяния падает уже более чем на 8 % (1652 cps), а всплески интенсивности отсутствуют.

Таким образом, по результатам проведенных исследований сделан вывод об эффективности проведенной ультрафильтрации исходного этилового спирта даже после его перегонки. По нашему мнению, наличие посторонних фаз различного состава, в том числе в этаноле, является одним из наиболее значимых факторов, влияющих на воспроизводимость размеров образующихся частиц кремнезема при заданных условиях гидролиза тетраэтоксисилана, который может быть достаточно легко устранен применением ультрафильтрации. Более того, измерение интенсивности светорассеяния при определенных условиях может служить своеобразным «маркером» пригодности используемого этанола для его применения в синтезе монодисперсных частиц.

Подготовка тетраэтоксисилана

Для выявления факторов, влияющих на стабильность гидролиза ТЭОС и, как следствие, на монодисперсность и воспроизводимость размеров образующихся сферических частиц кремнезема при заданных условиях, нами были исследованы результаты гидролиза ТЭОС различных производителей, как отечественных так и зарубежных, различной классификации и с различным содержанием примесей, основного вещества, а также временем производства (табл. 1) в одинаковых стандартных условиях. Все эксперименты проведены в один день, при одной температуре, в сосудах одинакового объема и формы, с использованием мешалок одного типа, при одинаковом соотношении исходных компонентов.

Таблица 1. Характеристики использованных в синтезе частиц кремнезема образцов ТЭОС в соответствии с их паспортом

Table 1. Characteristics of the TEOS samples used in the synthesis of silica particles, in accordance with their passport

№	Дата изготовления Date of manufacture	Производитель Manufacturer	Классификация, содержание, % Classification, content, %	ТУ, код (для импортных производителей) TR, code (for foreign manufacturers)	Коэффициент преломления Refractive index	Содержание примесей, % Content of impurities, %		
						C_2H_5OH	H_2O	NH_3
1	04.2005	ООО «Кремнийтехпром» Kremniytekhprom	ч. д. а.	ТУ 6-09-11-2153-94				
2	1998	–	–	–	–	–	–	–
3	11.2020	ООО «Компонент реактив» Komponent Reaktiv	ос. ч. 14-5	СТП ТУ КОМП 2-312-11				
4	07.2020	ООО «Медсервис» (Старая Купавна) Medservis (Staraya Kupavna)	ос. ч. 14-5	ТУ 2637-187-44493179-2014				
5	06.2020	ООО «Ангара-реактив» Angara-reaktiv	ч. д. а.	ТУ 6-09-11-2153-94				
6	03.2021	АО «Экос-1» Ekos-1	ос. ч. 16-6 99.9	ТУ 2637-187-44493179-2014			не более/ no more 0.002	
7	29.04.2021	Alfa Aesar	99.95	Code: 40251		0.05	0.0022	0.0001
8	21.06.2021	Acros	99.9	Code: 157810010	1.3831	менее/ less 1		
9	15.03.2021	Aldrich	99.3	Code: 131903				
10	30.04.2021	Sigma-Aldrich	99.8	Code: 86578	1.383			

Примечание: По образцу № 2 данных никаких нет, кроме года изготовления. Образец взят для «слепого» сравнения с неизвестными параметрами относительно образцов, исходные параметры которых известны.

Note: Sample 2 has no information except year of manufacture. The sample was taken for a «blind» comparison of a sample with unknown parameters relative to samples with known initial parameters.

Предварительно на спектрометре динамического рассеяния Photocor Complex были определены исходные значения светорассеяния ТЭОС для всех исследуемых образцов ТЭОС с целью предварительной их оценки на содержание твердофазных примесей, сферических частиц и т. д. На рисунке 4 представлены средние значения полученной интенсивности светорассеяния при времени накопления корреляционной функции 300 сек. и длине волны лазерного излучения 661 нм. Видно, что светорассеяние исходных образцов ТЭОС изменяется в достаточно широких пределах (от 1037 до 6335 cps), значительные всплески — 6335 cps (образец 1) и 3307 cps (образец 9) связаны с тем, что в них методом динамического рассеяния фиксируется наличие сферических частиц диаметром ~5—10 нм. Однако даже с учетом этого фактора подобный разброс значений интенсивности светорассеяния вызывает ряд вопросов, связанных с его причиной. При этом какая-либо корреляция между классификацией исходных образцов ТЭОС (табл. 1) и их значением интенсивности светорассеяния отсутствует.

Для решения этой задачи, как и в случае с этанолом, все образцы ТЭОС были отфильтрованы через фторопластовые гидрофобные мембраны типа УФФК с размерами пор 0.05 мкм, после чего у них вновь была измерена интенсивность светорассеяния (рис. 4). Видно, что после фильтрации произошло значительное снижение интенсивности светорассеяния практически всех образцов, разброс составил значения от 1048 до 1760 cps, при этом фиксирующиеся в образцах 1 и 9 частицы исчезли. В целом можно отметить общую тенденцию стремления интенсивности светорассеяния после фильтрации образцов ТЭОС к фоновому значению спектрометра (~1000 cps).

Электронно-микроскопические исследования мембран после их применения для фильтрации исходных образцов ТЭОС (рис. 5) показали наличие на внешней (фторопластовой) поверхности (рис. 5, a) значительное содержание кремнезема (более 18 % вес. в пересчете на SiO_2). Более того, незначительное количество

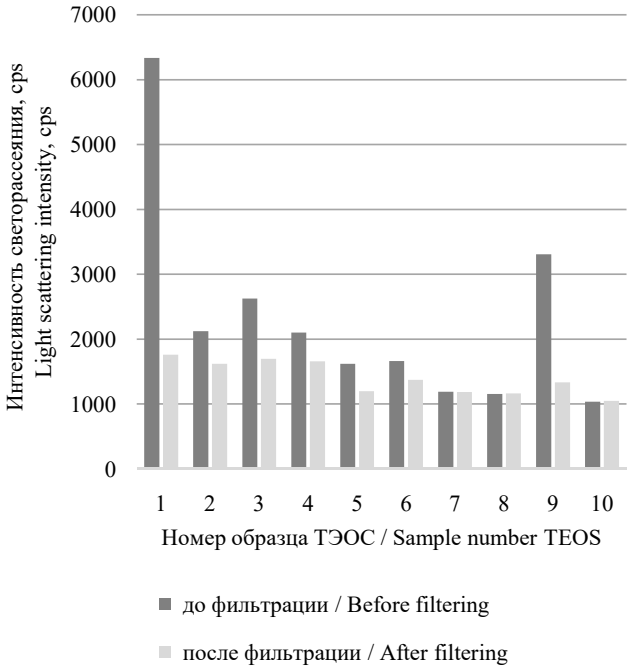


Рис. 4. Интенсивность светорассеяния образцов ТЭОС различных производителей до и после их ультрафильтрации. Номера образцов ТЭОС обозначены в соответствии с таблицей 1

Fig. 4. Light scattering intensity of TEOS samples from different manufacturers before and after their ultrafiltration. The numbers of TEOS samples are designated in accordance with Table 1

фазы состава SiO_2 (около 8 % вес.) фиксируется и на обратной (полиэтилентерефталат) стороне фильтра (рис. 5, b).

Анализируя полученные результаты, можно говорить о значительной эффективности проведенной фильтрации. Подавляющее большинство твердофазных примесей, присутствующих в исходном ТЭОС, в первую очередь кремнезема, остается на фильтре.

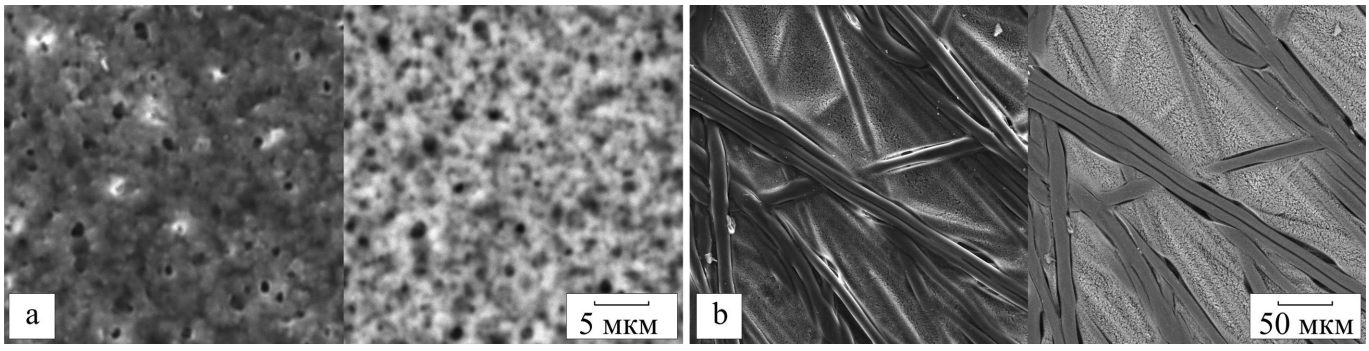


Рис. 5. Электронно-микроскопические снимки верхней (a) и нижней (b) поверхностей фильтрующей мембраны диаметром 20 мм, после пропускания через нее 0.1 дм^3 исходного ТЭОС (№ 1)

Примечание: На приведенных спаренных электронно-микроскопических снимках левое изображение получено во вторичных электронах (режим SE), правое — в обратноотраженных (режим BSE).

Fig. 5. Electron microscopic images of the upper (a) and lower (b) surfaces of a filtering membrane 20 mm in diameter after passing 0.1 dm^3 of the initial TEOS (No. 1) through it

Note: In the paired electron microscope images shown, the left image was taken in secondary electrons (SE mode), the right image — in back-reflected electrons (BSE mode).

Однако незначительное их количество все-таки проходит, о чем свидетельствуют как значения светорассеяния после фильтрации, отличные от фонового, так и наличие фаз SiO_2 на обратной стороне фильтра.

Таким образом, измерение интенсивности светорассеяния ТЭОС при определенных «стандартных» условиях может служить своеобразным маркером пригодности используемого ТЭОС для его применения в синтезе монодисперсных частиц. Как известно, ТЭОС при его хранении со временем значительно меняется, присутствие паров воды приводит к образованию различных продуктов его гидролиза с последующей конденсацией и образованием ди- и тримеров. Различные процедуры его отчистки, как то: перегонка, обработка водным раствором аммиака и продувка аргоном, а также исходная, связанная с его синтезом вода — лишь усугубляют ситуацию. В этих случаях определение интенсивности рассеяния света поможет оценить ситуацию с пригодностью ТЭОС синтезу частиц кремнезема.

Необходимо также отметить, что полученные значения интенсивности рассеяния света носят относительный (зависимый) характер и могут быть использованы лишь для сравнения их друг с другом при условии, что они получены на одном и том же приборе, при одинаковой мощности лазерного излучения (в нашем случае 25 mW), постоянном диаметре кюветы (у нас 1 см) и прочих равных параметрах.

Синтез частиц кремнезема

В заключение нами был проведен синтез сферических частиц кремнезема при одинаковых условиях (эксперименты проведены в один день, при одной температуре, в сосудах одинакового объема и формы, мешалках одного типа, при одинаковом соотношении исходных компонентов) как для исходного ТЭОС, так и для ТЭОС, прошедшего процедуру ультрафильтрации. При этом используемый в данном случае этиловый спирт также был предварительно отфильтрован.

Сравнение монодисперсности и размеров частиц, полученных с использованием ТЭОС различных производителей до и после фильтрации (табл. 2), показывает значительное снижение стандартного отклонения после применения ультрафильтрации, что свидетельствует о повышении монодисперсности формирующихся частиц. В свою очередь, полученные результаты по размерам сформировавшихся частиц кремнезема с использованием ТЭОС различных производителей, как прошедших процедуру фильтрации, так и без нее (рис. 6), показывают, что более чем значительный разброс размеров частиц до фильтрации ТЭОС после нее значительно снижается.

Таким образом, проведенная нами процедура ультрафильтрации ТЭОС через гидрофобные фильтры с размерами пор 50 нм позволила в значительной степени повысить как воспроизводимость получаемых размеров частиц кремнезема при задан-

Таблица 2. Размеры сферических частиц кремнезема, полученные из ТЭОС различных производителей, как исходных (в соответствии с таблицей 1), так и прошедших процедуру ультрафильтрации

Table 2. Sizes of spherical silica particles obtained from TEOS of various manufacturers, both initial (in accordance with Table 1) and ultrafiltered

№ образца ТЭОС TEOS sample No.	Радиус частиц в соответствии с их распределением по размерам, нм Radius of particles according to their distribution by size, nm					
	из нефильтрованного ТЭОС / from unfiltered TEOS			из фильтрованного ТЭОС / from filtered TEOS		
	среднее значение распределения distribution average value	модальное значение распределения distribution modal value	стандартное отклонение standard deviation	среднее значение распределения distribution average value	модальное значение распределения distribution modal value	стандартное отклонение standard deviation
1	106.2	103.5	8.012	101.3	100.5	5.639
2	103.2	103.5	2.922	104.1	103.5	3.081
3	107.1	101.2	11.37	113.2	113.5	4.485
4	116.4	116.2	6.461	94.22	94.41	3.433
5	192.6	192.8	4.949	135.3	135.8	4.312
6	321.6	319.9	6.569	110.0	108.4	5.111
7	176.0	175.8	9.186	128.7	127.4	4.671
8	231.8	231.8	14.67	121.2	120.9	10.10
9	216.0	216.3	12.14	130.9	130.3	10.71
10	210.2	211.4	7.041	141.1	141.8	5.539

Примечание. В случае динамического светорассеяния значение радиуса частицы определяется как максимальное значение в полученном распределении размеров. При этом отклонение максимального значения от среднего свидетельствует об асимметричности распределения размеров, а стандартное отклонение — о величине разброса от среднего значения, то есть о монодисперсности частиц.

Note. In the case of dynamic light scattering, the particle radius value is defined as the maximum value in the resulting size distribution. In this case, the deviation of the maximum value from the average indicates the asymmetry of the size distribution, and the standard deviation indicates the magnitude of the spread from the average value, that is, the monodispersity of the particles.

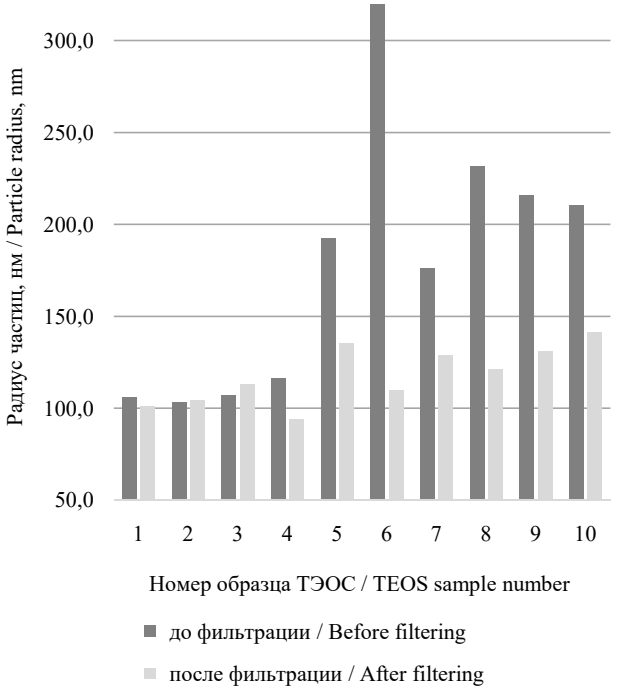


Рис. 6. Сравнение размеров частиц кремнезема, полученных в одинаковых условиях из ТЭОС различных производителей, как исходных, так и прошедших процедуру ультрафильтрации. Номера образцов ТЭОС обозначены в соответствии с таблицей 1

Fig. 6. Comparison of the sizes of silica particles obtained under the same conditions from TEOS of different manufacturers, both initial and ultrafiltered. The numbers of TEOS samples are designated in accordance with Table 1

ных условиях синтеза, так и их монодисперсность (стандартное отклонение). При этом в данной работе мы не рассматриваем исходные причины подобного отклонения размеров для ТЭОС различных производителей. Безусловно, одной из них является наличие частиц кремнезема различного размера в исходном тетраэтоксисилане, что и подтверждается проведенными нами электронно-микроскопическими исследованиями поверхности фильтров. Однако данная причина является не единственной, о чем свидетельствуют незначительные отклонения размеров формирующихся сферических частиц кремнезема, даже после всех проведенных нами процедур фильтрации.

Результаты получены с использованием оборудования ЦКП УрО РАН «Геонаука».

Заключение

В результате исследований причин нестабильности гидролиза тетраэтоксисилана различных производителей в среде этанола в присутствии аммиака в качестве катализатора с целью разработки методики воспроизводимого получения монодисперсных сферических частиц кремнезема заданного размера нами было обнаружено значительное количество твердофазных примесей как в самом ТЭОС (частицы состава SiO_2), так и в используемом этаноле (фазы, содержащие в своем составе Fe, Ca, Mg, Si, реже Al, Zn, Na, Ti, K). Для решения этой проблемы нами была предложена ультрафильтрация исходных компонентов через гидрофобные фильтры с диаметром пор 50 нм, которая показала свою эффективность как в области улучшения воспроизводимости размеров частиц кремнезема, получаемых из тетраэтоксисилана, так и в части повышения монодисперсности получаемых частиц кремнезема. В качестве контроля за эффективностью проведенной фильтрации нами было использовано относительное сравнение значений интенсивности светорассеяния исходных образцов ТЭОС и этанола и образцов, прошедших ультрафильтрацию, определенных на спектрометре динамического рассеяния Photocor Complex, которое показало свою эффективность. Вместе с тем отмечено, что наличие различных твердофазных примесей является хотя и не единственной причиной плохой воспроизводимости размеров частиц кремнезема, тем не менее одной из наиболее важных. И несмотря на то, что до сих пор этой проблеме не уделялось достаточного внимания, она может быть достаточно легко решена.

Литература

1. Ивичева С. Н., Каргин Ю. Ф., Ляпина О. А., Юрков Г. Ю., Куцев С. В., Шворнева Л. И. Наночастицы TiO_2 в опаловой матрице // Неорганические материалы. 2009. Т. 45. № 11. С. 1337—1348.

2. Камашев Д. В. Влияние условий синтеза на морфологию и свойства надмолекулярных структур кремнезема. Екатеринбург: УрО РАН, 2007. 127 с.

3. Камашев Д. В. Кинетические особенности образования надмолекулярных структур на основе монодисперсных сферических частиц кремнезема // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2016. № 6. С. 18—23.

4. Камашев Д. В., Асхабов А. М. Кинетика роста и строение монодисперсных сферических частиц кремнезема по данным динамического светорассеяния // Зап. РМО. Ч. CXLVI. 2017. № 2. С. 46—57.

5. Кувшинова Т. Б., Буслаева Е. Ю., Егорышева А. В., Володин В. Д., Скориков В. М., Кожбахтеев Е. М. Синтез нанокомпозитов на основе опаловой матрицы и халькогенидов висмута // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 12. С. 1441—1445.

6. Маслов В. А., Кравцов С. Б., Новиков И. А., Усачев В. А., Федоров П. П., Цветков В. Б., Яроцкая Е. Г. Особенности формирования регулярной опаловой структуры из сферических частиц кремнезема в различных коллоидных растворах // Конденсированные среды и межфазные границы. 2022. Т. 24. № 1. С. 69—75.

7. Рябенко Е. А., Кузнецов А. И., Шалумов Б. З. и др. О распределении примесей между фазами при глубокой очистке тетраэтоксисилана раствором аммиака // ЖПХ. 1977. № 7. С. 1625—1627.

8. Самойлович М. И., Клещева С. М., Белянин А. Ф., Житковский В. Д., Цветков М. Ю. Трехмерные нанокомпозиты на основе упорядоченных упаковок наносфер кремнезема. Ч. III // Микросистемная техника. 2004. № 8. С. 9.

9. Сердобинцева В. В., Калинин Д. В. Кинетика надмолекулярной кристаллизации при образовании структур благородного опала // Геология и геофизика. 2000. Т. 41. № 2. С. 188—193.

10. Химическая энциклопедия: в 5 т. Т. 4. Пол — Три / Под ред. Н. С. Зефирова. М., 1995. 639 с.

11. Amri R., Sahel S., Manaa C., Bouaziz L., Gamra D., Lejeune M., Clin M., Zellama K., Bouchriha H. Experimental evidence of the photonic band gap in hybrid one-dimensional photonic crystal based on a mixture of (HMDSO, O_2) // Superlattices and Microstructures. 2016. V. 96. P. 273—281.

12. Bellessa J., Rabaste S., Plenet J. C., Dumas J., Mugnier J., Marty O. Eu^{3+}-doped microcavities fabricated by sol–gel process // Applied Physics Letters. 2001. V. 79. P. 2142—2144.

13. Joannopoulos J. D., Winn J. N., Meade R. D. Photonic crystals: molding the flow of light. Second edition. Princeton University Press, Princeton. 2008.

14. Kamashev D. V. The finfluence of synthesis conditions on the packing of the spherical particles of silica in a supramolecular structure // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. V. 9, 5. 2007. P. 1435—1436.

15. Kim H., Kim S., Jeong W. C., Yang S. Low-Threshold lasing in 3D dye-doped photonic crystals derived from colloidal self-assemblies // Chemisty of Materials. 2009. V. 21. P. 4993—4999.

16. Marlow F., Muldarisnur M., Sharifi P., Brinkmann R., Mendive C. Angew Opals: status and prospects // Angewandte Chemie International Edition. V. 48, Issue 34. P. 6212—6233.

17. Nair R. V., Tiwari A. K., Mujumdar S., Jagatap B. N. Photonic-band-edge-induced lasing in self-assembled dye-activated photonic crystals // Physical Review. A 85. 2012. 023844.

18. Norris D. J., Arlinghaus E. G., Meng L. L., Heiny R., Scriven L. E. Opaline photonic crystals: how does self-assembly work? // Advanced Materials. 2004. V. 16. P. 1393—1399.

19. Painter O., Lee R. K., Scherer A., Yariv A., Brien J. D. O., Dapkus P. D., Kim I. Two-dimensional photonic band-gap defect mode laser // Science. 1999. V. 284. P.1819.

20. Pan G., Kesavamoorthy R., Asher S. A. Optically nonlinear Bragg diffracting nanosecond optical switches // Physical Review Letters. 1997. V. 78. P. 3860—3863.

21. Stober W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range // J. Colloid and Interface Sci., 1968. V. 26. P. 62—69.

22. Velev O. D., Jede T. A., Lobo R. F., Lenhoff A. M. Porous silica via colloidal crystallization. // Nature. 1997. V. 389. N. 6650. P. 447—448.

23. Venditti I., Fratoddi I., Palazzesi C., Prosposito P., Casalboni M., Cametti C., Battocchio C., Polzonetti G., Russo M. V. Self-assembled nanoparticles of functional copolymers for photonic applications // Journal of Colloids and Interface Science. 2010. V. 348. P. 424—430.

24. Vynck K., Cassagne D., Centeno E. Superlattice for photonic band gap opening in monolayers of dielectric spheres // Optics Express. 2006. V. 14. P. 6668—6674.

25. Wendt J. R., Vawter G. A., Gourley P. L., Brennan T. M., Hammons B. E. Nanofabrication of photonic lattice structures in GaAs/AlGaAs // Journal of Vacuum Science & Technology. 1993. P. 2637—2640.

References

1. Ivicheva S. N., Kargin YU. F., Lyapina O. A., Yurkov G. YU., Kutsev S. V., Shvorneva L. I. *Nanochasticy TiO_2 v opalovoj matrice* (TiO_2 nanoparticles in an opal matrix). *Neorganicheskie materialy* (Non-organic materials), 2009, V. 45, No. 11, pp. 1337—1348.

2. Kamashev D. V. *Vliyanie uslovij sinteza na morfologiyu i svojstva nadmolekulyarnyh struktur kremnezema* (The influence of synthesis conditions on the morphology and properties of supramolecular structures of silica). Ekaterinburg: UB RAS, 2007, 127 p.

3. Kamashev D. V. *Kineticheskie osobennosti obrazovaniya nadmolekulyarnyh struktur na osnove monodispersnyh sfericheskih chastic kremnezema* (Kinetic features of the formation of supramolecular structures based on monodisperse spherical silica particles). Vestnik of Institute of geology Komi SC UB RAS, No. 6, Syktyvkar, 2016, pp. 18—23.

4. Kamashev D. V., Askhabov A. M. *Kinetika rosta i stroenie monodispersnyh sfericheskih chastic kremnezema po dannym dinamicheskogo svetorasseyaniya* (Growth kinetics and structure of monodisperse spherical silica particles according to dynamic light scattering data). Proceedings of RMS, CXLVI, 2017, No. 2, pp. 46—57.

5. Kuvshinova T. B., Buslaeva E. Yu., Egorysheva A. V., Volodin V. D., Skorikov V. M., *Sintez nanokompozitov na osnove opalovoj matricy i hal'kogenidov vismuta* (Synthesis of nanocomposites based on an opal matrix and bismuth chalcogenides). *Neorganicheskie materialy* (Non-organic materials), 2008, V. 44, No. 12, pp. 1441—1445.

6. Maslov V. A., Kravtsov S. B., Novikov I. A., Usachev V. A., Fedorov P. P., Tsvetkov V. B., Yarotskaya E. G. *Osobennosti formirovaniya regulyarnoj opalovoj struktury iz sfericheskih chastic kremnezema v razlichnyh kolloidnyh rastvorah* (Features of the formation of a regular opal structure from spherical silica particles in various colloidal solutions). *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy* (Condensed environments and interphase borders), 2022, V. 24, No. 1, pp. 69—75.

7. Ryabenko E. A., Kuznecov A. I., Shalumov B. Z. et al. *O raspredelenii primesej mezhdu fazami pri glubokoj otchistke tetraetoksisilana rastvorom ammiaka* (Distribution of impurities between phases during deep purification of tetraethoxysilane with ammonia solution). ZHPH, 1977, No. 7, pp. 1625—1627.

8. Samojlovich M. I., Kleshcheva S. M., Belyanin A. F., Zhitkovskij V. D., Tsvetkov M. Yu. *Trekhmernye nanokompozity na osnove uporyadochennyh upakovok nanosfer kremnezema P. III* (Three-dimensional nanocomposites based on ordered packages of silica nanospheres P. III). *Mikrosistemnaya tekhnika* (Microsystem technics), 2004, No. 8, p. 9.

9. Serdobinceva V. V., Kalinin D. V. *Kinetika nadmolekulyarnoj kristallizacii pri obrazovanii struktur blagorodnogo opala* (Kinetics of supramolecular crystallization during the formation of noble opal structure). *Geologiya i geofizika* (Geology and geophysics), 2000, V. 41, No. 2, pp. 188—193.

10. *Himicheskaya enciklopediya* (Chemical Encyclopedia), V.4, Ed. Zefirov N. S., Moscow:1995, 639 p.

11. Amri R., Sahel S., Manaa C., Bouaziz L., Gamra D., Lejeune M., Clin M., Zellama K., Bouchriha H. Experimental evidence of the photonic band gap in hybrid one-dimensional photonic crystal based on a mixture of (HMDSO, O2). Superlattices and Microstructures, 2016, V. 96, pp. 273—281.

12. Bellessa J., Rabaste S., Plenet J. C., Dumas J., Mugnier J., Marty O. Eu^{3+}-doped microcavities fabricated by sol–gel process. Applied Physics Letters, 2001, V. 79, pp. 2142—2144.

13. Joannopoulos J. D., Winn J. N., Meade R. D. Photonic crystals: molding the flow of light. Second edition. Princeton University Press, Princeton. 2008.

14. Kamashev D. V. The finfluence of synthesis conditions on the packing of the spherical particles of silica in a supramolecular structure. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, V. 9, 5, 2007, pp. 1435—1436.

15. Kim H., Kim S., Jeong W. C., Yang S. Low-Threshold lasing in 3D dye-doped photonic crystals derived from colloi-

dal self-assemblies. Chemisty of Materials, 2009, V. 21, pp. 4993—4999.

16. Marlow F., Muldarisnur M., Sharifi P., Brinkmann R., Mendive C. Angew Opals: status and prospects. Angewandte Chemie International Edition, V. 48, Issue 34, pp. 6212—6233.

17. Nair R. V., Tiwari A. K., Mujumdar S., Jagatap B. N. Photonic-band-edge-induced lasing in self-assembled dye-activated photonic crystals. Physical Review, A 85, 2012, 023844.

18. Norris D. J., Arlinghaus E. G., Meng L. L., Heiny R., Scriven L. E. Opaline photonic crystals: how does self-assembly work? Advanced Materials, 2004, V. 16, pp. 1393—1399.

19. Painter O., Lee R. K., Scherer A., Yariv A., Brien J. D. O., Dapkus P. D., Kim I. Two-dimensional photonic band-gap defect mode laser. Science, 1999, V. 284, pp. 1819.

20. Pan G., Kesavamoorthy R., Asher S. A. Optically nonlinear Bragg diffracting nanosecond optical switches. Physical Review Letters, 1997, V. 78, pp. 3860—3863.

21. Stober W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. J. Colloid and Interface Sci., 1968, V. 26, pp. 62—69.

22. Velev O. D., Jede T. A., Lobo R. F., Lenhoff A. M. Porous silica via colloidal crystallization. Nature, 1997, V. 389, No. 6650, pp. 447—448.

23. Venditti I., Fratoddi I., Palazzesi C., Prosposito P., Casalboni M., Cametti C., Battocchio C., Polzonetti G., Russo M. V. Self-assembled nanoparticles of functional copolymers for photonic applications. Journal of Colloids and Interface Science, 2010, V. 348, pp. 424—430.

24. Vynck K., Cassagne D., Centeno E. Superlattice for photonic band gap opening in monolayers of dielectric spheres. Optics Express, 2006, V. 14, pp. 6668—6674.

25. Wendt J. R., Vawter G. A., Gourley P. L., Brennan T. M., Hammons B. E. Nanofabrication of photonic lattice structures in GaAs/AlGaAs. Journal of Vacuum Science & Technology, 1993, pp. 2637—2640.

Received / Поступила в редакцию 20.09.2022



Арктический вектор геологических исследований
Arctic vector of geological research

УДК 551.312.2(470.11):51—7(550.93) DOI: 10.19110/geov.2022.11.5

Сравнение моделей ^{210}Pb-датирования применительно к торфяным отложениям Европейской Субарктики России (на примере Архангельской области)

Е. Ю. Яковлев, А. А. Кудрявцева, А. С. Орлов

ФИЦ Комплексного изучения Арктики им. Н. П. Лавёрова УрО РАН, Архангельск
evgeny.yakovlev@fciarctic.ru, pieepl@yandex.ru, alseror@yandex.ru

Датирование молодых торфяников методом ^{210}Pb является сложной задачей. Стандартные модели ^{210}Pb-датирования требуют экспоненциального снижения активности вниз по торфяному профилю. В торфяных залежах арктических территорий мы отмечаем значительную миграционную способность свинца, поэтому для точного датирования торфа требуется усовершенствование имеющихся моделей датирования для устранения эффекта миграции и их проверка с использованием независимых изотопных хронометров, например ^{137}Cs.

Мы применили несколько моделей CA, CFCS, PF, CF совместно с методом Монте-Карло для торфяного керна, отобранного в пределах Европейской Субарктики России (Архангельская область). Сопоставление с установленной на глубине 19—21 см удельной активностью ^{137}Cs, связанной с глобальными выпадениями 1963 г., показало, что наиболее близкий возраст к указанной реперной точке дают модели CFCS и CF (1965 и 1962 гг. соответственно). Среди этих двух вариантов CF с применением метода Монте-Карло оказался предпочтительным, поскольку обеспечивал с учётом погрешности немного лучшее согласование с удельной активностью ^{137}Cs в реперном горизонте. Несмотря на трудности, связанные со сложным распределением ^{210}Pb по торфяному разрезу, применяемые методы датирования оказались успешными и в дальнейшем могут быть применены для датирования других торфяных отложений.

Ключевые слова: *торфяной керн, датирование, ^{210}Pb, ^{137}Cs, Архангельская область, Россия.*

Comparison of ^{210}Pb dating models as applied to peat deposits of the European Subarctic of Russia (evidence from the Arkhangelsk region)

E. U. Yakovlev, A. A. Kudryavtseva, A. S. Orlov

N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research of UB RAS

The dating of young peatlands with ^{210}Pb method is a difficult task. Standard ^{210}Pb dating models require an exponential decrease in activity down the peat profile. In Arctic peatlands, we note a significant migratory capacity of lead, therefore, for accurate dating of peat, it is necessary to improve the existing dating models to eliminate the effect of migration and their verification using independent isotope chronometers, for example, ^{137}Cs. We applied several models CA, CFCS, PF, CF together with the Monte Carlo method for peat core samples taken within the European Subarctic of Russia (Arkhangelsk region). Comparison with the specific activities of ^{137}Cs, determined at a depth of 19—21 cm, associated with the global fallout in 1963, showed that the closest age to the specified reference point is given by the CFCS and CF models (1965 and 1962, respectively). Among these two options, CF using the Monte Carlo method turned out to be preferable, since it provided, taking into account the error, a slightly better agreement with the specific activities of ^{137}Cs in the reference horizon. Despite the difficulties associated with the complex distribution of ^{210}Pb over the peat section due to migration, the dating methods used were successful and, in the future, can be applied to dating other peat deposits.

Keywords: *peat core, dating, ^{210}Pb, ^{137}Cs, Arkhangelsk region, Russia.*

На Европейском Севере России основные биоценозы представлены омбротрофными болотами, преимущественными источниками питания которых являются аэрозоли, пыль и атмосферные осадки [17]. Исследователи отмечают, что торфяники — это архив атмосферных загрязнителей, в том числе радиоактивных элементов. Последние содержат ценную информацию об изменениях климатических условий в регионе и поступивших загрязнениях, которые могут быть получены в ходе абсолютного датирования, например методом датирования по избыточному ^{210}Pb [4, 9].

Для цитирования: Яковлев Е. Ю. , Кудрявцева А. А. , Орлов А. С. Сравнение моделей ^{210}Pb-датирования применительно к торфяным отложениям Европейской Субарктики России (на примере Архангельской области) // Вестник геонаук. 2022. 11(335). С. 35—42. DOI: 10.19110/geov.2022.11.5

For citation: Yakovlev E. U., Kudryavtseva A. A., Orlov A. S. Comparison of ^{210}Pb dating models as applied to peat deposits of the European Subarctic of Russia (evidence from the Arkhangelsk region). Vestnik of Geosciences, 2022, 11(335), pp. 35—42, doi: 10.19110/geov.2022.11.5

Отметим, что ввиду заметной миграционной способности Pb в современных торфяниках датирование указанным методом является трудной задачей, поскольку стандартные модели датирования подразумевают экспоненциальное снижение активности ^{210}Pb с глубиной керна. Для точного датирования требуется корректный подбор моделей датирования, с их усовершенствованием и последующей проверкой с использованием независимых радиоизотопов, например ^{137}Cs. Обоснованием этого служит то, что пики антропогенных радионуклидов в естественных отложениях коррелируют с конкретными событиями в истории радиоактивных выпадений, в частности с подписанием договора о частичном запрещении ядерных испытаний в 1963 году, обеспечивая подходящий ориентир для этого исследования. В настоящем исследовании авторами использовались такие модели датирования, как CA (модель постоянной активности), CFCS (модель постоянной седиментации), PF (модель периодического потока) и CF (модель постоянного потока) с применением метода моделирования Монте-Карло. Кратко указаны их особенности, позволяющие исследователю выбрать наиболее корректную модель.

Методы исследования

Исследуемый торфяник относится к массиву Иласских болот и расположен на северо-западе России (Приморский район, Архангельская область), недалеко от города Новодвинска (64°18'55.3'' с. ш., 40°41'15.6'' в. д.). Керн торфа извлечён с участка 12 августа 2020 года. Общая глубина профиля составила 49 см и была разрезана на фрагменты по 2 см. Для исследования изотопов использовались ^{210}Pb и ^{137}Cs по всей глубине керна с прямоугольной площадью поверхности отбора 1050.9 см^2, для которой была проведена оценка выпадений радионуклидов.

Радиохимическое разделение и измерение Po и Bi

Активность ^{210}Pb оценивалась по его радиоизотопу-потомку — ^{210}Po ($T_{1/2}$ = 138 дней), который находится в радиоактивном равновесии с ^{210}Pb. Период полураспада ^{210}Po меньше по сравнению с ^{210}Pb, и так же быстро распадается промежуточное ядро между ^{210}Pb и ^{210}Po, т. е. ^{210}Bi ($T_{1/2}$ = 5 дней). Этот метод обеспечивает лучшую чувствительность и точность обнаружения при низком уровне активности ^{210}Pb в образцах. Детали радиохимической обработки представлены в другом месте [16]. Отметим, что определение радионуклидов ^{210}Po и ^{210}Pb в пробах торфа проводили согласно методике [1]. Подготовленный счётный образец измеряли на альфа-бета-радиометре РКС-01А «Абелия» (НТЦ «Амплитуда»).

Процедура датирования

В представленной работе использовались модели датирования CA, CFCS, PF и CF с применением метода моделирования Монте-Карло. Для перечисленных выше моделей мы следовали рекомендованной процедуре расчёта [15], также применили указанный выше практический метод расчёта [14], уделяя особое внимание вопросам зависимых переменных при оценке ошибок. Для выполнения датирования мы следовали дополнительно описанному методу аппроксимации для набора данных, указанных в статье [6].

Сопоставление ^{210}Pb с активностью ^{137}Cs, связанной с глобальными выпадениями 1963 г., на глубине 19—21 см показало, что наиболее близкий возраст к этой реперной точке дают модели CFCS и CF (1965 и 1962 гг. соответственно). Среди этих двух вариантов CF с применением метода Монте-Карло оказался предпочтительным, поскольку с учётом погрешности обеспечивал немного лучшее согласование с удельной активностью ^{137}Cs в реперном горизонте.

Общая концентрация активности ^{210}Pb ($^{210}Pb_{tot}$) в зависимости от глубины профиля керна z_i показана на графике (рис. 1, a; табл. 1). Поддерживаемая часть ($^{210}Pb_{sup}$) была получена как среднее значение (± SD, 1σ) активности для самых нижних слоёв, где уровень $^{210}Pb_{tot}$ достиг уровня устойчивого состояния (красная линия на рис. 1, a).

Вычитая активность $^{210}Pb_{sup}$ из $^{210}Pb_{tot}$ на уровне за уровнем, мы рассчитали неподдерживаемую фракцию ($^{210}Pb_{uns}$), которая использовалась для следующих этапов датирования (рис. 1, b). Для проверки хронологии использовали независимый маркер ^{137}Cs. Пики антропогенных радионуклидов в естественных отложениях коррелируют с конкретными событиями в истории радиоактивных выпадений, в частности с договором о частичном запрещении ядерных испытаний, подписанным в 1963 году, обеспечивая подходящий ориентир для этого исследования (рис. 1, c).

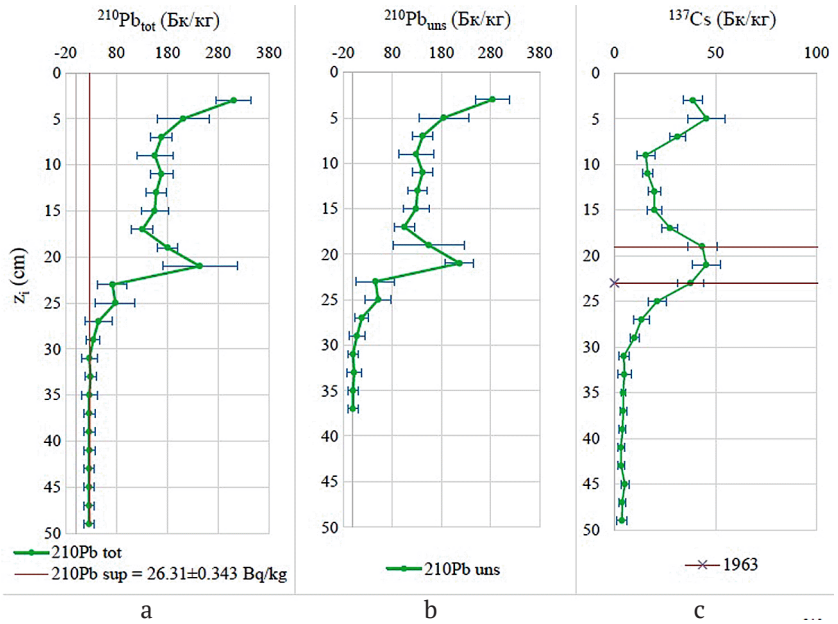


Рис. 1. Графики зависимости общей активности ^{210}Pb (a), неподдерживаемой активности ^{210}Pb (b) и ^{137}Cs (c) от глубины z_i для профиля торфа с северо-запада России

Fig. 1. Plots of total ^{210}Pb activity (a), unsupported ^{210}Pb activity (b) and ^{137}Cs (c) depending on the depth z_i for the peat profile from northwestern Russia

Таблица 1. Исходные данные по торфяному профилю ИСНО-1 Приморского района в Архангельской области, северо-запад России (±SE, 1σ)

Table 1. Initial data on ISNO-1 peat profile of the Primorsky district in the Arkhangelsk region, northwest Russia (±SE, 1σ)

Шифр пробы Probe code	z_i (см) z_i (cm)	m_i (г) m_i (g)	$^{210}Pb_{tot}$ (Бк/кг) / $^{10}Pb_{tot}$ (Bq/kg)		^{137}Cs (Бк/кг) / ^{137}Cs (Bq/kg)	
			x ± Δ		x ± Δ	
ИСНО-1 0-3	1.5	141.18	310.7	34.1	38.8	4.6
ИСНО-1 3-5	4.0	72.40	211.1	50.6	45.6	9.1
ИСНО-1 5-7	6.0	106.03	168.4	21.9	31.2	4.1
ИСНО-1 7-9	8.0	81.19	155.3	35.7	15.5	4.3
ИСНО-1 9-11	10.0	124.67	168.5	21.9	16.4	2.3
ИСНО-1 11-13	12.0	83.95	158.0	20.5	19.8	3.0
ИСНО-1 13-15	14.0	99.77	155.0	26.3	19.8	3.5
ИСНО-1 15-17	16.0	108.92	131.0	20.9	27.5	3.8
ИСНО-1 17-19	18.0	99.31	180.8	20.3	43.4	7.4
ИСНО-1 19-21	20.0	96.26	243.9	73.1	45.5	6.8
ИСНО-1 21-23	22.0	90.26	72.7	28.8	37.8	6.4
ИСНО-1 23-25	24.0	78.44	77.9	38.9	21.1	4.4
ИСНО-1 25-27	26.0	68.70	44.4	26.2	13.3	4.0
ИСНО-1 27-29	28.0	72.24	34.3	13.7	9.9	2.2
ИСНО-1 29-31	30.0	96.57	26.5	15.9	4.6	2.3
ИСНО-1 31-33	32.0	85.96	28.8	11.5	4.9	3.4
ИСНО-1 33-35	34.0	82.87	26.5	15.9	4.3	1.3
ИСНО-1 35-37	36.0	78.64	26.3	10.5	4.3	1.7
ИСНО-1 37-39	38.0	75.98	26.4	10.5	3.9	1.6
ИСНО-1 39-41	40.0	92.25	26.5	10.6	3.2	1.6
ИСНО-1 41-43	42.0	72.76	26.3	10.5	3.3	1.6
ИСНО-1 43-45	44.0	50.42	26.2	10.4	5.1	2.0
ИСНО-1 45-47	46.0	55.68	26.2	10.5	3.9	1.5
ИСНО-1 47-49	48.0	40.39	26.3	10.5	3.7	2.6

Результаты и обсуждения

Распределение ^{210}Pb и ^{137}Cs

Доля $^{210}Pb_{sup}$ достигла (26.3 ± 0.3) Бк/кг (рис. 1, a), что ниже значений, характерных для озёрных отложений (≈ 40 Бк/кг; [5]), поэтому мы можем предположить дефицит минеральных веществ в торфяной залежи Иласские болота. В зависимости от глубины z_i общий тренд активности $^{210}Pb_{uns}$ показывает постепенное снижение от поверхности до глубины 37 см (рис. 1, b). Однако были отклонения от монотонного уменьшения, предположительно отражающие эпизодические изменения скорости роста или разложения торфа. В частности, максимальная активность наблюдалась в поверхностном слое 0—3 см. С увеличением глубины профиля наблюдается монотонное уменьшение активности на двух интервалах: от 0—3 до 15—17 см и от 25—27 до 35—37 см. Мы отмечаем значительное увеличение $^{210}Pb_{uns}$, начиная с глубины керна 17 см до его пика на глубине 21 см (рис. 1, b), далее наблюдаем резкий спад до глубины 23 см. Ниже 23 см активность $^{210}Pb_{uns}$ экспоненциально снижалась с увеличением глубины профиля.

Высокая подвижность ^{137}Cs в верховых сфагновых болотах (рис. 1, c; табл. 1) связана с отсутствием подходящих минеральных частиц для его адсорбции [8, 11], чем обусловлено неравномерное распределение радиоизотопа от интервала 0—3 до 15—17 см глубины керна. Далее, в интервале 15—17 см, мы можем предположить поступление ^{137}Cs от аварии на ЧАЭС (1986 г.) согласно проведённому датированию. Пик ^{137}Cs, приходящийся на глубину керна 21 см, мы связываем с глобальными выпадениями после атмосферных испытаний 1963 г.

Хронология на основе ^{210}Pb

Сначала были рассчитаны концентрации и ряд величин для керна ИСНО-1, т. к. все модели датирования используют избыток $^{210}Pb_{ex}$ [10].

Здесь мы опишем процесс расчета секционных концентраций и активности.

1. Шифр пробы.

2. Концентрация ^{210}Pb (C_i, Бк/кг).

3. Неопределенность $u(^{210}Pb)$. Её расчет зависит от используемого аналитического метода. Общие источники неопределенности включают в себя: количество отсчётов в интересующей области (образец и фон), эффективность (гамма-спектрометрия) или активность индикатора (альфа-спектрометрия) и массу аликвоты.

4. Концентрация ^{226}Ra (Бк/кг). Мы рассчитали среднее значение и стандартное отклонение для трёх самых глубоких участков (43—49 см) как ^{226}Ra = (26.2 ± 0.1) Бк/кг.

Если сравнить верхнюю границу 95%-го доверительного интервала (среднее ± 2σ), то значение 26.2 Бк/кг ниже концентрации ^{210}Pb в верхнем разрезе (26.3 Бк/кг, интервал 41—43 см).

5. Неопределённость $u(^{226}Ra)$, Бк/кг в данном случае соответствует рассчитанному стандартному отклонению.

6. Избыток $^{210}Pb_{ex}$(C_i, Бк/кг) рассчитывается как $^{210}Pb_{ex}$= ^{210}Pb – ^{226}Ra, за исключением участков, используемых для расчёта ^{226}Ra, где $^{210}Pb_{ex}$отсутствует.

7. Неопределённость $u(C_i)$, Бк/кг рассчитывается как $u(C_i) = \sqrt{u^2(Pb^{210}) + u^2(Ra^{226})}$.

8. Запас $^{210}Pb_{ex}$(A_i, Бк/м^2) рассчитывается как произведение C_i на воздушную сухую массу $\left(\frac{\Delta m_i}{S}\right)$. Мы ис-

пользовали коэффициент 10, чтобы получить единицы СИ (кг/м^2), а затем $A_i = 10C_i\left(\frac{\Delta m_i}{S}\right)$.

9. Погрешность $u(A_i)$, Бк/м^2 рассчитывается как $u(A_i) = \sqrt{\left(\frac{u(C_i)}{C_i}\right)^2 + \left(\frac{u\frac{\Delta m_i}{S}}{\frac{\Delta m_i}{S}}\right)^2}$ [15].

Применение модели постоянной активности (CA)

Данная модель имеет второе традиционное название у ряда авторов — модель постоянной начальной концентрации CIC [3, 4, 7, 9, 12]. Мы придерживаемся в названии модели мнения других авторов [15]. Для использования модели CA нам необходимо знать начальную концентрацию $^{210}Pb_{ex}$, $C_0 = C_i(t = 0)$. В этом случае мы оценили C_0 из пересечения линейной регрессии между ln C_i и m_i для первых 6 слоёв, корреляция была хорошей ($R^2 = 0.72$). Пересечение составило 5.52 ± 0.17, следовательно, C_0 = (250.3 ± 1.1) Бк/кг.

10. Возраст CA (t_i; года): $t_i = \frac{1}{\lambda} ln\left(\frac{C_0}{C_i}\right)$.

11. Неопределённость $u(t_i)$:

$$u(t_i) = \frac{1}{\lambda}\sqrt{(u(\lambda)t_i)^2 + \left(\frac{u(C_0)}{C_0}\right)^2 + \left(\frac{u(C_i)}{C_i}\right)^2}.$$

Поскольку C_0 было получено подбором, мы считаем, что неопределенности независимы. Календарный год T_i рассчитывается путем вычитания возраста CA из даты отбора проб. Недостатком этой модели является то, что более глубокие слои могут показывать более молодой возраст. Секция 5—7 см керна ИСНО-1 показывает возраст 4.96 года, что старше, чем нижняя секция (7—9 см, возраст 4.86 года). Это противоречит гипотезе ненарушенного торфяного керна, и модель не следует считать подходящей для нашего случая.

12. Для определения скорости накопления нам необходимо оценить возраст слоёв. Мы назначаем возраст 0 лет слою 0 ($t = 0$) и вычисляем средние значения возраста для каждого слоя: $t(1) = \frac{t_1 + t_2}{2}$.

13. Возраст последнего слоя должен быть получен экстраполяцией как $t(43) = t_{43} + \frac{t_{43} - t_{42}}{2}$.

14. Неопределенность $u(t(i))$, например, для слоя 1: $u(t(1)) = \frac{1}{2}\sqrt{u^2(t_1) + u^2(t_2)}$.

15. Время формирования сечения (Δt_1; года) — разница между двумя последовательными слоями. $\Delta t_1 = t_2 - t_1$.

16. Неопределенность $u(\Delta t)$. Для первого раздела $u(\Delta t) = \sqrt{u^2(t_1) + u^2(t_2)}$.

17. Средняя скорость накопления наносов (s_i, см/год) представляет собой отношение ширины разреза к времени его образования. Для раздела 1: $s_1 = \frac{z_2 - z_1}{\Delta t_1}$.

18. Неопределенность $u(s)$: $u(s) = s\frac{u(\Delta t)}{\Delta t}$.

19. Средняя скорость накопления массы (r_i, г/см^2·год): $r_1 = \frac{m_2 - m_1}{\Delta t_1}$.

20. Неопределённость $u(r)$: $u(r) = r\frac{u(\Delta t)}{\Delta t}$.

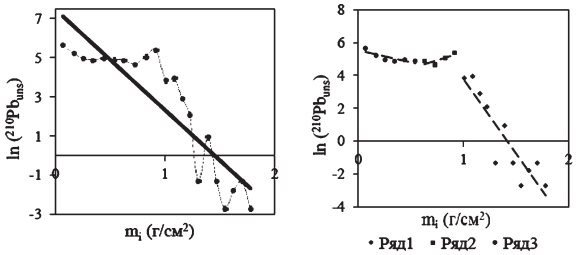
Отмечаем, что неопределенности скорости накопления $u(s)$ и $u(r)$, полученные с помощью модели CA, велики [15].

Применение модели постоянной седиментации (CFCS)

Величинами, используемыми в этой модели, являются глубина разреза (z_i), средняя глубина массы (m_i, г/см^2) и логарифм $^{210}Pb_{ex}$ (lnC_i). Проводим линейный регрессионный анализ ($y = a + bx$, где $y = \ln C_i$ и $x = m_i$). Из уравнения $lnC_i = lnC_0 - \frac{\lambda}{r}m_i$ MAR равен $r = \frac{-\lambda}{b}$ с неопределенностью $u(r) = r\sqrt{\left(\frac{u(\lambda)}{\lambda}\right)^2 + \left(\frac{u(b)}{b}\right)^2}$.

В нашем случае линейная регрессия (R = 0.88) дает b = –5.129 ± 0.613, поэтому r = 0.006 ± 0.001 г/см^2·год. Мы также можем определить SAR (s, см/г) из линейного регрессионного анализа, используя глубину разреза (z_i) вместо глубины массы (m_i). В этом случае $s = \frac{-\lambda}{b}$, а его неопределенность $u(s) = s\sqrt{\left(\frac{u(\lambda)}{\lambda}\right)^2 + \left(\frac{u(b)}{b}\right)^2}$.

Теперь линейная регрессия (R = 0.91) дает b = = –0.222 ± 0.023, поэтому s = (0.140 ± 0.015) см/год. Несмотря на высокий коэффициент корреляции, очевидно, что простая линия регрессии не объясняет наблюдаемую изменчивость профиля (рис. 2), что предполагает необходимость разбить график на линейные отрезки. На рис. 2 указана одна скорость накопления массы для керна (a) и три скорости накопления массы для отдельных линейных отрезков (b). Для модели CFCS значения активности ниже 37 см были опущены, т. к. на этом уровне они достигают значения $^{210}Pb_{sup}$ (рис. 1, b). Применялся подбор простой регрессии к графику натурального логарифма от концентрации активности $^{210}Pb_{uns}$ *ln ($^{210}Pb_{uns}$) в* зависимости от массы глубины m_i (рис. 2, a). Хотя коэффициент детерминации *(COD)* для всего набора данных был достаточно высоким и составил 0.78 (рис. 2), что характеризует нашу модель как модель хорошего качества (COD = 0.8), очевидно, что одна линия тренда не может объяснить полную изменчивость профиля. Поэтому мы выделили три подсегмента торфяной записи как отдельные линейные отрезки. Затем линейная регрессия была подобрана три раза, что дало три независимые группы параметров, представленных на рис. 2, b как 1, 2, 3. В операциях участвовали все точки. Мы показываем на рис. 2 альтернативную интерпретацию



a b

График / Graph	Все	1	2	3
Y-пересечение Y-crossing	7.46 ± 0.67	12.81 ± 2.02	3.43 ± 0.79	5.52 ± 0.16
Переменная X-1 Variable X-1	–5.13 ± 0.61	–9.04 ± 1.43	2.00 ± 1.01	–1.44 ± 0.49
R-квадрат (COD) R square	0.7867	0.8158	0.6585	0.6844

Рис. 2. Графики однократной и тройной аппроксимации методом линейной регрессии, применённые для набора данных *ln ($^{210}Pb_{uns}$) в* зависимости от глубины массы m_i

Fig. 2. Graphs of single and triple approximation by the method of linear regression applied to the data set *ln ($^{210}Pb_{uns}$)* depending on the mass depth m_i

с 3 линиями регрессии, хотя авторы [15] рекомендуют использовать модель, которая обеспечивает коэффициенты накопления для каждого раздела, например модель CF.

Применение модели периодического потока (PF)

В качестве обобщения модели CF было показано, что модель CF по-прежнему действительна, если поток на поверхность отложений *f(t)* изменяется с периодом Δt (PeriodicFlux; [15]), например после годовых циклов.

Величины, используемые в данной модели.

1. Время формирования разреза (Δt_i, год) рассчитывается с использованием уравнения: $\Delta t_1 = t(2) - t(1)$.

2. Неопределенность $u(\Delta t_1)$:

$$u(\Delta t_1) = \sqrt{u^2\big(t(1)\big) + u^2\big(t(2)\big)}.$$

3. MAR (r_i) рассчитывается по уравнению $r(i) = \frac{\lambda A(i)}{C(i)}$, и их неопределенность (без учёта вклада экспоненциального члена):

$$u\big(r(i)\big) = r(i)\sqrt{\left(\frac{u(A(i))}{A(i)}\right)^2 + \left(\frac{u(\Delta t(i))}{\Delta t(i)}\right)^2 + \left(\frac{u(C(i))}{C(i)}\right)^2}.$$

Скорость накопления массы $r(i)$ по данной модели может приводить к отличающимся значениям, где MAR показывает большие колебания значений и изменяется величина потока. В нашем случае данная модель датирования ^{210}Pb для керна ИСНО-1 для слоя 19—21 см показывает возраст 1965 г., что обеспечивает лучшее согласование, чем указанные выше модели с удельной активностью ^{137}Cs в реперном горизонте, но недостаточное.

Применение модели постоянного потока (CF) самостоятельно и совместно с методом Монте-Карло

Данная модель более известна по своему второму названию — модель постоянного уровня поступления CRS [4, 7, 9, 10]. Отметим, что мы придерживаемся в названии модели мнения авторов [15].

В этой модели фундаментальная гипотеза состоит в том, что поток $^{210}Pb_{ex}$ на поверхность осадков постоянен: $f_i = f(i) = k$. Используем уравнение:

$$C(i.t = 0) = \frac{f}{r_i} \text{ или } f = C(i, t = 0)r(i).$$

1. Накопленные отложения $^{210}Pb_{ex}$ ниже слоя (i) (Бк/м^2) рассчитываются как $A(i) = \sum_{j=i+1}^{j=\infty} \Delta A_i$.

Поскольку ниже слоя 41 $^{210}Pb_{ex}$ нет, расчёт начинаем с него: $A(41) = 0$ Бк/м^2.

Для верхнего слоя $A(39) = \Delta A_{39}$. Кроме того, $u(A(39)) = u(\Delta A_{39})$. Для слоя 37: $A(37) = A(39) + \Delta A_{37}$ — и так далее до поверхности. В случае если некоторые разрезы не были проанализированы C_i (и Δm_i, если он неизвестен), следует интерполировать из соседних разрезов и рассчитать отсутствующий ΔA_i.

2. Неопределенность $u(A(37))$:

$$u\big(A(37)\big) = \sqrt{u\Big(\big(A(39)\big)\Big)^2 + \big(u(\Delta A_{37})\big)^2}$$

и так далее до поверхности.

3. $A(0) = (1682 \pm 117)$ Бк/м^2 — запас $^{210}Pb_{ex}$, из которого мы рассчитали его поток на поверхность отложений (52 ± 4) Бк/м^2·год[1].

4. Возраст CF определяется по уравнению:

$$t(i) = \frac{1}{\lambda} ln \frac{A(0)}{A(i)}$$

В этом случае переменные $A(0)$ и $A(i)$ явно не являются независимыми и распространение неопределенности должно выполняться с осторожностью (см. [2]).

5. Выражение для неопределенности возраста:

$$u\big(t(i)\big) = \frac{1}{\lambda}\sqrt{\big(u(\lambda)t(i)\big)^2 + \left(\frac{u(A(0))}{A(0)}\right)^2 + \left(1 - \frac{2A(i)}{A(0)}\right)\left(\frac{u(A(i))}{A(i)}\right)^2}.$$

6. Календарный год $T(i)$ рассчитывается путём вычитания возраста CF из даты отбора пробы.

7. MAR — $r(i)$, (кг/м^2·год) (рис. 3) рассчитывается по формуле: $r(i) = \frac{\lambda A(i)}{C(i)}$, а его неопределенность равна:

$$u\big(r(i)\big) = r(i)\sqrt{\left(\frac{u(\lambda)}{\lambda}\right)^2 + \left(\frac{u(A(i))}{A(i)}\right)^2 + \left(\frac{u(C(i))}{C(i)}\right)^2}.$$

8. SAR — $s(i)$, (см/год) (рис. 3) рассчитывается с использованием объёмной плотности сухого осадка ρ как $s(i) = \left(\frac{r(i)}{\rho(i)}\right) \times 100$.

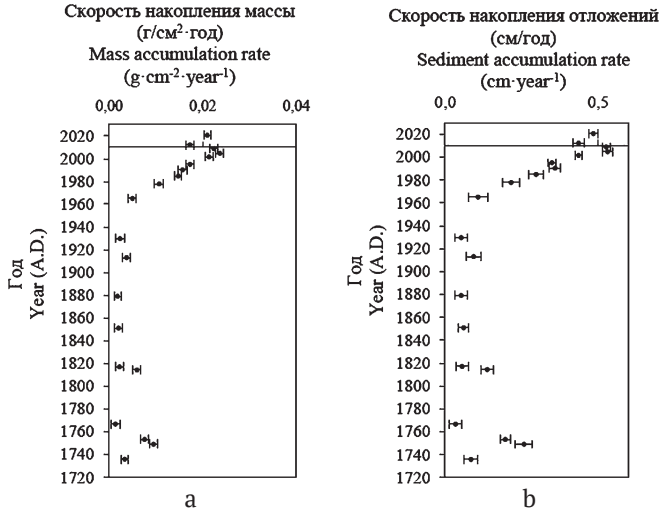


Рис. 3. Скорости накопления отложений для керна ИСНО-1 по модели CF: массы — r (г/см^2·год) (a) и отложений — s (см/год) (b)

Fig. 3. Deposit accumulation rates for the ISNO-1 core according to the CF model: mass — MAR (g·cm^{-2}·year^{-1}) (a) and sediment — SAR (cm·year^{-1}) (b)

9. Неопределенность u(s(i)):

$$u\big(s(i)\big) = s(i)\sqrt{\left(\frac{u(r(i))}{r(i)}\right)^2 + \left(\frac{u(\rho(i))}{\rho(i)}\right)^2}$$ [15].

Значение SAR (s_i) для верхних слоёв керна 0—9 см варьировало слабо, и интервал значений составил от 0.44 до 0.53 см/год, ниже 9 см, до 33 см, мы наблюдаем относительно равномерное, постепенное снижение среднего значения скорости накопления отложений до 0.03 см/год (табл. 2). Отметим резко увеличенные значения s_i для интервала 35—39 см.

Значение MAR (r_i) для всех слоёв керна были почти постоянны и колебались очень слабо — от 0 и 0.01 до 0.02 г/см^2·год. Модель датирования CF для керна ИСНО-1 для слоя 19—21 см показывает возраст 1965 г. (табл. 2), при дополнительном применении метода Монте-Карло возраст составил 1962 г., что обеспечи-

Таблица 2. Применение модели CF для керна ИСНО-1 / **Table 2.** Application of the CF model for ISNO-1 core

z(i) (см) (cm)	ΔA_i (Бк·м$^{-2}$) (Bq·m^{-2})	u(ΔA_i)	A(i) (Бк·м$^{-2}$) (Bq·m^{-2})	u(A(i))	t(i) (год) (year)	u(t(i)) (год) (year)	Год (A. D.)	r(i) (г·см$^{-2}$·год$^{-1}$) (g·cm^{-2}·year^{-1})	u(r(i))	ρ_i (г·см$^{-3}$) (g·cm^{-3})	u(ρ_i)	$\rho(i)$ (г·см$^{-3}$) (g·cm^{-3})	u($\rho(i)$)	s(i) (см·год$^{-1}$) (cm·year^{-1})	u(s(i))
0	382	46	1682	117	0	0	2021	0.02	0	0.04	0	0.04	0	0.48	0.01
3	127	35	1300	108	8.3	1.1	2012	0.02	0	0.03	0	0.04	0	0.44	0.02
5	143	22	1173	102	11.6	1.4	2009	0.02	0	0.05	0	0.04	0	0.53	0.01
7	100	28	1029	100	15.8	1.7	2005	0.02	0	0.04	0	0.04	0	0.53	0.02
9	169	26	930	96	19.0	2.0	2002	0.02	0	0.06	0	0.05	0	0.44	0.01
11	105	16	761	92	25.4	2.5	1995	0.02	0	0.04	0	0.05	0	0.35	0.01
13	103	21	656	91	30.2	3.1	1990	0.02	0	0.05	0	0.04	0	0.36	0.02
15	109	22	553	88	35.7	3.8	1985	0.01	0	0.05	0	0.05	0	0.30	0.02
17	146	19	444	86	42.7	4.8	1978	0.01	0	0.05	0	0.05	0	0.22	0.03
19	199	67	298	84	55.5	7.6	1965	0	0	0.05	0	0.05	0	0.11	0.03
21	40	25	99	50	90.9	15.4	1930	0	0	0.04	0	0.04	0	0.05	0.02
23	39	29	59	43	107.5	22.9	1913	0	0	0.04	0	0.04	0	0.09	0.02
25	12	17	20	32	141.5	50.4	1879	0	0	0.04	0	0.04	0	0.05	0.02
27	6	9	9	27	169.6	103.0	1851	0	0.01	0.03	0	0.03	0	0.06	0.02
29	0	15	3	26	203.4	279.0	1817	0	0.02	0.03	0	0.04	0	0.06	0.02
31	2	9	3	21	206.2	250.7	1814	0.01	0.06	0.05	0	0.04	0	0.14	0.02
33	0	13	1	19	253.8	993.8	1767	0	0.04	0.04	0	0.04	0	0.03	0.02
35	0	8	0	14	267.3	1137.6	1753	0.01	0.51	0.04	0	0.04	0	0.20	0.02
37	0	8	0.35	12	271.5	1086.0	1749	0.01	0.68	0.04	0	0.04	0	0.26	0.03
39	0	9	0.23	9	284.8	1274.7	1736	0	0.18	0.04	0	0.04	0	0.08	0.02
41			0	0											

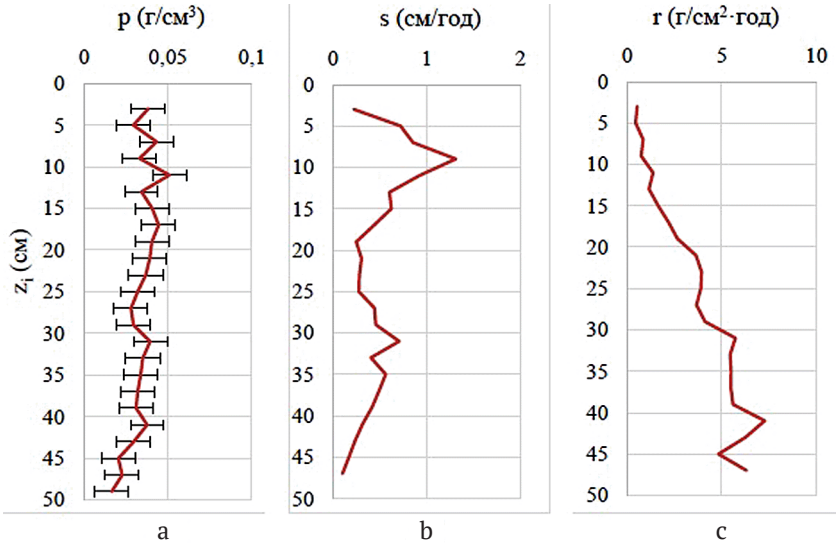


Рис. 4. Участки плотности ρ (a), скорость линейного накопления *s* (b) и скорость накопления массы *r* (c) по сравнению с глубиной z_i

Fig. 4. Plots of density ρ (a), linear accumulation rate *s* (b) and mass accumulation rate *r* (c) compared to depth z_i

вает немного лучшее согласование с реперным горизонтом по ^{137}Cs (с учётом погрешности).

Нормы накопления торфа и поток ^{210}Pb

Обе модели, CFCS и CF, совместно с методом Монте-Карло использовались для расчёта линейной скорости накопления *s* и скорости накопления массы *r* в изученной торфяной залежи (рис. 4). Значения *s* по CF варьировались от (0.09 ± 0.02) до (1.3 ± 0.05) см/год и составляли в среднем (0.48 ± 0.08) см/год. Последнее согласуется с оценкой константы *s,* равной (0.14 ± 0.01) см/год методом CFCS. Аналогичная ситуация имела место в случае скорости накопления массы *r,* которая находилась в диапазоне от (0.43 ± 0.01) до (7.2 ± 0.02) г/см^2·год. Среднее значение *r* по CF составило (3.615 ± 0.005) г/см^2·год, тогда как постоянное *r* по CFCS достигло (0.006 ± 0.001) г/см^2·год. В целом отметим нестабильную скорость накопления торфа на всей глубине профиля (рис. 4, b, c). Однако плотность торфа постоянна на всём профиле (рис. 4, a).

Линейные нормы накопления торфа хорошо согласуются с литературными данными [6]. Значения *s* показали по крайней мере один и тот же порядок величины. Показатели массового накопления не согласуются, выше мы отмечали нестабильную скорость накопления торфа.

Основываясь на датировании ^{210}Pb, был оценен воздушный поток ^{210}Pb. По моделям CF и CF с применением метода Монте-Карло поток ^{210}Pb составил (52 ± 4) Бк/м^2·год и (69.13 ± 10) Бк/м^2·год соответственно, что хорошо согласуется с литературными данными [6].

Заключение

На примере торфяного керна разреза Европейской Субарктики России, отобранного на территории Архангельской области, было выполнено датирование по неравновесному ^{210}Pb с использованием различных моделей с целью выбора наиболее подходящей, учитывающей сложное вертикальное распределение свинца. В представленной работе использовались модели датирования CA, CFCS, PF и CF с применением метода моделирования Монте-Карло.

Для проверки хронологии мы использовали независимый маркер в виде ^{137}Cs. Пики антропогенных радионуклидов в естественных отложениях коррелируют с конкретными событиями в истории радиоактивных выпадений, в частности с подписанием договора о частичном запрещении ядерных испытаний в 1963 году, обеспечивая подходящий ориентир для этого исследования.

Сопоставление ^{210}Pb с активностью ^{137}Cs на глубине 19—21 см показало, что наиболее близкий возраст к этой активности ^{137}Cs в реперной точке дают модели CFCS и CF (1965 и 1962 гг. соответственно). Среди этих двух вариантов CF с применением метода Монте-Карло был признан предпочтительным, поскольку обеспечивал с учётом погрешности немного лучшее согласование с удельной активностью ^{137}Cs.

Применяемые методы датирования оказались успешными в нашем исследовании и могут быть применены для датирования других торфяных отложений.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых МК-4298.2022.1.5.

Литература / References

1. *Бахур А. Е., Мануилова Л. И., Зуев Д. М., Овсянникова Т. М., Трухина Т. П.* Методика измерений удельной активности полония-210 (^{210}Po) и свинца-210 (^{210}Pb) в пробах почв, грунтов, донных отложений, горных пород и строительных материалов на их основе альфа-бета-радиометрическим методом с радиохимической подготовкой: Методика ФР.1.40.2013.15381. Москва: ВИМС, 2013. 17 с.

Bahur A. E., Manuilova L. I., Zuev D. M., Ovsyannikova T. M., Truhina T. P. *Metodika izmerenij udel'noj aktivnosti poloniya-210 (210Po) i svinca-210 (210Pb) v probah pochv, gruntov, donnyh otlozhenij, gornyh porod i stroitel'nyh materialov na ih osnove al'fa-beta-radiometricheskim metodom s radiohimicheskoj podgotovkoj* (Method for measuring the specific activity of polonium-210 (^{210}Po) and lead-210 (^{210}Pb) in samples of soils, soils, bottom sediments, rocks and building materials based on them by the alpha-beta radiometric method with radiochemical preparation) Metodika FR.1.40.2013.15381. Moscow: FGUP «VIMS», 2013, 17 p.

2. *Appleby P. G.* Chronostratigraphic techniques in recent sediments. Tracking Environmental Change Using Lake Sediments // Basin Analysis, Coring and Chronological Techniques. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands. Eds: W. M. Last; J. P. Smol. 2001. V. 1 P. 171—201.

3. *Appleby P. G., Oldfield F.* The assessment of ^{210}Pb data from sites with varying sediment accumulation rates // Hydrobiologia, 1983. No. 103. P. 29—35.

4. *Appleby P. G.*, *Oldfield F.* The calculation of ^{210}Pb dates assuming a constant rate of supply of unsupported ^{210}Pb to the sediment // Catena, 1978. No. 5. P. 1—8.

5. *Appleby P. G., Shotyk W., Fankhauser A.* Lead-210 age dating of three peat cores in the Jura Mountains. Switzerland // Water, Air &Soil Pollution, 1997. No. 100, P. 223—231.

6. *Cwanek A., Łokas E., Mitchell E. A. D., Mazei Y., Gaca P., Milton J. A.* Temporal variability of Pu signatures in a ^{210}Pb-dated Sphagnum peat profile from the Northern Ural, Russian Federation // Chemosphere, 2021. No. 281. P. 130962. DOI:10.1016/j.chemosphere.2021.130962

7. *Crozaz G., Picciotto E., De Breuck W.* Antarctic snow chronology with Pb^{210}. Journal of Geophysical Research, 1964. No. 69, P. 2597—2604.

8. *Fialkiewicz-Koziel B., Kolaczek P., Piotrowska N., Michczynski A., Łokas E., Wachniew P., Woszczyk M., Sensula B.* High-Resolution Age-Depth Model of a Peat Bog in Poland as an Important Basis for Paleoenvironmental Studies // Radiocarbon, 2014. No. 56(1). P. 109—125. DOI:10.2458/56.16467

9. *Goldberg E. D.* Geochronology with ^{210}Pb // Radioactive Dating. Proceedings of a Symposium. International Atomic Energy Agency. Vienna. 1963. P. 21—131.

10. *Krishnaswamy S., Lal D., Martin J. and Meybeck M.* Geochronology of lake sediments // Earth and Planetary Science Letters, 1971. No. 11. P. 407—414.

11. *McKenzie A. B., Farmer J. G., Sudgen C. L.* Isotopic evidence of the relative retention and mobility of lead and radiocesium in Scottish ombrotropic peats // Science Total Environmental, 1997. No. 203. P. 115—127. DOI:10.1016/S0048—9697(97)00139—3

12. *Pennington W., Cambray R. S., Eakins J. D., Harkness D. D.* Radionuclide dating of the recent sediments of Blelham Tarn // Freshwater Biology, 1976. No. 6. P. 317—331.

13. *Sanchez-Cabeza J. A., Ani-Ragolta I., Masque P.* Some considerations of the ^{210}Pb constant rate of supply (CRS) dating model// Limnology and Oceanography, 2000. No. 45. P. 990—995.

14. *Sanchez-Cabeza J. A., Ruiz-Fernandez A. N., Ontiveros-Cuadras J. F., Perez Bernal L. H., Olid C.* Monte Carlo uncertainty calculation of ^{210}Pb chronologies and accumulation rates of sediments and peat bogs // Quaternary Geochronology, 2014. No. 23. P. 80—93.

15. *Sanchez-Cabeza J. A., Ruiz-Fernandez A. N.*^{210}Pb sediment radiochronology: an integrated formulation and classification of dating models. Geochemica et Cosmochimica Acta, 2012 No.82. P. 183—200. DOI:10.1016/j.gca.2010.12.024

16. *Vinichuk M. M., Johanson K. J., Taylor A.*^{137}Cs in the fungal compartments of Swedish forest soils // Science of Total Environment, 2004. No.323. P. 243—251.

17. *Yakovlev E., Spirov R., Druzhinin S., Ocheretenko A., Druzhinina A., Mishchenko E., Zhukovskaya E.* Atmospheric fallout of radionuclides in peat bogs in the Western segment of the Russian arctic // Environmental Science and Pollution Research, 2021, without a number. P. 1—11. DOI: 10.1007/s11356-020-12224-7.

Received / Поступила в редакцию 29.09.2022

Краткое сообщение / Short message

УДК 549.057:004.942 DOI: 10.19110/geov.2022.11.6

Математический подход к изучению процесса синтеза муллита

А. В. Понарядов[1], В. А. Устюгов[1,2], Е. Л. Котова[1,3]

[1] Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, *avponaryadov@geo.komisc.ru*
[2] Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина, Сыктывкар, *ustyugovva@gmail.com*
[3] Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, *kotova.science@gmail.com*

Внедрение «умных» автоматизированных систем сегодня является основой в системной инженерии и управлении операциями в различных отраслях промышленности, но пока еще не получило широкого распространения в области переработки минерального сырья.

Объектом исследования является процесс межфазовых изменений каолинита (Вежаю-Ворыквинское месторождение, Княжпогостский район, Республика Коми) в ходе термической обработки в интервале температур 25–1200 °С. Для количественной оценки фазовых преобразований проводились экспертизы РФА (метод Ритвельда и программы Profex). Дифрактограммы обрабатывались с применением алгоритмов определения положения и высот пиков, реализованных на языке программирования Python.

Впервые получена упрощенная математическая модель фазовых преобразований каолинита в ходе синтеза муллита на основании РФА. Выделены основные параметры, влияющие на кинетику процесса синтеза муллита.

Ключевые слова: *каолинит, муллит, минеральные фазы, твердофазный синтез, структурные преобразования, математическая модель, композит.*

Mathematical approach to the study of the mullite synthesis process

A. V. Ponaryadov[1], V. A. Ustyugov[1,2], E. L. Kotova[1,3]

[1] Institute of Geology, FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar
[2] Pitirim Sorokin Syktyvkar State University, Syktyvkar
[3] St. Petersburg Mining University, St. Petersburg

Today the introduction of «smart» automated systems is the basis in system engineering and operations management in various industries, but not yet widespread in the field of mineral processing.

The object of the study is the process of interphase changes of kaolinite (Vezhayu-Vorykvinsky deposit, Knyazhpogost district, Komi Republic) during thermal treatment at a temperature range of 25–1200 °C. XRD examinations (Rietveld method and Profex programs) were carried out for quantitative estimation of the phase transformations. XRD patterns were processed by algorithms for determining the positions and heights of peaks implemented in the Python programming language.

We obtained a novel simplified mathematical model of kaolinite phase transformations during mullite synthesis based on XRD. The main parameters, influencing the kinetics of mullite synthesis process, have been specified.

Keywords: *kaolinite, mullite, mineral phases, solid-phase synthesis, structural transformations, mathematical model, composite.*

Введение

В настоящее время процесс переработки минерального сырья требует всеобъемлющего понимания физико-химических процессов на всех уровнях организации вещества [4]. Оптимизация внутренних характеристик отдельных агрегатов и параметров для моделирования различных процессов и для их реализации на промышленном уровне возможна при глубоком понимании процесса, установлении причинно-следственных связей преобразований вещества.

Синтез нанокомпозитов на основе минерального сырья различного генезиса является комплексной задачей для технологов, требующей оценки множества параметров, которые в рамках производства необходимо связать в единую многоуровневую систему.

Так, например, нанокомпозиты на основе муллита обладают высокой прочностью, термостабильностью, коррозионной стойкостью и другими свойствами, которые определяют перспективы их использования в промышленности, включая металлургическую, электрохимическую, автомобильную [9]. Качество получаемого композита зависит от оптимального соотношения физико-химических свойств исходного сырья и протокола синтеза [1, 7]. Муллит, получаемый из каолинита, характеризуется различным количеством примесей в зависимости от исходного материала и условий синтеза. Внедрение математического моделирования позволит проектировать получаемый продукт в ходе синтеза из различных типов сырья, что может значительно снизить затраты на технологиче-

Для цитирования: Понарядов А. В., Устюгов В. А., Котова Е. Л. Математический подход к изучению процесса синтеза муллита // Вестник геонаук. 2022. 11(335). С. 43–46. DOI: 10.19110/geov.2022.11.6

For citation: Ponaryadov A. V., Ustyugov V. A., Kotova E. L. Mathematical approach to the study of the mullite synthesis process. Vestnik of Geosciences, 2022, 11(335), pp. 43–46, doi: 10.19110/geov.2022.11.6

ские испытания и оптимизировать производственный процесс.

Основным способом синтеза муллита остается высокотемпературный обжиг каолинита [6]. Этот метод получения нанокомпозита является энергозатратным из-за высоких температур синтеза (≈ 1200 °C). Совершенствование технологии синтеза возможно при моделировании кинетики процесса образования минерала [1, 11]. Так, в работах [12, 17] процесс образования новых минеральных фаз авторы описывают с использованием энергии активации кристаллизации муллита на основании уравнений Киссинджера и Аррениуса.

Определенный интерес представляют математические модели процесса удаления структурной воды из решетки каолинита (образование промежуточной фазы — «метакаолинита») [13], построенные с применением молекулярной динамики (molecular dynamics, MD) [14] и теории функционала плотности (density functional theory, DFT) [15]. Также есть работы по вычислению кинетических параметров реакции образования муллита (скорости реакции [1]). Указанные подходы позволяют вычислить изменение физико-химических особенностей каолинита при термической обработке с использованием значительных ограничений, включая диапазон температур (например, ниже 600 °C). Представляется актуальным развитие альтернативных подходов, позволяющих описать структурные преобразования в ряду «каолинит — муллит».

Целью настоящего исследования стало создание математической модели, описывающей фазовые преобразования каолинита в ходе синтеза муллита для оптимизации регламента процесса.

Методы и подходы

Твердофазный синтез. Образцы каолинита (ВежаВорыквинское месторождение, Княжпогостский район, Республика Коми) были растерты до фракции –0.1 мм (лабораторный дисковый истиратель ЛДИ-65). Термическую обработку образцов в интервале температур 25—1200 °C проводили в трубчатой печи CarboliteGeroTF1 16/60/300 (при нормальных условиях), скорость нагрева 10 гр/мин, время выдержки 2 ч. Фазовый состав образцов определялся по дифрактограммам неориентированных образцов. Съемка проводилась на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-6000, излучение CuKα, Ni-фильтр, 30 kV, 20 mA, область сканирования 2—65° 2θ.

Методы расчета. При построении математической модели фазовых изменений каолинита при нагревании в ходе синтеза муллита использованы данные рентгенофазового анализа (РФА) [3] на основе методики [11]. Дифрактограммы обрабатывались с использованием алгоритмов определения положения и высот пиков [2, 5], реализованных на языке Python. Количественная оценка содержания фаз проводилась методом Ритвельда (программа Profex).

Результаты и их обсуждение

Для построения математической модели фазовых преобразований каолинита в муллит на основании анализа дифрактограмм исследуемых образцов и литературных данных были заданы следующие условия эксперимента:

- образец представляет собой однородную мелкодисперсную смесь исследуемых минеральных фаз;
- предпочтительная ориентация частиц порошка относительно падающего излучения отсутствует (неориентированный образец);
- рельеф поверхности порошка гладкий;
- экстинкция отсутствует;
- пики, по интенсивности которых проведены расчеты, не перекрываются с пиками других фаз (шпинелеподобная фаза, кристобалит, рутил).

На рис. 1 представлены дифрактограммы каолинита после термической обработки при температурах 400 и 1200 °C, которые содержат информацию зависимости интенсивности линий отражения рентгеновского излучения от базальных плоскостей каолинита (пик при 2θ = 24.9) и муллита (пик при 2θ = 40.85) от температуры обработки. Следует отметить, что характерные пики муллита становятся четкими в образцах, прошедших отжиг при более высоких температурах (выше 1100 °C).

Для каолинита интенсивность пиков на дифрактограммах (рис. 1) аппроксимируется линейной зависимостью при температурах ниже 450 °C и параболической при более высоких температурах (рис. 2). В ходе термического воздействия при относительно невысоких температурах (300—600 °C) удаляются межслоевые молекулы воды и образуется свободный оксид Al_2O_3. На диаграмме соответствующий участок аппроксимируется прямой (коэффициент детерминации 0.91). Параллельно происходит разупорядочивание решетки каолинита, что отражается в уширении пиков на дифрактограмме (рис. 1). При более высоких температурах (800—900 °C) полностью нарушается периодичность вдоль оси с (область диффузного рассеяния), фиксируется снижение интенсивностей линий осей *a* и *b*. Для этого температурного интервала реакции характерно образование минеральной фазы —

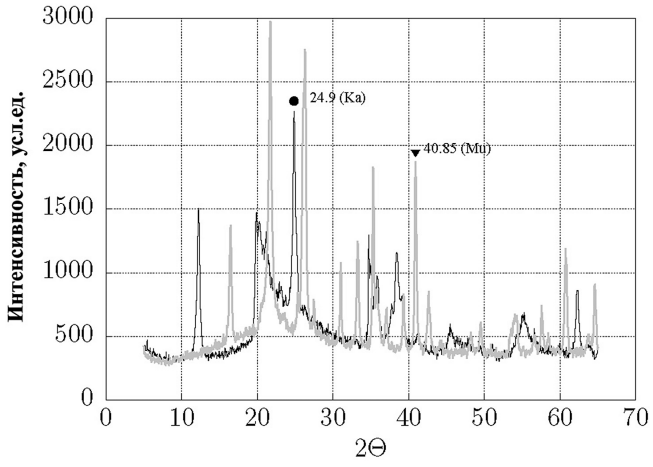


Рис. 1. Зависимость интенсивности пиков каолинита (●) и муллита (▼) в образцах каолинита после термической обработки при 400 °C (черная линия) и 1200 °C (серая линия)

Fig. 1. Dependence of peak intensity of kaolinite (▼) and mullite (●) in kaolinite samples after heat treatment at 400 °C (black line) and 1200 °C (gray line)

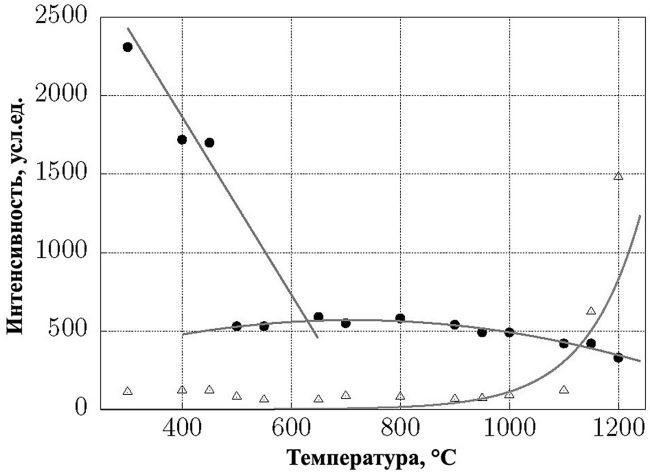


Рис. 2. Кривые результатов аппроксимации для каолинита (●) и муллита (△)

Fig. 2. Curves of approximation results for kaolinite (●) and mullite (△)

«метакаолинита», и на диаграмме соответствующий участок аппроксимируется параболой (коэффициент детерминации 0.94). Образование муллита происходит при температуре выше 1100 °С, избыточный оксид кремния кристаллизуется в кристобалит [8]. Таким образом, процесс структурной перестройки каолинита описан системой уравнений:

$$\begin{cases} H_{Ka}(t) = -5.6613t + 4129.3333, t < 450\,°C \\ H_{Ka}(t) = -0.00094t^2 + 1.3391t + 92.2458, t > 450\,°C. \end{cases} \quad (1)$$

Для муллита аппроксимация интенсивности пиков на диаграмме при различных температурах (рис. 1) представлена экспоненциальной зависимостью (коэффициент детерминации 0.87, рис. 2):

$$H_{Mu}(t) = e^{(-5.2798+0.01t)}. \quad (2)$$

Если обозначить точку пересечения кривой (2) с осью ординат через I_0, а коэффициент при t через α, тогда формулу (2) можно записать в виде:

$$H(t) = e^{(\pm I_0 \pm \alpha t)}. \quad (3)$$

Коэффициент α связан с условиями синтеза (скоростью нагревания, давлением, размером частиц, присутствием примесей и др.) и определяет кривую на диаграмме.

Из уравнения (3) следует, что при увеличении коэффициента α муллит будет образовываться при более низких температурах.

Увеличение скорости нагревания приводит к сдвигу экзотермического эффекта (формирование новой кристаллической фазы) в сторону более высоких температур. Эта зависимость широко используется для определения энергии активации (уравнение Киссинджера) [17]. Уменьшение размера частиц приводит к интенсификации диффузионных процессов в ходе реакции. На этом, в частности, основан положительный эффект применения механоактивации в различных технологических процессах [1]. Добавка примесей (привнесенных центров кристаллизации) в исходный каолинит будет способствовать структурной перестройке и образованию муллита при более низких температурах [16]. Таким образом, скорость нагревания образца, концентрация примесей, размер частиц — это параметры, которые наиболее сильно влияют на кинетику процесса синтеза муллита. Если обозначить через θ — скорость нагревания, C — концентрацию примесей, d — размер частиц, k_i — коэффициент пропорциональности, отражающий «вес» влияния рассматриваемых параметров, то:

$$\alpha = \frac{k_1 C}{k_2 \theta \cdot k_3 d}. \quad (3)$$

Формула (3) дает простую математическую модель для формирования протокола синтеза нанокомпозита.

Заключение

Получена количественная оценка фазовых преобразований с использованием экспертизы РФА (метод Ритвельда и программы Profex). Дифрактограммы обрабатывались с применением алгоритмов определения положения и высот пиков, реализованных на языке программирования Python. Впервые получена упрощенная математическая модель фазовых преобразований каолинита в ходе синтеза муллита на основании РФА. Выделены основные параметры, влияющие на кинетику процесса синтеза.

Работа выполнена в рамках проекта РНФ (21-47-00019).

Литература / References

1. Косенко Н. Ф., Филатова Н. В., Пимков Ю. В. Кинетика твердофазного синтеза муллита из активированных прекурсоров // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2016. 59. № 1. С. 36—38.

Kosenko N. F., Filatova N. V., Pimkov Yu. V. *Kinetika tverdofaznogo sinteza mullita iz aktivirovannykh prekursorov* (Kinetics of solid-phase synthesis of mullite from activated precursors). Proceedings of higher educational institutions. Chemistry and chemical technology, 2016, 59, No. 1, pp. 36—38.

2. Шлипкин П. Ю., Богданов М. Б. Метод разработки цифрового фильтра Баттерворта для анализа измерительных сигналов // Интерэкспо Гео-Сибирь. 2017. 9. №. 1. С. 54—58.

Shlipkin P. Yu., Bogdanov M. B. *Metod razrabotki tsifrovogo filtra Battervorta dlya analiza izmeritel'nykh signalov* (Method for developing a digital Butterworth filter for measuring signal analysis). Interexpo Geo-Siberia, 2017, 9, No. 1, pp. 54—58.

3. Шлыков В. Г. Рентгеновский анализ минерального состава дисперсных грунтов — М.: ГЕОС, 2006. 176 с.

Shlykov V. G. *Rentgenovskiy analiz mineral'nogo sostava dispersnykh gruntov* (X-ray analysis of the mineral composition of dispersed soils). Moscow: GEOS, 2006, 176 p.

4. Ata A. Phenomena in the froth phase of flotation—a review // International Journal of Mineral Processing. 2012. 102—103, P. 1—12. DOI:10.1016/j.minpro.2011.09.008

5. Baek S.-J., Park A., Ahn Y.-J., Choo J. Baseline correction using asymmetrically reweighted penalized least squares smoothing // Analyst. 2015. 140. P. 250—257. DOI: 10.1039/C4AN01061B

6. Bai J. Fabrication and properties of porous mullite ceramics from calcined carbona-ceous kaolin and α-Al_2O_3 // Ceram. Int. 2010. 36. No.2. P. 673—678.

7. Choo T. F.; Mohd Salleh M. A.; Kok K. Y.; Matori K. A. A Review on Synthesis of Mullite Ceramics from Industrial Wastes // Recycling. 2019. 4. 39. DOI: 10.3390/recycling4030039

8. Kotova O. B., Ustyugov V. A., Shiyong Sun, Ponaryadov A. V. Mullite production: phase transformations of kaolinite, thermodynamics of the process // Journal of Mining Institute. 2022. 254. P.129—135. DOI:10.31897/PMI.2022.43

9. Lima L. K. S., Silva K. R., Menezes R. R., Santana L. N. L., Lira H. L. Microstructural characteristics, properties, synthesis and applications of mullite: a review // Cerâmica. 2022. 68. P. 126—142. DOI: 10.1590/0366-69132022683853184

10. Mackevičius M., Ivanauskas F., Kareiva A. Mathematical approach to investigation of synthesis processes at high temperatures // Cent. Eur. J. Chem. 2012. 10(2). P. 380—385. DOI: 10.2478/s11532-011-0159-7

11. Novembre D., Gimeno D., Vecchio A. D. Improvement in the Synthesis Conditions and Studying the Physicochemical Properties of the Zeolite Li-A(BW) Obtained from a Kaolinitic Rock // Sci Rep. 2020. 10. 5715. DOI: 10.1038/s41598-020-62702-8

12. Sahnoune F., Saheb N., Khamel B., Takkouk Z. Thermal analysis of dehydroxylation of Algerian kaolinite // J Therm Anal Calorim. 2012. 107. P. 1067—1072. DOI: 10.1007/s10973-011-1622-6

13. Salvador S., Davies T. W. Modeling of combined heating and dehydroxylation of kaolinite particles during flash calcination; production of metakaolinite // Process. Adv. Mater. 1994. 9. P. 128—135.

14. Sosso G. C., Tribello G. A., Zen A., Pedevilla P., Michaelides A. Ice formation on kaolinite: Insights from molecular dynamics simulations // The Journal of chemical physics. 2016. 145. Iss. 21. 211927

15. Sun Y., Chen J., Ge W., Ling Y., Chu X., Min F. Insights into the influence mechanism of Mg^{2+} doping on hydration activity of kaolinite surface: A DFT calculation // Chemical Physics. 2022. 560. 111576. DOI: 10.1016/j.chemphys.2022.111576

16. Sung Y.-M. Kinetics analysis of mullite formation reaction at high temperatures // Acta Mater. 2000. 48. No. 9. P. 2157—2162.

17. Teklay A., Yina C., Rosendahl L., Køhler L. L. Experimental and modeling study of flash calcination of kaolinite rich clay particles in a gas suspension calciner // Applied Clay Science. 2015. 103. P. 10—19. DOI: 10.1016/j.clay.2014.11.003

Received / Поступила в редакцию 06.10.2022

Разрез Курьядор — исчезнувшее геологическое наследие Республики Коми

Kuryador section — the lost geological heritage of the Komi Republic

We present a review of studies (including author's) of the Kuryador outcrop, and a report on the destruction of this and other geological sites and objects of the Komi Republic by lateral erosion of the Vychegda river.

Обнажение Курьядор находится на правом берегу реки Вычегды, в верхнем её течении (61.685490° с. ш., 54.889002° в. д.). В 1989 году постановлением Совета министров Коми АССР № 193 это обнажение было признано геологическим памятником природы республиканского значения [3], его также называли одним из 7 чудес Республики Коми. Верхняя часть обнажения представляла собой практически отвесный обрыв, в котором можно было наблюдать столбчатые отдельности, гигантские чешуи (рис. 1) и прочие не характерные для вычегодских обрывов текстуры. В разные годы обнажение Курьядор изучалось многими группами исследователей. В конце 1960-х годов здесь работали геологи-четвертичники из Института геологии Коми НЦ АН СССР, под руководством Б. И. Гуслицера, который выделил так называемые курьядорские слои, характеризующие среднюю часть разреза. По результатам этих работ была опубликована небольшая статья о природных обстановках в бассейне верхней Вычегды в среднепоздневалдайское время [4]. В разрезе снизу вверх вскрывались: 1) 0—0.5 м — крупнозернистые косослоистые пески досредневалдайского возраста; 2) 0.5—2.9 м — серые глинистые неясно-слоистые алевриты; 3) 2.9—4.9 м — светло-серые мелкозернистые горизонтально-слоистые пески с прослями глинистого алеврита и намывного торфа; 4) 4.9—7.7 м — серый неявнослоистый глинистый алеврит с прослоями торфа внизу; 5) 7.7—15.5 м — жёлтый пористый неслоистый глинистый алеврит. Слои 2—5 по спорово-пыльцевым данным формировались в средневалдайское время. В этой работе впервые была высказана гипотеза о том, что отложения (жёлтый неслоистый пористый алеврит), вскрывающиеся в отвесном обрыве обнажения (верхние 8 м), по текстурным, структурным, минералогическим и другим признакам являются типичными лёссами [4].

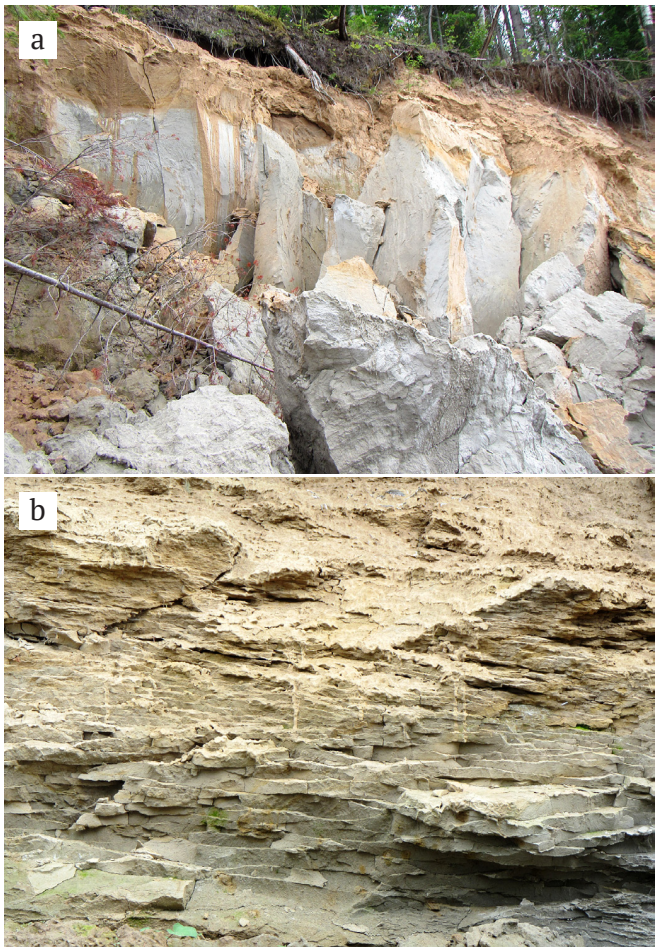


Рис. 1. Верхняя часть обнажения Курьядор: a — столбчатые отдельности, b — чешуи, при расчистке демонстрирующие линзовидную слоистость

Fig. 1. Upper part of the Kuryador outcrop: a — columnar structures, b — squames demonstrating lens-type layering in a cleaned section

Позднее детальное исследование этого разреза было выполнено Л. Н. Андреичевой [1]. Проведённый ею гранулометрический анализ верхней пачки отложений, химический анализ и петрографическое изучение шлифов показали, что отложения состоят в большой степени из «лёссовой» (0.01—0.05 мм) фракции, часть обломков имеет тусклую матовую поверхность, характерную для эоловых отложений и в шлифах хорошо видны многочисленные поры. В результате был сделан вывод, что верхние 7.8 м разреза представляют собой лёссы, сформировавшиеся в условиях холодного климата позднего валдая [1].

В дальнейшем разрез Курьядор приобрёл большую популярность среди исследователей позднего плейстоцена. Так, например, исследователи из Норвежской геологической службы интерпретировали верхнюю часть разреза Курьядор как пачку отложений подпрудного приледникового озера, формировавшегося во время максимума последнего оледенения из-за продвижения юго-восточных лопастей ледника далеко вверх по долинам рек Северная Двина и Вычегда [9]. Уровень озера мог достигать 145 м н. у. м., и через спиллвей между Северной и Южной Кельтмами осуществлялся переток воды из бассейна Северной Двины в бассейн Камы и, соответственно, в Каспийское море [8]. Тогда же были получены и первые оптико-люминесцентные даты из этого разреза (рис. 2): нижняя песчаная толща (сл. 1) показала среднеплейстоценовый возраст (249 и 203 тыс. лет), даты для слоёв 2—5 оказались в диапа-

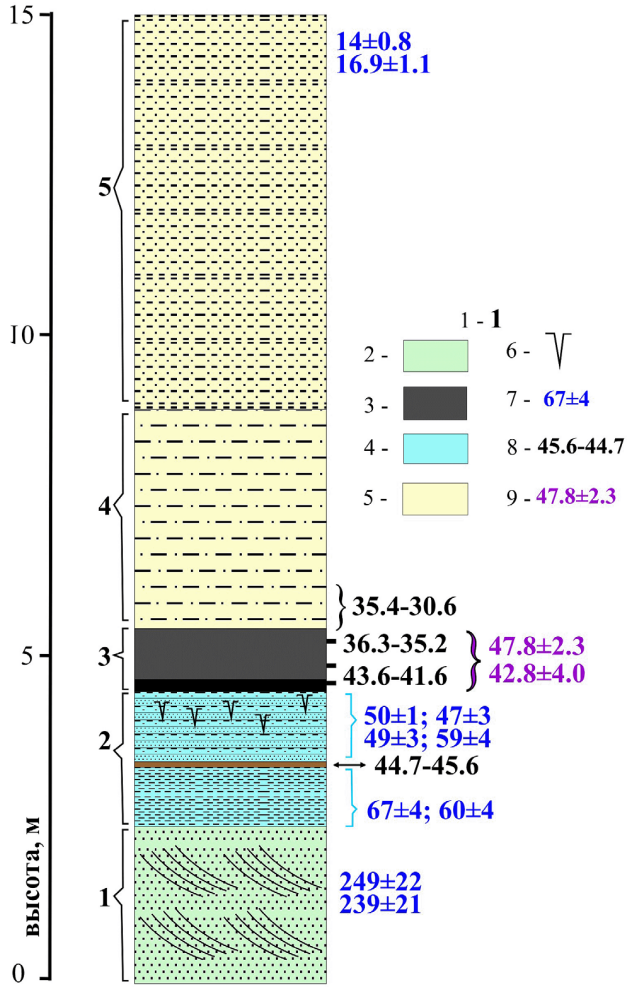


Рис. 2. Строение разреза Курьядор и результаты датирования (по Zaretskaya et al., 2020, с изменениями): 1 — номер слоя; 2 — среднеплейстоценовый аллювий; 3 — средневалдайские органогенные отложения; 4 — средневалдайский аллювий; 5 — поздневалдайские нивейно-эоловые лёссовидные отложения; 6 — псевдоморфозы по морозобойным трещинам; 7 — ОСЛ-даты (Lysså et al., 2011); 8 — калиброванные радиоуглеродные даты; 9 — ^{230}Th/U-даты (Максимов и др., 2015)

Fig. 2. Structure of the Kuryador section and dating results (after Zaretskaya et al., 2020, with modifications): 1 — layer number; 2 — Middle Pleistocene alluvium; 3 — Middle Valdai organogenic deposits; 4 — Middle Valdai alluvium; 5 — Late Valdai niveo-eolian loess-like deposits; 6 — ice wedges; 7 — OSL dates (Lysså et al., 2011); 8 — calibrated radiocarbon dates; 9 — ^{230}Th/U dates (Maksimov et al., 2015)

зоне 67—47 тыс. лет и, таким образом, подтвердился их средневалдайский возраст, а для кровли лёссового слоя были получены даты 16.9 и 14 тыс. лет [9].

Выдвигалась и альтернативная модель истории верхней Вычегды в поздневалдайское время [5, 10]. В 2010—2013 годах нами проводились палеогеографические исследования на верхней Вычегде и были детально изучены органогенные отложения из разреза Курьядор. Так, по результатам ботанического анализа было показано, что прослои торфа из нижней части слоя 5 состоят на 90 % из кустарничков и на 10 % из травянистых растений [7] и в водной среде, тем более в подпрудном приледниковом озере, формироваться никак не могли. Их радиоуглеродный возраст был определён в интервале 35—30 тыс. кал. л. н. (рис. 2). Результаты, полученные нами для верхней части обнажения Курьядор, в большой степени подтвердили выводы, сделанные ранее Б. И. Гуслицером и Л. Н. Андреичевой [1, 4], о её субаэральном происхождении. Однако исследования слоистости и микротрещин в разрезе позволили предположить, что верхние «лёссы» представляют собой нивейно-эоловые осадки, формировавшиеся в результате осаждения эоловой пыли в зимнее время на снег [2].

Тем не менее хотелось получить детальную хронологию формирования верхней толщи разреза Курьядор, так как для неё даты были получены только из кровли и из подошвы (рис. 2). Поэтому в июле 2022 года, во время проведения работ по бурению Вычегодско-Камских палеоперетоков мы осуществили маршрут на разрез Курьядор, чтобы отобрать образцы. К сожалению, от величественного вертикального 16-метрового обрыва остались всего 5 метров (рис. 3). Практически вся верхняя часть разреза оказалась уничтожена боковой эрозией Вычегды, и нам не удалось (и уже никогда не удастся) отобрать из неё образцы на оптико-люминесцентное датирование. В разрезе, изученном нами в 2022 году, верхние 1.8 м сложены жёлтым, желтовато-бурым линзовидно-слоистым алевритом с примесью рассеянной органики; верхние 1.3 м переработаны почвенными процессами и сезонным промерзанием, в нижней части встречаются линзочки тонкозернистого песка.

Следует отметить, что от боковой эрозии Вычегды пострадало не только обнажение Курьядор. В среднем течении реки, на правом её берегу, размывается её

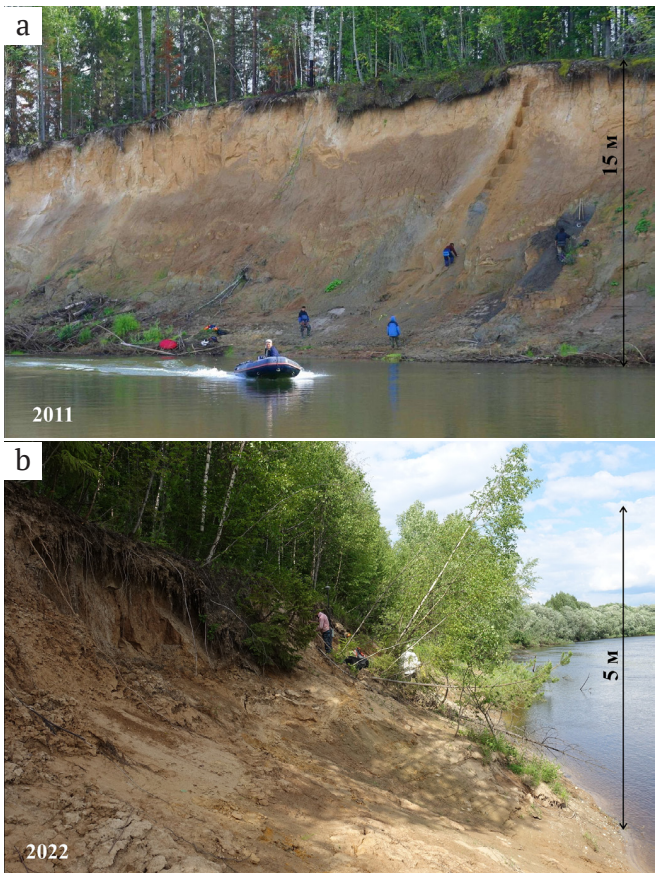


Рис. 3. Обнажение Курьядор, общий вид: a — 2011 год; b — 2022 год

Fig. 3. Kuryador outcrop, general view: a — 2011; b — 2022

первая надпойменная терраса, на поверхности которой располагалась биостанция Сыктывкарского университета. Разрез террасы, на которой располагалась биостанция, неоднократно изучался [5, 6], так как в нём запечатлена позднеледниковая история региона. Однако размыв террасы здесь идёт со скоростью 5 м/год, и биостанция в 2011 году была закрыта, так как некоторые её строения обрушивались в реку. Сейчас строения, оставшиеся на территории биостанции, законсервированы, а разрез сильно изменился (рис. 4).

В итоге история обнажения Курьядор представляется нам следующей. Во время максимума последнего оледенения и в позднеледниковье, когда в долине Вычегды были сильные ветры, на правом берегу реки в течение длительного времени формировалась положительная форма рельефа, сложенная нивейно-эоловыми осадками, вытянутая вдоль реки с севера на юг и имевшая выпуклый поперечный профиль. В верховьях Вычегды на поверхностях террас и склонов также распространены лёссовидные отложения, по-видимому того же генезиса. В голоцене поверхность формы стабилизировалась, но в результате боковой эрозии происходил её размыв. Ранее, возможно, мы наблюдали разрез её центральной части, но за последние 10 лет она была смыта, и теперь мы видим разрез её дистальной части, а через некоторое время не будет и его.

Таким образом, к 2022 году обнажение Курьядор, выделенное как геологический памятник с нехарактерным внешним видом и впоследствии детально изученным геологическим строением, из-за эрозионной деятельности р. Вычегды фактически перестало существовать. Несомненно, геологические памятники подлежат государственной охране, но в данном случае было практически невозможно противостоять силам природы и сохранить обнажение. Получается, его необходимо исключить из реестра геологических памятников Республики Коми. Но, может быть, стоит задуматься об организации памятного места (например, в Геологическом музее) с научно-популярной информацией и фотографиями: «Разрез Курьядор — исчезнувшее геологическое наследие республики Коми»?

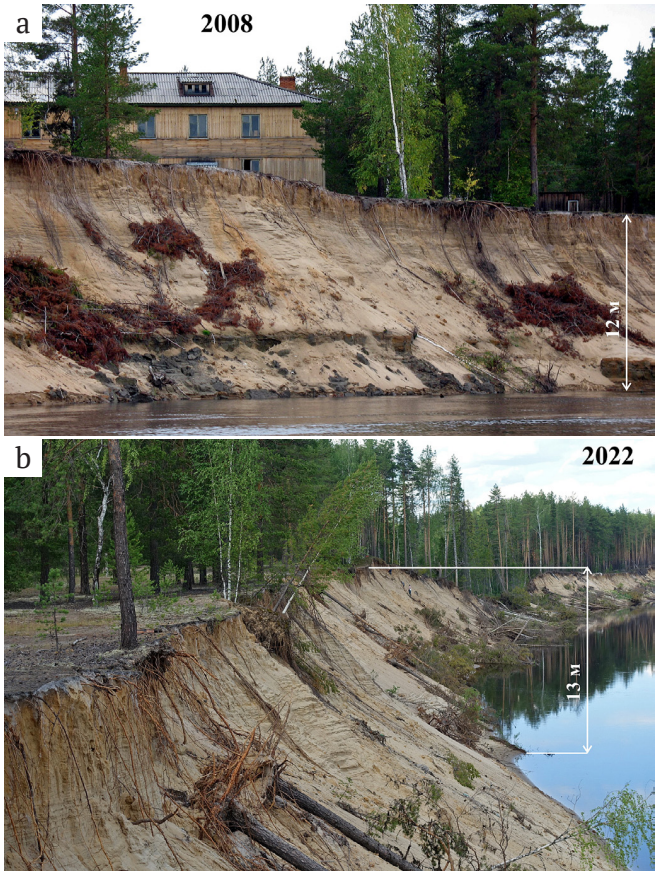


Рис. 4. Обнажение «Биостанция», общий вид: a — 2008 год, вид с реки; виден жилой корпус биостанции СыктГУ, b — 2022 год

Fig. 4. Biostation outcrop, general view. A — 2008, view from the river; the Syktyvkar University Biostation building is well seen. B — 2022

Работы проводились в рамках проекта РНФ, № 22-17-00259.

Литература

1. *Андреичева Л. Н.* Палеогеографические обстановки формирования отложений в опорном разрезе верхнего плейстоцена «Курьядор» на верхней Вычегде // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, 2009. № 10—11. С. 4—6.

2. *Астахов В. И., Свенсен Й. И.* Покровная формация финального плейстоцена на крайнем северо-востоке Европейской России // Региональная геология и металлогения. 2011. № 47. С. 12—27.

3. *Геологическое* наследие Республики Коми (Россия) / Сост. П. П. Юхтанов. Сыктывкар: Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, 2008. С. 79—81.

4. *Гуслицер Б. И., Дурягина Д. А.* Природные обстановки в бассейне верхней Вычегды в средне-поздневалдайское время // Геология и полезные ископаемые Европейского Северо-Востока СССР. Сыктывкар, 1983. С. 26—27.

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

6. *Лавров А. С., Потапенко Л. М.* Неоплейстоцен северо-востока Русской равнины. М.: Аэрогеология, 2005. 348 с.

7. *Максимов Ф. Е., Зарецкая Н. Е., Шеботинов В. В., Кузнецов В. Ю., Успенская О. Н., Григорьев В. А., Кукса К. А.* Новые возможности радиоизотопного датирования погребенных органогенных отложений (на примере разреза Курьядор, долина верхней Вычегды) // Доклады Академии наук, серия геология. 2015. Т. 462. № 6. С. 681—685. DOI: 10.7868/S0869565215180176

8. *Larsen E., Kjær K. H., Demidov I. N., Funder S., Grøsfjeld K., Houmark-Nielsen M., Jensen M., Linge H. & Lysa˚ A.* Late Pleistocene glacial and lake history of northwestern Russia // Boreas. 2006, 35, 394—424

9. *Lysså A., Jensen M., Larsen E., Fredin O., Demidov I.* Ice-distal landscape and sediment signatures evidencing damming and drainage of large proglacial lakes, NW Russia // Boreas. 2011. Vol. 40. № 3, P. 481—497.

10. *Zaretskaya N. E., Panin A. V., Molod'kov A. N., Simakova A. N., Trofimova S. S., Baranov D. V.* Pleistocene stratigraphy of the Vychegda River basin, European north-east // Quaternary International, 2020, v. 546, p. 185—195. https://doi.org/10.1016/j.quaint.2019.09.020

К. г.- м. н. Н. Е. Зарецкая, Д. В. Баранов, Н. Н. Луговой, чл.-корр. РАН А. В. Панин
Институт географии РАН, Москва, zaretsk@igras. ru

Российско-китайский онлайн-семинар

В конференц-зале ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН 10 ноября 2022 г. прошел российско-китайский онлайн-семинар RSF-NSFC-2022 в рамках российско-китайского проекта РНФ № 21-47-00019 «Межфазные взаимодействия и механизмы формирования нанофаз природного аморфного углерода и минералов алюмосиликатов и их использование для создания природоподобных нанокомпозитов».

Russian-Chinese online workshop

On November 10, 2022, the Russian-Chinese online workshop RSF-NSFC2022 was held in the conference hall of the Institute of geology FRC Komi SC UB RAS within the Russian-Chinese RSF project No. 21-47-00019 “Interphase interactions and mechanisms for the formation of nanophases of natural amorphous carbon and minerals aluminosilicates and their use for creating nature-like nanocomposites”.



Доклад академика А. М. Асхабова / Report by Academician A. M. Askhabov



Момент обсуждения / Moment of discussion

Модераторы семинара — профессор Евгений Голубев и профессор Шийонг Сан. В семинаре приняли участие более 40 человек, включая студентов. Программа включала 9 докладов, обсуждение научных результатов, полученных в ходе реализации российско-китайского проекта РНФ-НСФК по итогам второго года, обсуждение российско-китайского международного обмена и сотрудничества в области прикладной минералогии.

С докладами выступили: академик А. М. Асхабов, ведущие ученые, преподаватели, научные сотрудники, аспиранты, молодые ученые Института геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкарского государственного университета, Санкт-Петербургского горного университета (Россия), Юго-Западного университета науки и технологий Мяньяна и Мяньянского педагогического университета (Китай).

Д. г.-м. н. Е. А. Голубев, д. г.-м. н. О. Б. Котова

Workshop moderators — Prof. Yevgeny Golubev and Prof. Shiyong Sun. More than 40 people, including students, took part in the seminar. The program included 9 reports, a discussion of scientific results after the second year of the Russian-Chinese RSF-NSFC project, a discussion of Russian-Chinese international exchange and cooperation in the field of Applied Mineralogy.

Presentations were made by: Academician A. M. Askhabov, leading scientists, teachers, researchers, postgraduate students, young researchers at the Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar State University, St. Petersburg Mining University (Russia), Mianyang Southwestern University of Science and Technology and Mianyang Normal University (China).

D. Sc. (g.-m.) Ye. A. Golubev, D. Sc. (g.-m.) O. B. Kotova

XXXI научная конференция молодых ученых «Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента»

The 31st scientific conference of young researchers «Structure, substance, history of the lithosphere of the Timan-Northern Ural segment»

The 31st scientific conference of young researchers "Structure, substance, history of the lithosphere of the Timan-Northern Ural segment", supported by the Syktyvkar Branch of the Russian Mineralogical Society, was held at the Institute of Geology named after Academician N. P. Yushkin, Komi SC UB RAS, on November 22–24, 2022. In welcoming speeches, Academician of RAS A. M. Askhabov and Director of the Institute of geology Cand.Sc. I. N. Burtsev noted that the conference was a traditional annual event with long-term customs and permanent participants and listeners. More than 50 scientists, postgraduate students and students of research and educational organizations from Syktyvkar, Sosnogorsk, Kaliningrad, Yekaterinburg, Perm and Baku (Azerbaijan) took part in the current event. Officers of the Ministry of Natural Resources and Environmental Protection of the Komi Republic also participated in the conference. Presented reports – 20 oral and 16 poster – aroused great interest and discussion of the conference participants.



22—24 ноября 2022 года в Институте геологии им. академика Н. П. Юшкина Коми НЦ УрО РАН при поддержке Сыктывкарского отделения Российского минералогического общества работала XXXI научная конференция молодых ученых «Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента». В приветственном слове академик РАН А. М. Асхабов и директор Института геологии к. г.-м. н. И. Н. Бурцев отметили, что это мероприятие является традиционным ежегодным событием, имеет свои многолетние обычаи и постоянных участников и слушателей. В нынешнее событие были вовлечены более 50 ученых, аспирантов и студентов научно-исследовательских и учебных организаций из Сыктывкара, Сосногорска, Калининграда, Екатеринбурга, Перми и Баку (Азербайджан). В работе конференции приняли участие и сотрудники Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Коми. Представленные доклады — 20 устных и 16 стендовых — вызвали большой интерес и дискуссии среди участников конференции.

В программу были включены пленарные лекции широкой тематики. Д. г.-м. н. А. И. Антошкина (Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар) рассказала аудитории о бактериальном литогенезе как важном этапе осадочного породообразования. К. б. н И. С. Шумов (Вятский палеонтологический музей, Киров) познакомил участников с типовыми местонахождениями зоны Deltavjatia Vjatkensis, новыми местонахождениями титанозухид Titanosuchida в средней перми Кировской области; всем желающим была предоставлена возможность осмотреть и изучить образцы отпечатков листьев голосеменного растения Pursongia из верхнепермского местонахождения Б. Кувербба Тоншаевского района Нижегородской области, слепки тероцефала Nochnitsa и горгонопса Gorinichus из Котельничского местонахождения. В своем пленарном докладе д. г. н. Д. А. Каверин (Институт биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар) осветил особенности меняющихся температурных режимов почв и подстилающих пород Субарктики Европейского Северо-Востока в условиях таяния многолетней мерзлоты.

В сообщениях молодых ученых был представлен большой диапазон тем по следующим направлениям: региональной геологии и минералогии, геологии месторождений полезных ископаемых, освоению минерально-сырьевых ресурсов и гидрогеологии. Лучшие доклады — Н. Н. Воробьева, А. А. Зубова и В. А. Иса-



Пленарный доклад А. И. Антошкиной «Бактериальный литогенез — важный этап осадочного породообразования»

Plenary report «Bacterial lithogenesis — important stage of sedimentary rock formation» by A. I. Antoshkina



Вопрос А. А. Зубову задаёт Т. Г. Шумилова (доклад «Сравнительная характеристика геохимии трёх типов расплавных импактитов карской астроблемы: предварительные данные»)

T. G. Shumilova asks A. A. Zubov (report «Comparative characteristics of geochemistry of three types of melt impactites of the Kara astroblemes: preliminary data»)



Доклад А. М. Шмаковой «Петрографические особенности метагаббро-долеритов уч. Маленький (Пай-Хой)»

«Petrographic features of metagabbro-dolerites at the Malenky site (Pay-Khoy)» by A. M. Shmakova



Памятный подарок Ю. А. Липатникову вручает директор Института геологии И. Н. Бурцев

A memorable gift to Yu. A. Lipatnikov is presented by the Director of the Institute of geology I. N. Burtsev

кова — были отмечены дипломами и памятными подарками.

Большой интерес вызвало сообщение Ю. А. Липатникова и П. А. Безносова о находке сочлененного скелета плезиозавра в нижнем течении р. Айювы в районе Сосногорска (Республика Коми) летом 2022 г. Ценность находки в том, что на данный момент она является самым полным скелетом плезиозавра, когда-либо найденным на территории Республики Коми и в целом на севере Европейской России. Значимость заключается и в геологическом возрасте: в настоящее время многочисленные скелеты плезиозавров известны только из самого верхнего, келловейского, яруса среднего отдела юрской системы, а найденный образец принадлежит более древнему ярусу средней юры. Такие находки во всем мире чрезвычайно редки, малоинформативны либо еще не описаны.

Завершающим явилось выездное заседание, на котором продолжилось обсуждение изучаемых молодыми исследователями проблем геологической науки.

Председатель оргкомитета
к. г.- м. н. А. Н. Вихоть



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

Компьютерная верстка
А. Ю. Перетягина

Свид. о рег. средства массовой информации ПИ № ФС77-75435 от 19.04.2019, выданное Роскомнадзором. Отпечатано: 29.12.2022. Формат бумаги 60 × 84 1/8. Печать RISO. Усл. п. л. 6,5. Тираж 140. Заказ 1197. 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. Антошкиной, К. Попвасева, И. Астаховой, А. Журавлева, Н. Воробьева