

Вестник геонаук

Vestnik of Geosciences

Февраль
February
2022,
№ 2 (326)

Главный редактор
А. М. Асхабов

Редакционный совет
А. И. Антошкина, Сыктывкар, Россия
М. А. Т. М. Брокманс, Тронхейм, Норвегия
И. Н. Бурцев, Сыктывкар, Россия
Д. А. Бушнев, Сыктывкар, Россия
Ю. Л. Войтеховский, Санкт-Петербург, Россия
А. Д. Гвишиани, Москва, Россия
И. В. Козырева, Сыктывкар, Россия
М. Комак, Любляна, Словения
О. Б. Котова , Сыктывкар, Россия
С. В. Кривовичев, Санкт-Петербург, Россия
С. К. Кузнецов, Сыктывкар, Россия
М. Мартинс, Ору-Прету, Бразилия
Т. П. Майорова, Сыктывкар, Россия
Ж. К. Мелгарехо, Барселона, Испания
Ф. Мон, Пекин, Китай
П. Мянник, Таллин, Эстония
А. М. Пыстин, Сыктывкар, Россия
К. М. Соджа, Гамильтон, Нью-Йорк, США
О. В. Удоратина, Сыктывкар, Россия
М. А. Федонкин, Москва, Россия

Редакционная коллегия
А. И. Антошкина, Т. М. Безносова (ответственный секретарь), *И. Н. Бурцев, Д. А. Бушнев, И. В. Козырева, О. Б. Котова* (заместитель главного редактора), *С. К. Кузнецов, Т. П. Майорова, А. М. Пыстин, О. В. Удоратина*

Технический редактор
Г. Н. Каблис

Заведующий редакцией
Т. А. Некучаева

Chief Editor
A. M. Askhabov

Editorial Board
Anna I. Antoshkina, Syktyvkar, Russia
Maarten A.T.M. Broekmans, Trondheim, Norway
Igor N. Burtsev, Syktyvkar, Russia
Dmitry A. Bushnev, Syktyvkar, Russia
Yury L. Voytekhovsky, Saint Petersburg, Russia
Alexey D. Gvishiani, Moscow, Russia
Irina V. Kozyreva, Syktyvkar, Russia
Marko Komac, Ljubljana, Slovenia
Olga B. Kotova, Syktyvkar, Russia
Sergey V. Krivovichev, Saint Petersburg, Russia
Sergey K. Kuznetsov, Syktyvkar, Russia
Maximiliano de Souza Martins, Ouro Preto, Brazil
Tatyana P. Mayorova, Syktyvkar, Russia
Joan Carles Melgarejo, Barcelona, Spain
Fancong Meng, Beijing, China
Peep Männik, Tallinn, Estonia
Alexander M. Pystin, Syktyvkar, Russia
Constance M. Soja, Hamilton, NY, USA
Oksana V. Udoratina, Syktyvkar, Russia
Mikhail A. Fedonkin, Moscow, Russia

Editorial team
A. I. Antoshkina, T. M. Beznosova (Executive Secretary), *I. N. Burtsev, D. A. Bushnev, I. V. Kozyreva, O. B. Kotova* (Deputy Chief Editor), *S. K. Kuznetsov, T. P. Mayorova, A. M. Pystin, O. V. Udoratina*

Technical Editor
G. N. Kablis

Managing Editor
T. A. Nekuchaeva

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

Выходит ежемесячно. Основан в 1995 году академиком Н. П. Юшкиным.
Предыдущее название:
Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН

Пятилетний импакт-фактор РИНЦ журнала (2020) – **0,532**

SCIENTIFIC JOURNAL

Monthly issued. Founded in 1995 by Academician N. P. Yushkin.
Former title:
Vestnik of Institute of Geology of Komi SC UB RAS

Five-year RSCI impact factor (2020) — **0.532**

geo.komisc.ru/vestnik

Содержание

Content

Научные статьи

Scientific articles

Геохимия органического вещества аноксических бассейнов
Д. А. Бушнев 3

Сейсмические исследования тектонического нарушения в зоне сочленения Кандалакшско-Двинского рифта с Архангельским выступом
И. М. Басакина, Г. Н. Антоновская, Е. М. Игнатчик.....12

Минералого-геохимические свойства углей Мугунского месторождения (Иркутский угольный бассейн)
Н. Р. Джумаян, В. И. Силаев, Е. А. Васильев, А. Ф. Хазов, И. В. Смолева, Б. А. Макеев.....19

Минералы группы атакамита из рудопроявлений на дне Атлантического океана
И. Г. Добрецова, М. А. Яговкина 37

Из опыта преподавания.
X. Правильные, полуправильные и неправильные разбиения плоскости
Ю. Л. Войтеховский.....46

Anoxic basins organic matter geochemistry
D. A. Bushnev.....3

Seismic investigation of the structural seismic anomaly zone of tectonic dislocation in the Kandalaksha-Dvina rift and Arkhangelsk horst suture zone
I. M. Basakina, G. N. Antonovskaya, E. M. Ignatchik.....12

Mineralogical and geochemical properties of coals of the Mugun deposit (Irkutsk coal basin)
N. R. Dzhumayan, V. I. Silaev, E. A. Vasiliev, A. F. Khazov, I. V. Smoleva, B. A. Makeev 19

Minerals of the atacamite group from ores at the bottom of the Atlantic ocean
I. G. Dobretsova, M. A. Yagovkina 37

From teaching experience.
X. Regular, semi-regular and irregular plane partitions
Yu. L. Voytekhovsky.....46

Правила оформления статей

Vestnik article Formatting

geo.komisc.ru/vestnik/authors

УДК 550.4 DOI: 10.19110/geov.2022.2.1

Геохимия органического вещества аноксических бассейнов

Д. А. Бушнев
Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
boushnev@geo.komisc.ru

Рассмотрены особенности влияния палеоаноксических событий на накопление органического вещества в углеродистых морских отложениях. Производные арилкаротиноидов, обнаруженные в составе битумоидов верхнеюрских горючих сланцев Русской плиты, доманиковых отложений Печорского бассейна, других толщ, свидетельствуют об аноксии фотического слоя вод палебассейнов. Растворенный сероводород вступает во взаимодействие с липидами и углеводами исходного органического вещества, формируя широкий спектр растворимых и высокомолекулярных сернистых соединений. Анализ состава продуктов пиролиза сернистого керогена юрских горючих сланцев свидетельствует о значительной доле осерненных сахаров в его структуре, а также о формировании полисеросвязанных *н*-алкильных фрагментов. Структура керогена доманиковых отложений насыщена серосвязанными липидными фрагментами.

Ключевые слова: *аноксия, диагенез, природная вулканизация, биомаркеры, кероген.*

Anoxic basins organic matter geochemistry

D. A. Bushnev
Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar

The paleo-anoxic events influence on the accumulation of organic matter in carbonaceous marine sediments is considered. Aryl carotenoids derivatives found in bitumoids of the Upper Jurassic oil shales of the Russian Plate, Domanik deposits of the Pechora Basin, and other sequences indicate the photic zone anoxia of paleobasin waters. Dissolved hydrogen sulfide interacts with lipids and carbohydrates of the original organic matter and forms a wide range of soluble and high-molecular sulfur compounds. The analysis of the pyrolysis products composition of Jurassic oil shale sulfur-rich kerogen indicates a significant proportion of sulfur bound sugars in structure, as well as the formation of polysulfur bound *n*-alkyl fragments. The Domanik deposits kerogen structure is rich in sulfur bound *n*-alkyl fragments, producing a lot of *n*-alkylthiophenes and benzothiophenes under pyrolysis.

Keywords: *anoxia, diagenesis, natural vulcanization, biomarkers, kerogen.*

Органическая геохимия как отрасль знания зародилась в 30-х годах XX века с открытия А. Трэйбсом порфиринов в нефти. Эти соединения стали первыми известными биомаркерами, то есть веществами, маркирующими вклад отмерших живых организмов в состав ископаемых осадков. Бурное развитие аналитической техники в последующие десятилетия, прогресс в исследованиях в области биохимии и органической химии, а значит и в химии ископаемого органического вещества (ОВ) и нефтей, привели к вовлечению в спектр исследований большого числа других биомаркеров, прежде всего углеводородов нормального, изопреноидного и полициклического строения [10, 11]. Их применение ныне вполне рутинно при региональных и поисковых работах на нефть и газ. Биомаркеры дают генетическую информацию о составе исходного ОВ и важные сведения для реконструкции его термической истории в породах.

Существующие в настоящее время аноксические бассейны классифицированы в работе [17]. В современном мировом океане обстановки, когда сероводород присутствует в наддонных водах, встречаются нечасто, а основных причин возникновения аноксии две. Это высокая первичная биопродуктивность, характерная для зон, например, апвеллинга, и стратификация водной толщи. Затруднения вертикального перемешивания вод могут вызываться либо термоклином, либо галоклином. Самым известным примером аноксического бассейна является Черное море, или, с греческого, Понт Эвксинский, поэтому аноксические обстановки иногда называют эвксинными. Сам сероводород образуется за счёт окисления ОВ под действием бактерий сульфатредуктов.

Палеоаноксические события и их диагностика

Проблема, широко обсуждавшаяся геохимиками и другими специалистами по осадочным породам, — это вопрос диагностики палеоаноксических событий. Исследования современных обстановок аноксидных бассейнов показали, что в определённых условиях в водах этих бассейнов начинают развиваться зелёные серные бактерии — преимущественно семейства *Chlorobiaceae* [16]. Основа их биохимии — это процесс фотосинтеза с использованием в качестве донора водорода не воды, а сероводорода (рис. 1).

Обычные глубины обитания *Chlorobiaceae* 80—120 м, при условии, что на этих глубинах есть сероводород и минимальное, но достаточное количество света. Понятно, что освещённость на такой глубине очень низка, поэтому в улавливании света принимают уча-

Для цитирования: Бушнев Д. А. Геохимия органического вещества аноксических бассейнов // Вестник геонаук. 2022. 2(326). С. 3—11. DOI: 10.19110/geov.2022.2.1.

For citation: Bushnev D. A. Anoxic basins organic matter geochemistry. Vestnik of Geosciences, 2022, 2(326), pp. 3—11, doi: 10.19110/geov.2022.2.1.

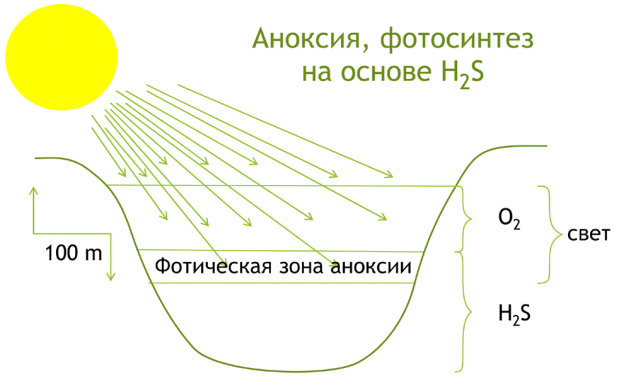


Рис. 1. Глубинное положение фотической зоны аноксии и основные реакции фиксации углерода за счёт фотосинтеза в кислородной и аноксидной зонах

Fig. 1. The depth of the anoxia photic zone and main reactions of carbon fixation due to photosynthesis in the oxygen-rich and anoxic zones

стие специальные полинепредельные арилкаротиноиды. К ним относятся изорениератен, палеорениератен, рениерпурпурин и др. [20, 21]. Эти вещества попадают в осадок вместе с другим органическим веществом и минеральными составляющими. И самое главное для нас, продукты их диагенеза и термического преобразования становятся биомаркерами обстановок аноксии фотического слоя вод. Их концентрации в ископаемом ОВ могут быть очень велики. Например, в битумоиде доманиковых отложений Волго-Урала содержание производных свидетелей аноксии достигает 6—8 % [12].

Исследования геохимии органического вещества верхнеюрских горючих сланцев и раннемеловых битуминозных сланцев Русской плиты, доманиковых отложений Печорского бассейна показали, что в битумоиде, выделенном из образцов пород данных объектов, присутствует широкий спектр углеводородов — производных арилкаротиноидов (рис. 2).

Ещё одной важной характеристикой, существенной для диагностики палеоаноксии фотического слоя, производных арилкаротиноидов из бактерий семейства *Chlorobiaceae*, является утяжеленный изотопный состав углерода, его обогащение изотопом ^{13}C, что связано с особенностями протекания их фотосинтеза [22]. Впервые результаты исследования состава производных арилкаротиноидов, а также изотопного состава их углерода в битумоидах доманиковых отложений были представлены совсем недавно (табл. 1).

Полученные результаты позволили *однозначно* зафиксировать факт аноксического события фотического слоя в стратотипических разрезах доманика и представить для дискуссии палеогидрологическую модель доманикового бассейна (рис. 3), являющуюся одной из вполне типичных для известных к настоящему времени обстановок формирования устойчивого сероводородного заражения наддонных вод [17] и не противоречащей существующим представлениям о палеогеографических особенностях бассейна.

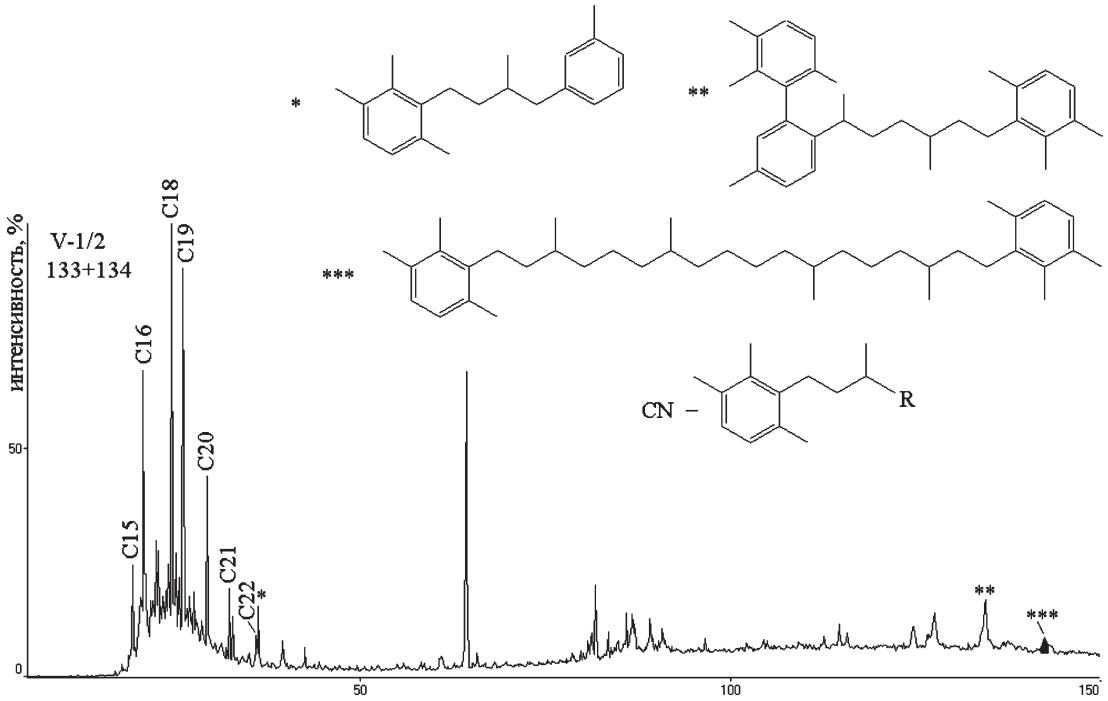
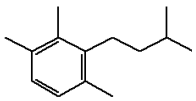
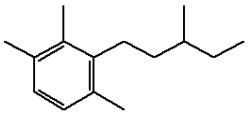
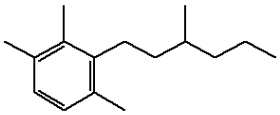
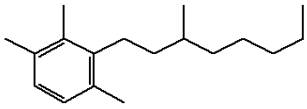
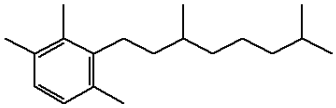
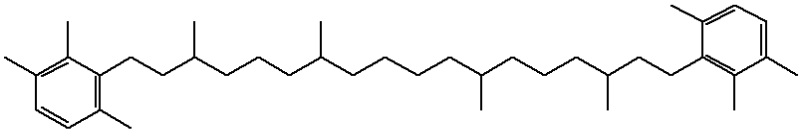
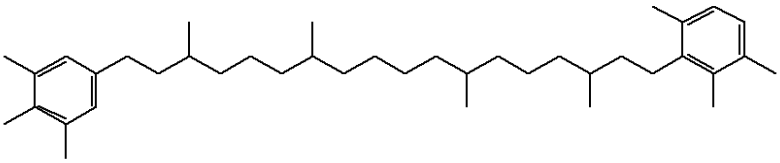


Рис. 2. Масс-фрагментограмма, построенная по сумме ионов 133+134, характерных для производных изорениератена ароматических фракций битумоида породы верхнеюрского возраста — обнажение Важью, Сысольский сланценосный район; CN — число атомов углерода в моноароматических производных; * — диароматическое производное состава C_{21}; ** — триароматическое производное изорениератена состава C_{40};*** — изорениератан

Fig. 2. 133+134 ions mass-fragmentogram of characteristic of isorenieratene derivatives of aromatic fractions of bitumoid from Upper Jurassic rocks — the Vazhyu outcrop, Sysola shale-bearing region; CN — number of carbon atoms in monoaromatic derivatives; * — diaromatic derivative of the C_{21} composition; ** — triaromatic derivative of isorenieratene C_{40} composition; *** — isorenieratan

Таблица 1. Изотопный состав углерода производных арилкаротиноидов битумоида пород доманика из разрезов по р. Чуть, $\delta^{13}C$, ‰ [6]

Table 1. Carbon isotope composition of arylcarotenoids derivatives of bitumen from Domanik rocks from sections along the Chut River, $\delta^{13}C$, ‰ [6]

Структура / Structure	Чуть 3-14-2 Chut 3-14-2	Чуть 2-34 Chut 2-34
	–16.7	–17.7
	–17.3	–16.0
	–15.7	–15.6
	–17.8	–22.0
	–17.6	–15.6
	–14.1	–13.6
	–15.8	–13.6

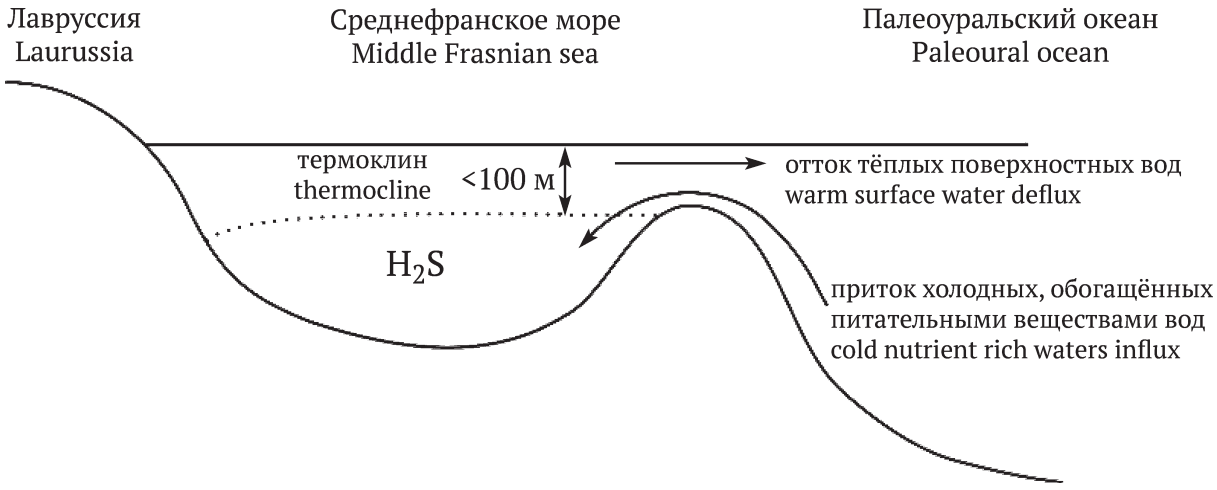


Рис. 3. Возможная для доманика Тимано-Печорского бассейна схема циркуляции вод палеобассейна [6]

Fig. 3. A possible paleobasin waters circulation scheme for the Domanik of the Timan-Pechora basin [6]

Реакции сероводорода с органическим веществом молодых осадков

В классическом труде Б. Тиссо и Д. Вельте «Образование и распространение нефти», увидевшем свет в 1978 году, рассматривалось несколько основных механизмов накопления органического вещества — это прямое наследование наиболее устойчивых структур липидной природы и реакции деградации-реконденсации для более химически лабильных компонентов [13]. Факт присутствия в осадках органически связанной серы был известен, но её состав и химические особенности ещё совсем недавно вообще не были исследованы [9].

Аноксические обстановки предполагают наличие свободного сероводорода и полисульфидов в поровых водах молодого осадка и наддонных водах. Взаимодействие биохимических компонентов исходного органического вещества и сероводорода, а также других форм серы в низших степенях окисления — это именно тот механизм, который приводит к формированию *органической серы*. В настоящее время четко, в том числе и путём лабораторного моделирования, установлено, что в реакции с сульфидом водорода и полисульфидами вступают липиды, имеющие карбонильные группы и кратные связи (рис. 4). Механизм получил название «природная вулканизация» по аналогии с вулканизацией каучука при получении резины. Открытие этого механизма связано с трудами сотрудников NIOZ (Нидерланды) [14, 15, 19].

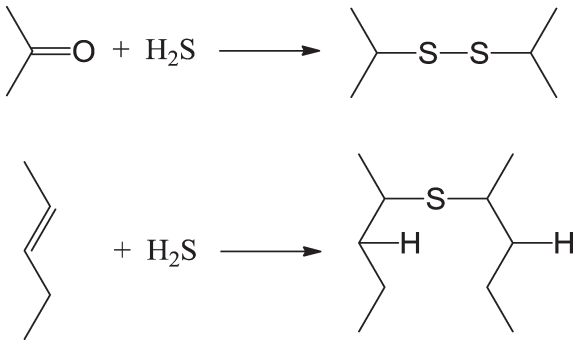


Рис. 4. Взаимодействие сероводорода с карбонильной группой и кратной связью. В каждом случае могут формироваться сульфидные, дисульфидные и полисульфидные мостики. Возможно внутримолекулярное и межмолекулярное связывание липидных фрагментов с атомами серы

Fig. 4. Interaction of hydrogen sulfide with a carbonyl and unsaturated group. In each case, sulfide, disulfide and polysulfide bridges can be formed. Intramolecular and intermolecular binding of lipid fragments with sulfur atoms is possible

Несколько позже было установлено, что углеводы, то есть моно-, олиго- и полисахариды подвергаются так называемому раннедиагенетическому осернению (рис. 5, [23, 24]). Это открытие принципиально повлияло на существующий комплекс представлений о механизмах формирования состава ископаемого ОВ, так как до этого времени полагали, что роль углеводов в ископаемом ОВ не очень велика, а их возможное сохранение в осадке связано исключительно с реакциями деградации/реконденсации.

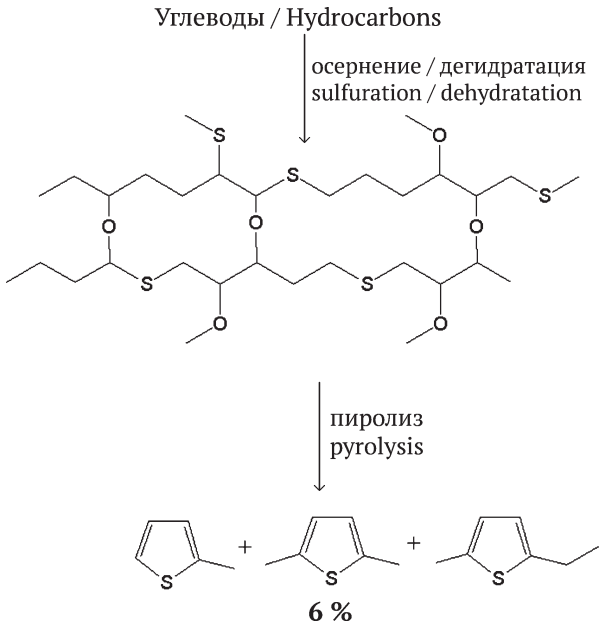


Рис. 5. Структура фрагмента высокосернистого керогена, образованного сульфидированными остатками сахаров (?) и его трансформация при пиролизе [23]

Fig. 5. Structural fragment of sulfur rich kerogen formed by sulfided sugar residues, and its transformation under pyrolysis [23]

Очень важно, что осернение ОВ — это химический механизм его консервации в осадке и тем самым повышения насыщенности осадка и осадочной породы органическим веществом. Аноксия наддонных вод способствует захоронению первичного ОВ осадка за счёт отсутствия кислорода, а значит и эффективного окисления аэробной флорой, но и непосредственно за счёт появления химически устойчивых серополимерлипидных и серополимеруглеводных фрагментов. Можно показать, что наряду со свободными углеводородами в составе ископаемого ОВ содержатся и углеводороды-биомаркеры, химически связанные в виде разнообразных сернистых производных; обычно их много в обогащенном серой битумоиде, керогене, некоторых нефтях. Применение специальных методов исследования позволяет раскрыть состав «невидимых» углеводородных структур, связанных в сернистые производные. В работах, выполненных в Институте геологии, в качестве агента для обессеривания применяется скелетный никель — Ni-Ренея. С помощью этого реактива были изучены серосвязанные углеводородные структуры юрских горючих сланцев Русской плиты, майкопских сланцев Азербайджана, меловых сланцев Русской плиты [2, 4, 5].

На рисунках 6 и 7 видно, что изучение продуктов обессеривания даёт уникальную возможность проникнуть в структуру ископаемого ОВ; узнать, в каком виде молекулы попадают в осадок и правдиво ли наше представление о них как о биомаркерах. Примеры с фитаном, изорениератаном и пентакисгомогопаном являются прекрасными тому подтверждениями. Например, родоначальник большинства углеводоро-

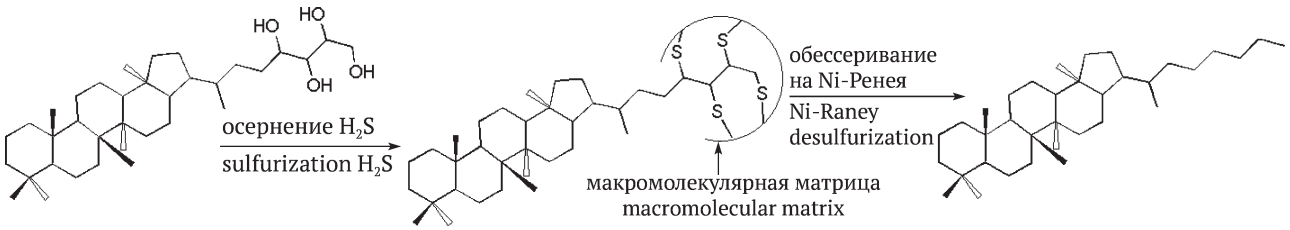


Рис. 6. Схема превращения исходного бактериогопанотетрола в продукт природного осернения и последующего обессеривания на Ni-Ренея в лабораторных условиях [8]

Fig. 6. Scheme of the transformation of the original bacteriohopanotetrol into a product of natural sulfurization and subsequent Ni-Raney desulfurization in laboratory conditions [8]

дов с углеродным скелетом гопана — это бактериогопанотетрол — липид клеточной стенки бактерий. Он содержит 35 атомов углерода, а во всех нефтях и битумоидах пород есть его производные состава C_{27}—C_{35}. При обессеривании полярных фракций сернистых битумоидов преимущественно выделяется пентакисгомогопан, а он содержит именно 35 атомов углерода, то есть непосредственно происходит от первоначальной структуры.

Среди ациклических изопренанов наиболее распространены пристан и фитан — углеводороды состава C_{19} и C_{20}. Происхождение данных веществ практически однозначно связано с таким предшественником, как фитол — боковая цепь хлорофилла. Их отношение, то есть величина пристан/фитан (Pr/Ph) является признанной «меркой» окислительно-восстановительных условий раннего диагенеза. Образование пристана происходит преимущественно в окислительных обста-

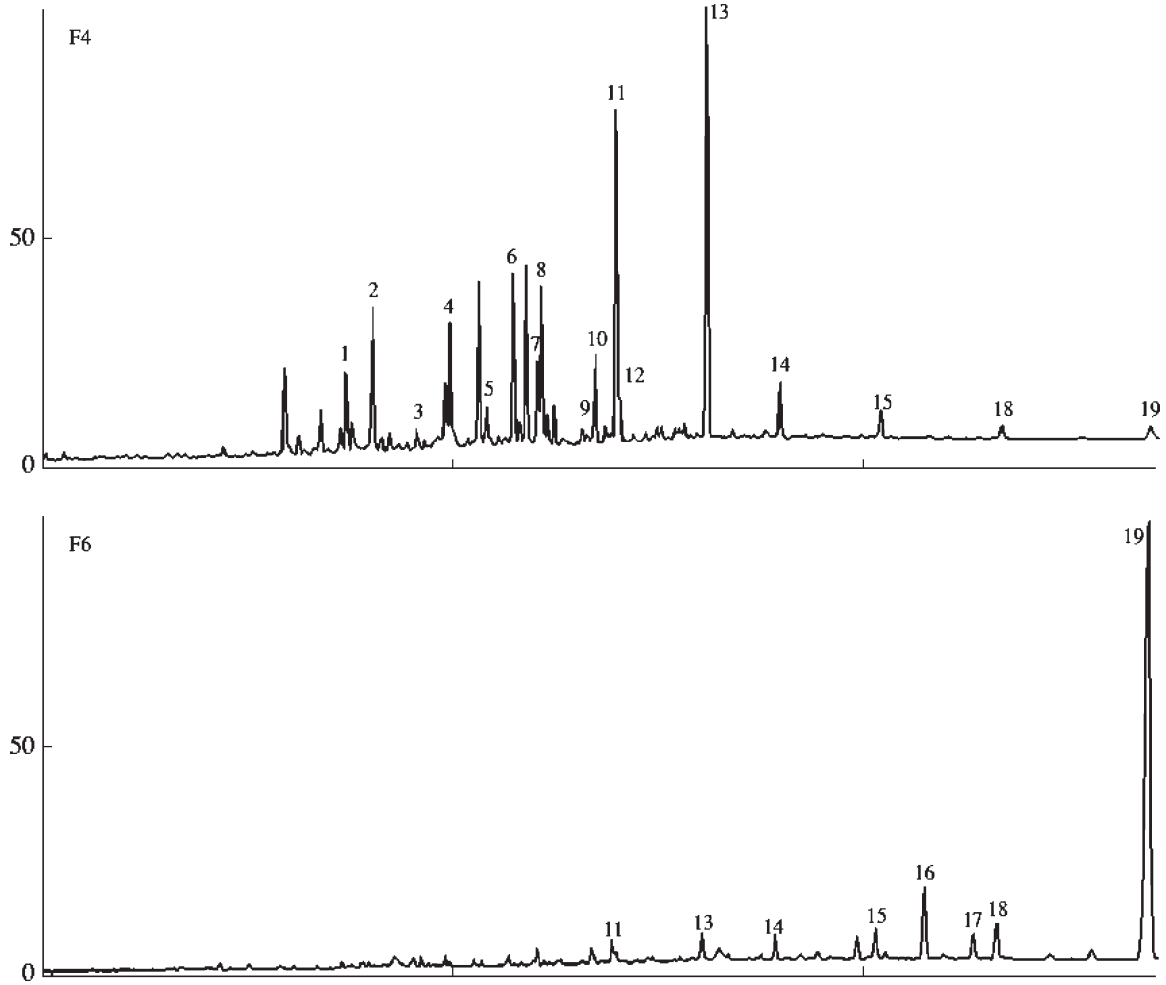


Рис. 7. Масс-хроматограммы по 191 иону фракции свободных углеводородов (верх) и полученных после обессеривания продуктов (низ) битумоида майкопской толщи Азербайджана [4]. Пик 13 — это биогопан состава С31, а пик 19 — состава С35, т. е. пентакисгомогопан

Fig. 7. Mass chromatograms for ion 191 of the fraction of free hydrocarbons (top) and products obtained after desulfurization (bottom) of the bitumoid of the Maikop sequence of Azerbaijan [4]. Peak 13 is C31 biohopane and peak 19 is C35 biohopane i. e. pentakishomohopane

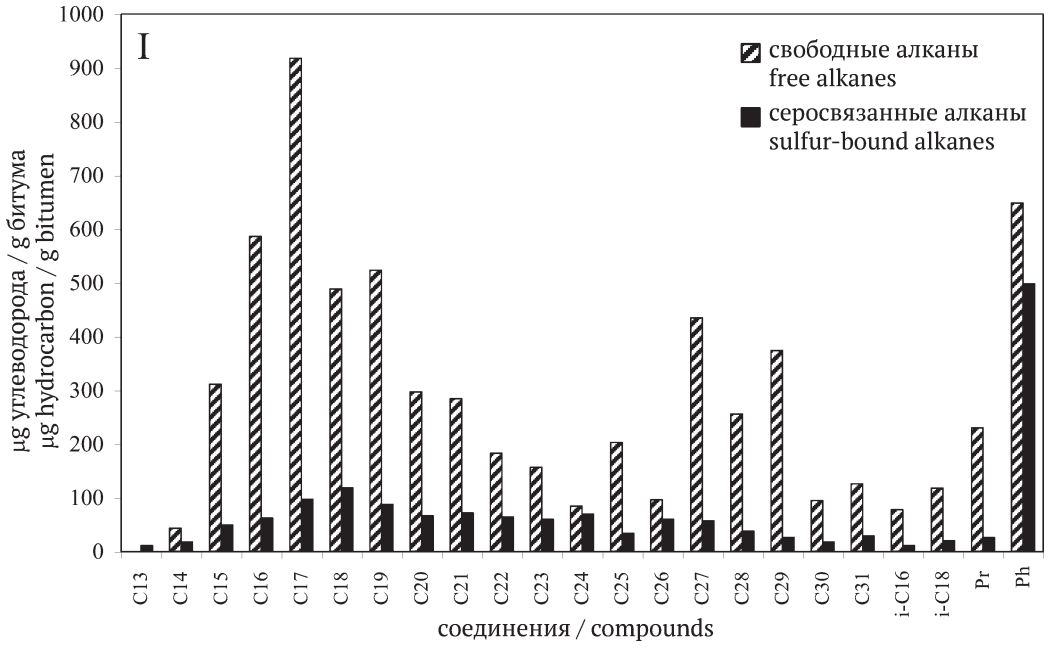


Рис. 8. Соотношение свободных и серосвязанных ацикланов в битумоиде верхнеюрского сланца Койгородок К-1/3/2. Видно, что фитан находится преимущественно в виде сернистых производных

Fig. 8. Ratio of free and sulfur-bound acyclanes in the bitumoid of the Upper Jurassic shale Koygorodok K-1/3/2. It can be seen that phytane is predominantly as sulfur derivatives

новках, а фитана — в восстановительных. В продуктах обессеривания всегда доминирует фитан, что дополнительно подчёркивает правильность нашего понимания происхождения этих углеводородов за счёт консервации в благоприятных условиях восстановительной среды углеродного скелета фитола (рис. 8).

Приведённые данные подтверждают факт влияния аноксии не только на эффективность консервации органического вещества из-за снижения влияния аэробов окислителей, но и за счёт смены механизма консервации отдельных компонентов исходного органического вещества. Важно указать, что битумоид — это сравнительно небольшая часть органического вещества пород, а основная масса $C_{орг}$ породы сосредоточена в керогене. Кероген — это нерастворимое в неокисляющих кислотах и обычных органических растворителях органическое вещество осадочных пород. Именно он, преобразуясь в жидкие углеводороды в условиях главной фазы нефтеобразования, даёт начало всем залежам нефти на Земле. Кероген представляет собой полимер нерегулярной структуры. Поэтому его изучение — это либо деструктивные, либо спектральные методы исследования, а также моделирование химической структуры с применением чистых веществ. Эффективнейшим методом изучения керогена является термодеструкция — пиролиз с анализом продуктов разложения на молекулярном уровне методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии. С помощью метода пиролиза керогена удалось выяснить основные механизмы накопления органического вещества в горючих сланцах среднеюрского возраста Русской плиты, а главное — выявить зависимость состава органического вещества от его содержания в породе. Также удалось доказать, что рост содержания органического вещества в породе сопровождается ростом содержания органически связанной серы, которая, в свою очередь, всё в большей и большей мере «консервирует» углеводные фрагменты в ископаемом осадке. Моносахара — основные структурные фрагменты углеводов — имеют линейный углеродный скелет состава C_5—C_7. После осернения в диагенезе они формируют высокомолекулярные комплексы неопределенного строения, но дающие при пиролизе тиофены с 2,5-типом замещения. Кроме того, углерод углеводов содержит много изотопа ^{13}C по сравнению с липидами, а разница достигает 10—15 ‰ $\delta^{13}C$. Анализ соответствующих графиков (рис. 9, 10) свидетельствует, что количество 2,5-диметилтиофена в продуктах пиролиза и содержание изотопа ^{13}C в керогене юрских сланцев увеличивается с ростом $C_{орг}$ в породе. Органическое вещество самых богатых юрских сланцев Русской плиты в существенной мере сложено осернёнными остатками сахаров.

Для продуктов пиролиза наиболее сернистых керогенов оказалось характерным наличие в их составе битиофенов и их алкиллированных производных [18]. Присутствие битиофенов зафиксировано в наиболее богатых $C_{орг}$, а значит и более сернистых среднеюрских сланцах [5]. Сопоставление выходов при пиролизе керогена *н*-алкилтиофенов и алкилбитиофенов позволило первоначально высказать предположение о конкурентном характере образования данных структур в зависимости от насыщенности гипотетического полисеросвязанного *н*-алкильного фрагмента атомами серы (рис. 11).

Для проверки этой гипотезы было осуществлено моделирование полисеросвязанной *н*-алкильной структуры на материале химически чистого полибутадиена, вулканизированного элементной серой [1]. Пиролиз полученной резины показал, что полисеросвязанный *н*-алкильный фрагмент является очень вероятным реальным фрагментом сернистого кероге-

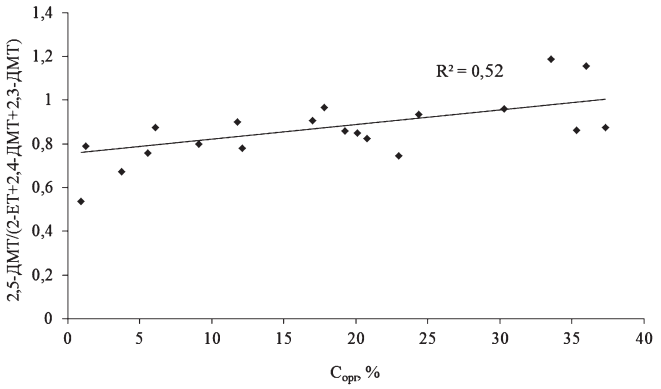


Рис. 9. Зависимость коэффициента 2,5-ДМТ от содержания $C_{орг}$ в верхнеюрских горючих сланцах и вмещающих породах Волго-Печорской сланцевой провинции

Fig. 9. Dependence of 2,5-DMT coefficient on the content of C_{org} in Upper Jurassic oil shale and host rocks of the Volga-Pechora shale province

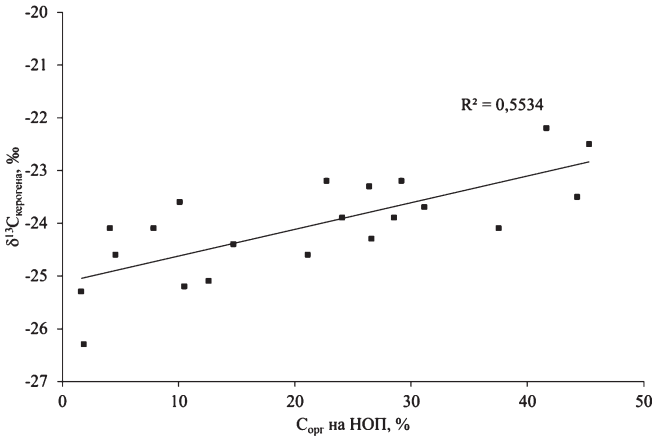


Рис. 10. Зависимость изотопного состава углерода керогена горючих сланцев и вмещающих пород $C_{орг}$ в декарбонатизированной породе (НОП). Обнажения Кашпир, Городище, Синегорье, Койгородок, Ыб [7]

Fig. 10. Dependence of the carbon isotopic composition of oil shale kerogen and host rocks C_{org} in decarbonatized rock (IOP). Kashpir, Gorodishche, Sinegorye, Koygorodok, and Yb outcrops [7]

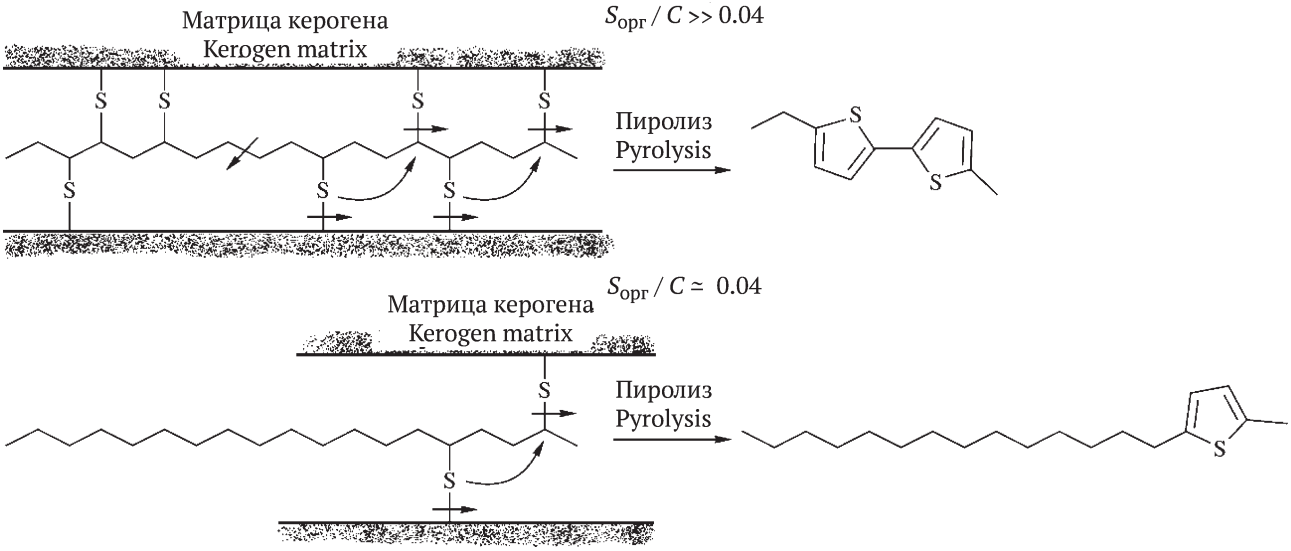


Рис. 11. Схема конкурентного образования битиофенов (верх) и *н*-алкилтиофенов (низ) при пиролизе в зависимости от насыщенности структуры сульфидными мостиками [1, 5]

Fig. 11. Scheme of the competitive formation of bithiophenes (top) and *n*-alkylthiophenes (bottom) during pyrolysis depending on the saturation of the structure with sulfur bridges [1, 5]

на, а битиофены в продуктах пиролиза — его химическими маркерами.

Нерешенные проблемы

Исследования органического вещества доманика в его естественных обнажениях и керне скважин свидетельствуют об умеренной сернистости изученных образцов керогена. Так, отношение $S_{орг}/C$ в доманике обычно меньше, чем граница II и II-S-типов керогена, то есть 0.04. Пиролиз керогена доманика даёт при этом довольно большой выход сернистых соединений, таких как длинноцепочечные *н*-алкилтиофены, алкилбензотиофены, в том числе с длинной *н*-алкильной цепью [3]. Коэффициент 2,5-диметилтиофенов при этом относительно невелик, что говорит об относительно небольшой доле осернённых сахаров в структуре керогена доманика. Изученные разрезы доманика имеют более высокую зрелость ОВ, чем юрские сланцы. Это минимум $МК_1$ во фране против $ПК_{2-3}$ в титонском ярусе юры, но и это не вполне объясняет наблюдаемое явление. Дело в том, что опыты по термическому созреванию юрского керогена в автоклаве говорят, что 2,5-диметилтиофен имеет небольшую тенденцию к росту с катагенезом.

Заключение

Аноксическое событие палеобассейна, то есть появление в наддонных водах свободного сероводоро-

да — это явление, существенно влиявшее на ход накопления органического вещества в ископаемых осадках. Современная органическая геохимия имеет надёжный инструмент диагностики палеоаноксических событий, когда растворённый сероводород достигал фотического слоя, то есть глубин менее 80—120 метров, что позволяло развиться специфической биоте семейства *Chlorobiaceae*. Специфические для зелёных серных бактерий биомаркеры были обнаружены в органическом веществе доманиковых отложений, юрских горючих сланцах, других породах Восточно-Европейской платформы. Сероводород, содержащийся в наддонных и поровых водах молодого осадка, вступает в реакции с функционально насыщенными липидами, содержащими кратные связи и карбонильные группы. Продукты таких взаимодействий обнаруживаются в виде сернистых производных в составе битумоида. Их исследование с помощью обессеривания на Ni-Ренея позволяет реконструировать углеродный скелет вовлеченных в осернение липидов, например бактериогопантетрола, фитола или изорениератена. Сероводород связывается также и с углеводами исходного органического вещества, давая нерастворимые продукты сложного строения, но диагностируемые по составу продуктов пиролиза керогена. Для полисеросвязанных *н*-алкильных фрагментов керогена выявлены маркеры по составу продуктов пиролиза, этими маркерами являются битиофены.

Аноксическое событие, таким образом, принципиально влияет на накопление органического вещества в осадках за счёт: снижения роли аэробного окисления исходного органического вещества, а также вовлечения и изменения механизмов консервации широкого спектра биохимических компонентов по механизму природного осернения. Природное осернение — это механизм формирования органической серы осадков, осадочных пород, а затем и сернистых соединений нефти.

Литература

1. Бушнев Д. А. Алкилированные 2,2'-битиофены и 2-фенилтиофены в составе продуктов пиролиза высокосернистого керогена // Нефтехимия. 2007. Т. 47. № 3. С. 184—192.

2. Бушнев Д. А. Аноксический раннемеловой бассейн Русской плиты: органическая геохимия // Литология и полезные ископаемые. 2005. № 1. С. 25—34.

3. Бушнев Д. А. Органическое вещество Ухтинского доманика // Доклады Академии наук. 2009. Т. 426. № 4. С. 516—519.

4. Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С. Свободные и серосвязанные биомаркеры в составе битумоида майкопской толщи Азербайджана // Нефтехимия. 2001. Т. 41. № 4. С. 266—272.

5. Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С. Сероорганические соединения верхнеюрской сланценосной толщи Сысольского района // Нефтехимия. 2003. Т. 43. № 4. С. 256—265.

6. Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С., Пономаренко Е. С., Зубова (Кирюхина) Т. А. Аноксия доманикового бассейна Тимано-Печорского региона // Литология и полезные ископаемые. 2016. № 4. С. 329—335.

7. Бушнев Д. А., Смолева И. В. Изотопы углерода органического вещества позднеюрских горючих сланцев Волго-Печорской сланцевой провинции и механизмы его накопления // ДАН. 2011. Т. 441. № 2. С. 227—229.

8. Бушнев, Д. А., Лыюров С. В., Бурдельная Н. С. Свободные и серосвязанные биомаркеры битумоида горючих сланцев Сысольского месторождения // Литогенез и геохимия осадочных формаций Тимано-Уральского региона. 2000. № 3. Вып. 104. С. 86—96. (Труды Ин-та геологии Коми науч. центра УрО Российской АН).

9. Волков И. И. Геохимия серы в осадках океана. М.: Наука, 1984. 272 с.

10. Каширцев В. А. Геология и органическая геохимия осадочных бассейнов Восточной Сибири: Избранные труды / Науч. ред. А. Э. Конторович; Рос. акад. наук, Сиб. отдние, Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А. А. Трофимука. Новосибирск: ИНГГ СО РАН, 2015. 251 с.

11. Петров Ал. А.Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984.

12. Смирнов М. Б., Фадеева Н. П., Полудеткина Е. Н. Распространение аноксичных условий в фотическом слое бассейна седиментации при формировании органического вещества доманиковых отложений северных и центральных районов Волго-Уральского НГБ // Геохимия. 2020. Т. 65. № 3. С. 277—288.

13. Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. М.: Мир, 1981. 504 с.

14. De Graaf W., Sinninghe Damsté J. S., de Leeuw J. W. Laboratory simulation of natural sulphurization: I. Formation of monomeric and oligomeric isoprenoid polysulphides by low-temperature reactions of inorganic polysulphides with phytol and phytadienes // Geochim. Cosmochim. Acta. 1992. V. 56. P. 4321—4328.

15. De Graaf W., Sinninghe Damsté J. S., de Leeuw J. W. Low-temperature addition of hydrigen polysulfides to olefins: formation of 2,2'-dialkyl polysulfides from alk-1-enes and cyclic (poly)sulfides and polymeric organic sulfur compounds from α,ω-dienes // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1995. No. 1. P. 635—640.

16. De Wit R., Caumette P. An overview of the brown-coloured isorenieratene-containing green sulphur bacteria (Chlorobiaceae) // Microbial biogeochemistry. 1999. P. 908—910.

17. Demaison G. J., Moor G. T. Anoxic environmental and oil source bed genesis // The American Association of petroleum Geologists Bulletin 64. 1980. P. 1179—1209.

18. Mongenot T., Derenne S., Largeau C., Tribovillard N.-P., Lalier-Verges E., Dessort D., Connan J. Spectroscopic, kinetic and pyrolytic studies of the sulphur-rich Orbagnoux deposit (Upper Kimmeridgian, Jura) // Org. Geochem. 1999. V. 30. P. 39—56.

19. Schouten S., Van Driel G. B., Sinninghe Damsté J. S., and De Leeuw J. W. Natural sulphurization of ketones and aldehydes: A key reaction in the formation of organic sulphur compounds // Geochim. Cosmochim. Acta, 1994. Vol. 58. Pp. 5111—5116.

20. Summons R. E., Powell T. G. Chlorobiaceae in Palaeozoic seas revealed by biological markers, isotopes and geology // Nature. 1986. V. 319. P. 763—765.

21. Summons R. E., Powell T. G. Identification of aryl isoprenoids in source rocks and crude oils: biological markers for the green sulphur bacteria // Geochim. Cosmochim. Acta. 1987. V. 51. P. 557—566.

22. Van der Meer M. T. J., Schouten S., Sinninghe Damsté J. S. The effect of the reversed tricarboxilic asid cycle on the ^{13}C contents of bacterial lipids // Org. Geochem. 1998. V.28. P.527—533.

23. Van Dongen B. E., Schouten S., Baas M., Geenevasen J. A. J., Sinninghe Damsté J. S. An experimental study of the low-temperature sulfirization of carbohydrates // Org. Geochem. 2003. V. 34. P. 1129—1144.

24. Van Dongen B. E., Schouten S., Sinninghe Damsté J. S. Sulfurization of carbohydrates results in the S-rich, unresolved complex mixtures of kerogen pyrolysates // In Proceeding of the 20th International Meeting on Organic Geochemistry 2001. Nancy, France, Abstracts Part II. Pp. 327—328.

References

1. Bushnev D. A. Alkylated 2,2'-Bithiophenes and 2-Phenylthiophenes in the Composition of Pyrolysis Products of High-Sulfur Kerogen. Petroleum Chemistry, 2007, V. 47, No. 3, pp. 184—192.

2. Bushnev D. A. Early Cretaceous Anoxic Basin of the Russian Plate: organic geochemistry. Lithology and Mineral Resources, 2005, V. 40, No. 1, pp. 21—29.

3. Bushnev D. A. Organic Matter of the Ukhta Domanik. Doklady Earth Sciences, 2009, V. 426, No. 4, pp. 677—680.

4. Bushnev D. A., Burdel'naya N. S. Free and Sulfur-Bound Biomarkers in the Maikop Stratum Bitumen from Azerbaijan. Petroleum Chemistry, 2001, V. 41, No. 4, pp. 240—246.

5. Bushnev D. A., Burdel'naya N. S. Organic Sulfur Compounds from the Upper Jurassic Shale-Bearing Strata of the Sysola Region). Petroleum Chemistry, 2003, V. 43, No. 4, pp. 230—239.

6. Bushnev D. A., Burdel'naya N. S., Ponomarenko E. S., Zubova (Kiryukhina) T. A. Anoxia in the domanik basin of the Timan–Pechora region. Lithology and Mineral Resources, 2016, V. 51, No. 4, pp. 283—289.

7. Bushnev D. A., Smoleva I. V. Carbon isotopes of organic matter from the Upper Jurassic oil shales from the Volga-Pechora shale province and its accumulation mechanisms. Doklady Earth Sciences, 2011, V. 441, Part 1, pp. 1543—1545.

8. Bushnev D. A., Lyyurov S. V., Burdel'naya N. S. *Svobodnyye i serosvyazannyye biomarkery bitumoida goryuchikh slantsev Sysol'skogo mestorozhdeniya* (Free and sulfur-bound biomarkers of oil shale bitumen from the Sysola deposit). *Litogenez i geohimiya osadochnyh formacij Timano-Ural'skogo regiona* (Lithogenesis and geochemistry of sedimentary formations of the Timan-Ural region). Syktyvkar, 2000, No. 3, 104, pp. 86—96.

9. Volkov I. I. *Geohimiya sery v osadkah okeana* (Geochemistry of sulfur in ocean sediments). Moscow: Nauka, 1984, 272 p.

10. Kashircev V. A. *Geologiya i organicheskaya geohimiya osadochnyh bassejnov Vostochnoj Sibiri: izbrannye trudy* (Geology and organic geochemistry of sedimentary basins of Eastern Siberia: selected works). V. A. Kashirtsev; ed. A. E. Kontorovich. Novosibirsk: IOGG SB RAS, 2015, 251 p.

11. Petrov Al. A. *Uglevodorody nefti* (Petroleum hydrocarbons). Moscow: Nauka, 1984.

12. Smirnov M. B., Fadeeva N. P., Poludetkina E. N. Distribution of anoxic conditions in the photic layer of sedimentation basin during formation of organic matter in the Domanik sediments of the northern and central areas of the Volga–Urals petroleum basin. Geochemistry International, 2020, V. 58, No. 3, pp. 321—331

13. B. P. Tissot and D. H. Welte. Petroleum formation and occurrence. Springer, Berlin, 1978, 538 pp.

14. De Graaf W., Sinninghe Damsté J. S., de Leeuw J. W. Laboratory simulation of natural sulphurization: I. Formation of monomeric and oligomeric isoprenoid polysulphides by low-temperature reactions of inorganic polysulphides with phytol and phytadienes. Geochim. Cosmochim. Acta, 1992, V. 56, pp. 4321—4328.

15. De Graaf W., Sinninghe Damsté J. S., de Leeuw J. W. Low-temperature addition of hydrigen polysulfides to olefins: formation of 2,2'-dialkyl polysulfides from alk-1-enes and cyclic (poly)sulfides and polymeric organic sulfur compounds from α,ω-dienes. J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1995, No. 1, pp. 635—640.

16. De Wit R., Caumette P. An overview of the brown-coloured isorenieratene-containing green sulphur bacteria (Chlorobiaceae). Microbial biogeochemistry, 1999, pp. 908—910.

17.Demaison G. J., Moor G. T. Anoxic environmental and oil source bed genesis. The American Association of petroleum Geologists Bulletin 64, 1980, pp. 1179—1209.

18. Mongenot T., Derenne S., Largeau C., Tribovillard N.-P., Lalier-Verges E., Dessort D., Connan J. Spectroscopic, kinetic and pyrolytic studies of the sulphur-rich Orbagnoux deposit (Upper Kimmeridgian, Jura). Org. Geochem., 1999, V. 30, pp. 39—56.

19. Schouten S., Van Driel G. B., Sinninghe Damsté J. S., and De Leeuw J. W. Natural sulphurization of ketones and aldehydes: A key reaction in the formation of organic sulphur compounds. Geochim. Cosmochim. Acta, 1994, V. 58, pp. 5111—5116.

20. Summons R. E., Powell T. G. *Chlorobiaceae* in Palaeozoic seas revealed by biological markers, isotopes and geology. Nature, 1986, V. 319, pp. 763—765.

21. Summons R. E., Powell T. G. Identification of aryl isoprenoids in source rocks and crude oils: biological markers for the green sulphur bacteria. Geochim. Cosmochim. Acta, 1987, V. 51, pp. 557—566.

22. Van der Meer M. T. J., Schouten S., Sinninghe Damsté J. S. The effect of the reversed tricarboxilic asid cycle on the ^{13}C contents of bacterial lipids. Org. Geochem., 1998, V.28, pp.527—533.

23. Van Dongen B. E., Schouten S., Baas M., Geenevasen J. A. J., Sinninghe Damsté J. S. An experimental study of the low-temperature sulfirization of carbohydrates. Org. Geochem., 2003, V. 34, pp. 1129—1144.

24. Van Dongen B. E., Schouten S., Sinninghe Damsté J. S. Sulfurization of carbohydrates results in the S-rich, unresolved complex mixtures of kerogen pyrolysates. In Proceeding of the 20th International Meeting on Organic Geochemistry 2001. Nancy, France, Abstracts Part II, pp. 327—328.

Поступила в редакцию / Received 31.01.2022



Арктический вектор геологических исследований
Arctic vector of geological research

УДК 550.834 DOI: 10.19110/geov.2022.2.2

Сейсмические исследования тектонического нарушения в зоне сочленения Кандалакшско-Двинского рифта с Архангельским выступом

И. М. Басакина, Г. Н. Антоновская, Е. М. Игнатчик

Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики им. акад. Н. П. Лаверова УрО РАН, Архангельск

ibasakina@yandex.ru, essm@gmail.com, len.ignat2016@yandex.ru

Представлены результаты уточнения местоположения зоны глубинного Северодвинского разлома и рассмотрено его строение в верхней части разреза с использованием малоглубинной сейсморазведки методами отраженных поперечных и продольных волн по системе многократных перекрытий (метод МОГТ). Исследуемый участок находится в районе Холмогорского тектонического узла (север ВЕП) и представляет зону пересечения тектонических нарушений. В верхней части разреза обнаружена зона трещиноватости, сопутствующая данному глубинному разлому, в которой происходит инфильтрация воды, разгрузка пластовых газовых флюидов; в карбонатных породах выявлен карст.

Ключевые слова: *Архангельский выступ, сейсмическая аномалия, малоглубинная сейсморазведка.*

Seismic investigation of the structural seismic anomaly zone of tectonic dislocation in the Kandalaksha-Dvina rift and Arkhangelsk horst suture zone

I. M. Basakina, G. N. Antonovskaya, E. M. Ignatchik

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

The results of clarifying the deep Severodvinsk fault zone location are presented and its structure in the upper part of the section using shallow seismic survey by shear-wave reflection method and extensional reflected waves method using a system of multiple overlaps (CDP method) is considered. The site under study is located in the Kholmogorsky tectonic knot area (north of the EEP) and represents a zone of tectonic dislocation intersection. In the upper part of the section, a fracture zone was found accompanying this deep fault, in with water infiltration, discharge of reservoir gas fluids; karst was detected in carbonate rocks. This zone can be attributed to seismogenic, which implies a repetition of weak seismicity manifestation on the Arkhangelsk horst complicated by tectonic faults.

Keywords: *Arkhangelsk horst, seismic anomaly, shallow seismic survey.*

Введение

Изучение геодинамических процессов платформенных территорий, поиск контролирующих разломных зон являются актуальными задачами геодинамики [9]. Известно, что при слабых динамических воздействиях на межблочных границах фундамента происходят необратимые деформации [8]. Можно сказать, что к тектоническим нарушениям примыкают высокопроницаемые погребенные геологические структуры с эндогеодинамической активностью, которая может проявляться поступлением притоков флюидов, глубинных газов и низкомагнитудной сейсмичностью. В частности, в работе [11] доказана связь платформенных землетрясений с процессами, происходящими на арктических хребтах (Гаккеля, Книповича, Мона), которые являются своеобразным тригером для проявления сейсмичности. В работе [11] на основе инструментальных данных оценен период повторяемости землетрясений для севера Восточно-Европейской платформы: от хребта Гаккеля за 5 лет; от сегмента «хребет Книповича — трог Лены» — за 4 года; от хребта Мона — за 7—8 лет. В связи с этим возникает определенный интерес к изучению зон глубинных разломов.

Для цитирования: Басакина И. М., Антоновская Г. Н., Игнатчик Е. М. Сейсмические исследования тектонического нарушения в зоне сочленения Кандалакшско-Двинского рифта с Архангельским выступом // Вестник геонаук. 2022. 2(326). С. 12—18. DOI: 10.19110/geov.2022.2.2.

For citation: Basakina I. M., Antonovskaya G. N., Ignatchik E. M. Seismic investigation of the structural seismic anomaly zone of tectonic dislocation in the Kandalaksha-Dvina rift and Arkhangelsk horst suture zone. Vestnik of Geosciences, 2022, 2(326), pp. 12—18, doi: 10.19110/geov.2022.2.2.

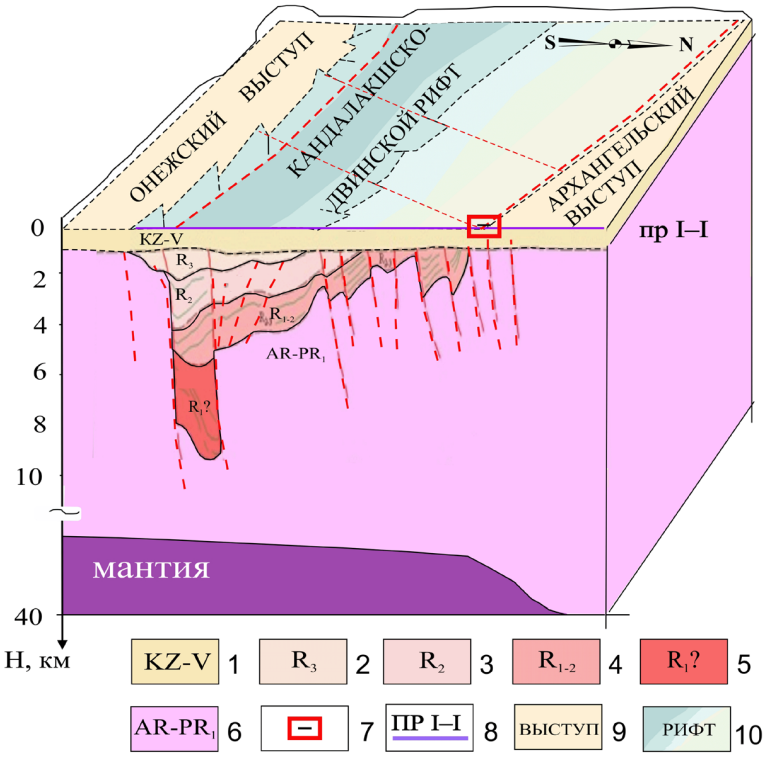


Рис. 1. Схематическая модель строения рифтовой части Беломорского подвижного пояса с наложенным сейсмогеологическим разрезом по профилю МОВ ОГТ I-I в соответствии с данными*. Геологический возраст сейсмостратиграфических подразделений (1—6): 1 — кайнозойский-вендский, 2 — верхнерифейский, 3 — среднерифейский, 4 — нижне-среднерифейский, 5 — нижнерифейский (?), 6 — архейский-нижнепротерозойский; 7 — район малоглубинных сейсморазведочных исследований (см. рис. 2); 8 — профиль МОВ ОГТ I-I, местоположение профиля см. на рис. 2; 9 — Архангельский и Онежский выступы; 10 — Кандалакшско-Двинской рифт

Fig. 1. Schematic model of the rift part structure of the White Sea mobile belt with superimposed seismogeological section along the profile of the common depth point (CDP) seismic reflection method I-I in accordance with data*. Geological age of seismostratigraphic units (1—6):1 — Cenozoic-Vendian, 2 — Upper Riphean, 3 — Middle Riphean, 4 — Lower-Middle Riphean, 5 — Lower Riphean (?), 6 — Archean-Lower Proterozoic 7 — shallow seismic surveyarea (Fig. 2), 8 — CDP seismic reflection method profile I-I,profile location see on the Fig. 2, 9 — Arkhangelsk and Onegsk horsts, 10 — Kandalaksha-Dvinskoy rift

В данной работе нами рассматривается строение верхней части разреза по данным малоглубинной сейсморазведки в зоне пересечения глубинных разломов в южной части Архангельского выступа на границе с Кандалакшско-Двинским рифтом (рис. 1, 2). Это район Беломорского подвижного пояса, где динамическое влияние зоны арктического спрединга создает проникновение хрупких деформаций на большую глубину.

В соответствии с данными ГСЗ [4], на схеме модели разреза земной коры прилегающей территории отражено поднятие мантийного диапира под зоной Кандалакшско-Двинского рифта. Многослойная структура с утяжеленной мантией в вертикальном срезе испытывает давление со стороны арктических хребтов. Поступающие напряжения вызывают кинематические и динамические разнородные подвижки каждого слоя со своей скоростью, в верхнем более жестком слое — максимальные [6]. Таким образом, в верхней части земной коры образуется множество зон разрывных нарушений, зон глубинной трещиноватости. Раннегерцинская тектоно-магматическая активизация привела к подвижкам структурных блоков по Северодвинскому глубинному разлому**. Согласно отчету*, в результате интерпретации волнового поля палеозойского и вендского комплексов, выделения в них структурных осложнений и различного типа волновых аномалий можно говорить о достаточно высокой перспективности этих отложений для поисков залежей углеводородов и необходимости их дальнейшего изучения. На рисунке 2 более детально показаны все известные глубинные разломы и блоки для рассматриваемой территории, в том числе часть из них объединена в единый узел пересечения тектонических нарушений — Холмогорский [6, 7].

В пределах Архангельского выступа зарегистрированы инструментально два тектонических землетрясения: 22.10.2005 (t0 = 17:46:44.8, 64.49° с. ш., 40.95° в. д., h = 13 км, ML = 2.9) и 28.03.2013 (t0 = 07:02:16.5,

* Сейсморазведочные работы. Мезенская синеклиза (профиль I-I): Информационный отчет о результатах работ. Архангельск: Архангельский ТГФ, 2002. Инв. № 8996. Отв. исполн. Г. М. Ермолаева

** Отчет о результатах предварительной разведки подземных вод для водоснабжения г. Архангельска, 1979—1983 гг. Архангельск: Архангельский ТГФ, 1983. Инв. № 5875. Отв. исполлн. А. В. Смелов и др.

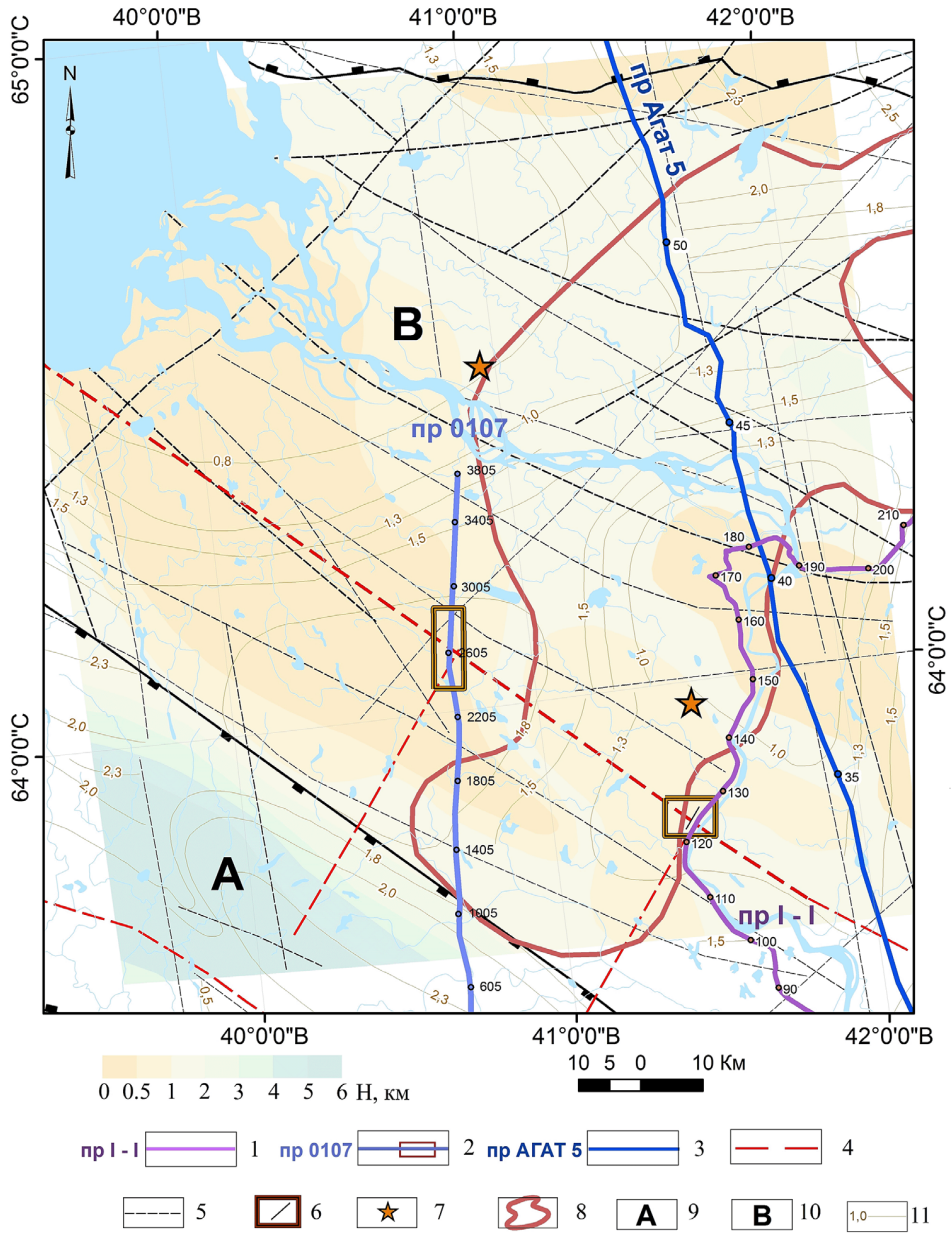


Рис. 2. Расположение сейсмических профилей на тектонической карте: 1 — профиль МОВ ОГТ I-I*, 2 — профиль МОВ ОГТ 0107 с участком рассмотрения***, 3 — профиль ГСЗ Агат 5 [4], 4 — глубинный разлом; 5 — прочие разломы, 6 — участок малоглубинных сейсморазведочных работ, 7 — землетрясения, 8 — внешний контур Холмогорского тектонического узла [7], 9 — Кандалакшско-Двинской рифт, 10 — Архангельский выступ, 11 — изогипсы фундамента. Цветом показана глубина залегания фундамента

Fig. 2. Location of seismic profiles on the tectonic map: 1 — CDP seismic reflection method profile I-I*, 2 — CDP seismic reflection method profile 0107 with the area under consideration***, 3 — deep seismic sounding (DSS) profile Agat-5 [4], 4 — deep fault, 5 — other faults, 6 — shallow seismic site, 7 — earthquakes, 8 — outer contour of the Kholmogorsky tectonic node [7], 9 — Kandalaksha-Dvinskoy rift, 10 — Arkhangelsk horst, 11 — isohypses the basement. The color shows the basement depth

63.97° с. ш.; 41.5° в. д.; h = 21 км; ML = 3.4) (рис. 2) [12]. Оба события приурочены к Холмогорскому тектоническому узлу — узлу пересечения тектонических нарушений [6, 7]. Геолого-геофизическая информация по данному району существует только в общем виде и основана на результатах глубинных сейсмических исследований [1, 4]. В соответствии с результатами сейсморазведочных работ, выполняемых ФГУ ГНПП «Спецгеофизика»*, в рассматриваемой нами зоне (рис. 1, 2) была выделена сейсмическая аномалия, которая на временном разрезе профиля МОВ ОГТ I-I проявляется потерей корреляции от самой динамичной и яркой границы вдоль горизонта «К» (рис. 3, b). Горизонт «К» — наиболее четкая отражающая поверхность, совпадаю-

*** Сопровождение полевых работ, обработка и интерпретация результатов сейсморазведочных работ МОГТ-2D по Архангельскому лицензионному участку: Отчет. Архангельск: Архангельский ТГФ, 2007. Инв. № 9887. Отв. исполн. Э. Р. Кадырова.

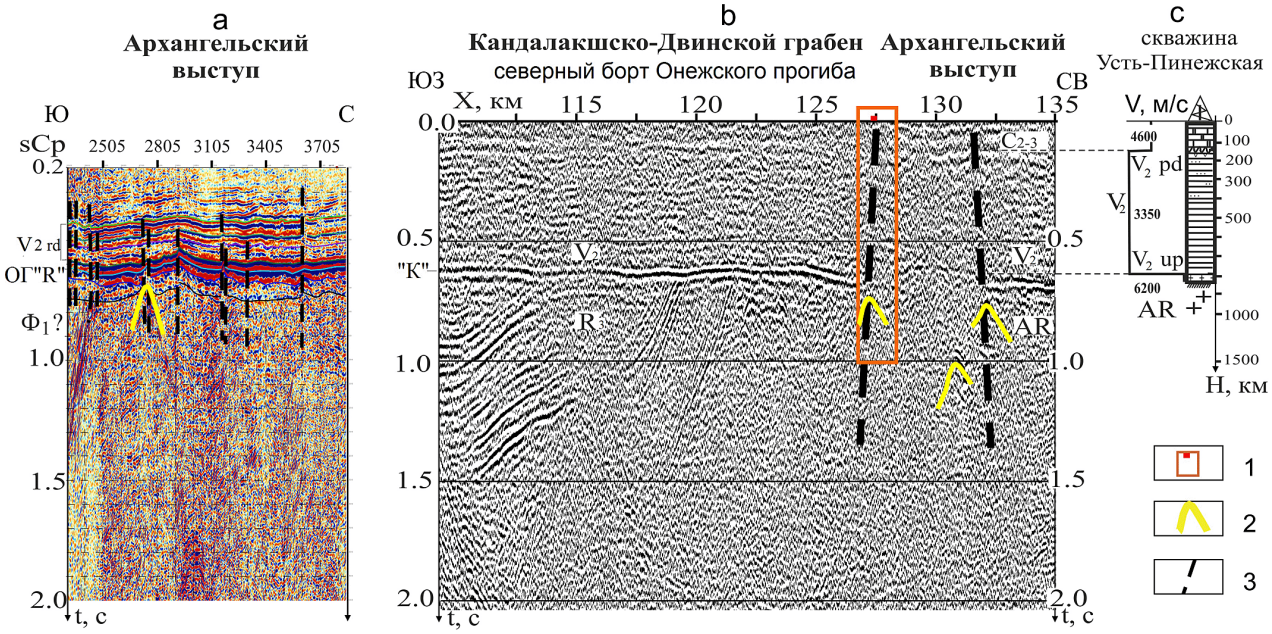


Рис. 3. Сейсмоакустические аномалии на временных разрезах продольных отраженных волн: а — участок временного разреза (Z–Z) по профилю МОВ ОГТ0107***; b — участок временного разреза (Z–Z) по профилю МОВ ОГТ I-I*; с — разрез скважины Усть-Пинежской. 1 — участок малоглубинных сейсморазведочных работ в зоне Северодвинского глубинного разлома; 2 — дифракционные волны; 3 — разрывные нарушения. Сейсмостратиграфические подразделения: C_{2-3} — верхний-средний карбон; верхний венд: V_2pd — падунская свита, V_2up — усть-пинежская свита, V_2rd — редкинский горизонт. R — рифей, AR — архейский фундамент

Fig. 3. Seismoacoustic anomalies on time sections of extensional reflected waves: a –time section site (Z–Z) according to the CDP seismic reflection method profile 0107***; b — time sections site (Z–Z) according to the CDP seismic reflection method profile I-I*; c — section of the Ust-Pinezhskaya well. 1 — shallow seismic site in the Severodvinsk deep fault zone; 2 — diffraction waves; 3 — faults. Seismostratigraphic units: C_{2-3} — upper-middle Carbon. Upper Vendian: V_2 pd — the Padun suite, V_2 up — Ust-Pinezh formation, V_2 rd — Redkinsky horizon, R — Riphean, AR — Archean basement

щая с ярко выраженным эрозионным срезом, стратифицируется как подошва усть-пинежской свиты (V_2rd — редкинский горизонт) — кровля уфтюгской свиты — R_3 или более древних частей рифейского разреза, а на северо-востоке (пк 132—135), по данным бурения (скв. Усть-Пинежская), — кровля фундамента архейского возраста (рис. 3, с).

Разлом, ограничивающий грабен и авлакоген, протягивается на северо-запад и подтверждается временным разрезом по поисково-разведочному профилю МОВ ОГТ 0107 (рис. 1, 3, а). Как видно по рисунку 3, на интервале времени от 0.4 до 0.6 с достаточно интенсивные отражения, приуроченные к газогенерирующей толще редкинского горизонта, — в отложениях верхнего венда***. Мощность этих отложений около 300 м. Наиболее динамически ярко по разрезу выделяется отражающая площадка (ОГ R) подошвенного прилегания слоя усть-пинежской серии редкинского горизонта (предположительно это пачка песчаников мощностью до 50 м***) к кровле рифейских отложений.

В волновом поле в зоне общих глубинных точек (ОГТ) 2805—3105 (рис. 3, а) выделяется антиклинальный перегиб, который осложнен разрывными нарушениями с задиранием горизонта кровли рифея. На точках около 0.7 и 1.8 с на разрезе просматриваются дифрагированные волны, подтверждающие признаки наличия глубинных нарушений. Обращаем внимание и на другие особенности волнового поля рисунка 3, а, например на промежутке в районе пунктов ОГТ 3000—3105 проявлена аномалия светлого пятна, характерная для высокопроницаемых зон канала флюидообмена. Как видно на рисунке 3, информация для сейсмических аномалий в зонах малых скоростей, т. е. до глубин 100—150 м, которая важна для детализации исследуемого участка, отсутствует.

Целью работ является уточнение местоположения зоны глубинного Северодвинского разлома и рассмотрение его строения в верхней части разреза (рис. 1). Подобные малоглубинные сейсморазведочные исследования в данном районе ранее не проводились.

Методика полевых исследований и аппаратура

Исследуемая зона структурной сейсмической аномалии расположена в Приморском районе Архангельской области, вблизи д. Палово. Для детализации рассматриваемого участка нами применялась малоглубинная сейсморазведка методом отраженных поперечных и продольных волн по системе многократных перекрытий. Длина профиля составила 500 м, шаг пунктов приема — 2 м, возбуждения сейсмической энергии проводились на постоянной базе с 9-го по 16-й каналы, шаг пунктов возбуждения — 2 м.

Наблюдения выполнялись по разным схемам, различающимся направлением удара. В наименовании схемы первая буква означает направление удара (горизонтальный под 45° (Y) или вертикальный (Z)), вторая буква — компонента приема Y или Z. В результате получаем следующие наименования: Y-Y или Z-Z. Регистрация сейсмического сигнала осуществляется в режиме накопления при использовании системы суммирования с вычитанием для поперечных (SH) волн и суммирования для продольных (P) волн. Использование такого режима обеспечивает практически полное удаление из регистрируемого волнового поля регулярных волн-помех (продольных, поперечных SV-волн и обменных) с вектором поляризации в вертикальной плоскости.

Для возбуждения сейсмических отраженных волн применяли два вида импульсных источников: энергию пороховых газов с помощью «Сейсморужья 12К» и разнонаправленные удары кувалды, производимые по металлическому стержню перпендикулярно линии профиля. Продольные и поперечные волны регистрировали цифровой 24-канальной телеметрической сейсморазведочной системой «Телсс-402» разработки компании «ГЕОСИГНАЛ». Обработка записей SH- и P-волн осуществлялась по методу общей глубинной точки (МОВ ОГТ) с помощью специализированного программного комплекса RadExPro 2018.

Разрез исследуемого участка сопоставлялся с данными по скважине № 8 в районе с. Ракула по правому берегу р. Обокша: отложения суглинка и мелкого галечника (g III vd) — до 18 м, далее известняк, доломиты — до 53 м**.

Для пространственного и глубинного анализа геологической среды были привлечены результаты других геофизических работ, выполненных вдоль профилей ГСЗ-Агат 5, МОВ ОГТ I-I и МОВ ОГТ 0107 [1, 4], показанных на рисунке 2.

Результаты

Рассмотрим результаты малоглубинной сейсморазведки в зоне Северодвинского глубинного разлома. В волновом сейсмическом поле на записях как поперечных (SH), так и продольных (P) волн наблюдается четкая отражающая граница (рис. 4), которую соотносим с кровлей известняков. Волна двухфазная, динамически сильная, время вступления первой коррелируемой волны около 50 мс.

Согласно рисунку 4, на временных разрезах наблюдается аналогичное проявление аномалий светлого пятна. Наиболее ярко данная особенность проявляется по SH-волнам в модификации записи Y-Y в зоне разлома (рис. 4, a). По P-волнам на временном разрезе просматриваются кинематические признаки разлома — дифракционные волны (рис. 4, b), которые также отмечены на рис. 3. Разрешенность по поперечным волнам примерно в 1,5 раза выше, чем по продольным волнам, т. к. скорость поперечной волны значительно чувствительнее к жестким связям в структуре породы и, соответственно, к их разрушению [5].

Анализ записей при различных видах энергий возбуждения и разнонаправленности методики ударов показал возможность выделить особенности среды в зоне разлома (рис. 5). Продольные волны дают дина-

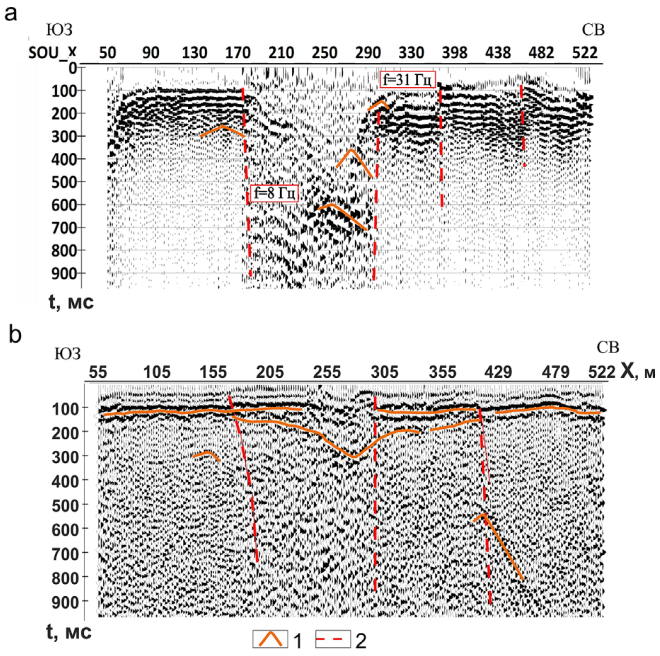


Рис. 4. Сейсмоакустические аномалии на временных разрезах: a — Y-Y, b — Z-Z. 1 — дифракционные волны, 2 — разрывные нарушения

Fig. 4. Seismoacoustic anomalies on time sections: a — Y-Y, b — Z-Z. 1 — diffraction waves, 2 — faults

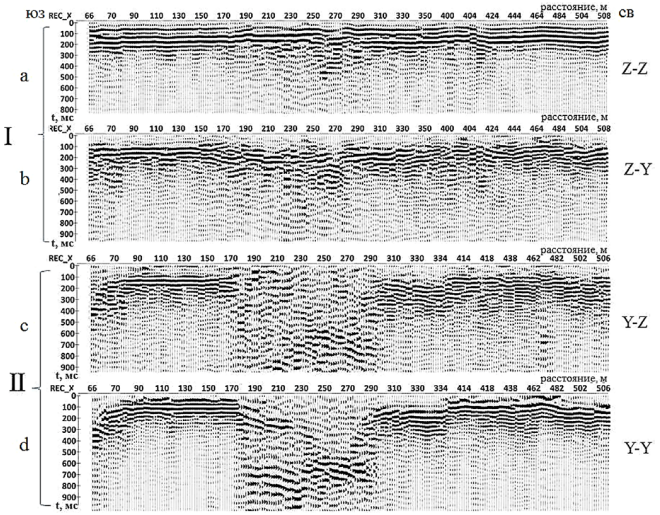


Рис. 5. Временные разрезы продольных P- (a, c) и поперечных SH-волн (b, d) с возбуждением пороховыми газами (I) и ударами кувалдой (II). Первая буква в наименовании схемы означает направление удара (горизонтальный под 45° (Y) или вертикальный (Z)), вторая буква — компонента приема Y или Z

Fig. 5. Time sections of P — (a, c) and SH- (b, d) waves with excitation by powder gases (I) and sledgehammer blows (II). The first letter in the scheme name means the direction of impact (horizontal at 45 degrees (Y) or vertical (Z)), the second one is the reception component Y or Z

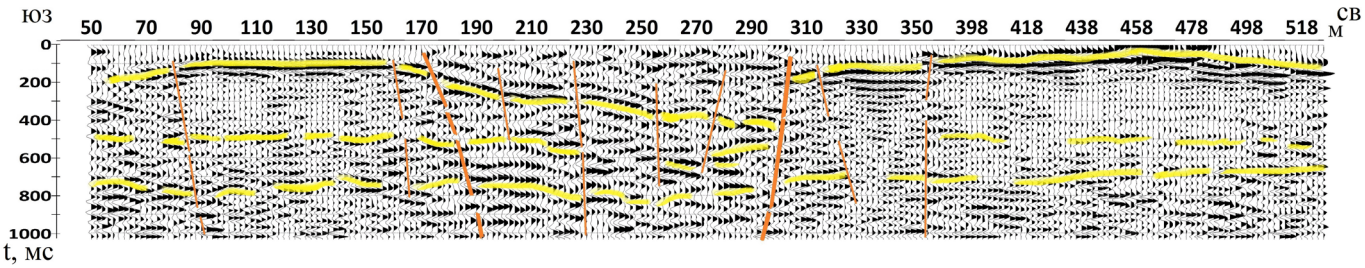


Рис. 6. Временной разрез поперечных отраженных волн (Y-Y) на постоянной базе (–16—16 м) с выделением зон трещиноватости [2]

Fig. 6. Time section S-waves (Y-Y) on a permanent basis (–16—16 m) with fracture zones selection [2]

мически сильную отраженную волну по водонасыщенному горизонту известняков, приблизительно с 20 м. Других отражающих площадок не наблюдается, что объясняется однородностью разреза, большой мощностью карбонатных пород (известняка, доломитов) и малыми скоростями поперечных волн (Vs =180—200 м/с). При регистрации поперечных волн и заданных ударов под 45 градусов в грунт на участке профиля пк 176-пк 314 (170—290 м на рис. 5) фиксируется аномальная зона разлома. Таким образом, отмечается различие в выделении зоны разлома поперечными и продольными волнами, что подтверждает чувствительность поперечных волн к жестким связям в структуре породы.

Обсуждения

В соответствии с уточненными результатами с применением малоглубинной сейсморазведки наблюдается аномальный участок в центральной части профиля, характеризующийся низкочастотной и интенсивной записью сигнала (8 Гц). В связи с тем, что вода уменьшает рассеяние сейсмических волн на неоднородностях [5], можно предположить, что выделенный аномальный участок соответствует более водонасыщенным грунтам. Считаем, что вертикальная «зона» с хаотичными проявлениями низкочастотных отражений сопряжена с погребенным каналом флюидных процессов и инфильтрацией вод в верхнюю часть разреза, что подтверждается в работе [5]. Авторы [10] отмечают, что амплитуда отраженной поперечной волны при смачивании границы всегда возрастает за счет проскальзывания волны на контактах пород. Таким образом, присутствие воды в зоне разлома объясняет появление интенсивной отраженной поперечной волны. В нашем случае на пк 180—310 (рис. 5, d) в зоне разлома просматриваются интенсивные отраженные поперечные волны, что позволяет связать их с присутствием воды в зоне разрывного нарушения и характеризовать эту зону как открытую и водонасыщенную.

Информативность временных разрезов улучшается после процедур фильтрации и выбора базы суммирований. Например, как показано на рисунке 6, для каждой глубинной точки суммируются записи только от тех пунктов возбужений, которые находятся от нее на расстоянии 16 м, т. е. на постоянной базе (–16—16 м) [2]. Такой временной разрез S-волн позволил выделить зону обрушения кровли известняка, зафиксировать наклонную границу и обозначить разрывные нарушения. Предполагаем, что в зоне разлома происходило вымывание карбонатных пород и оседание участка. Ширина зоны обвала составляет около 120 м на глубину от 60 до 120 м. На поверхности это заболоченная, обводненная территория с отрицательной формой рельефа. Признаком открытого, живущего разлома по [3, 5] является обводненность прилегающей к нему территории.

Разломным зонам и разрывным нарушениям приписана огромная роль в формировании напряженного состояния коры и релаксации напряжений при деформационных межблоковых процессах. Результаты работ показывают возможности малоглубинной сейсморазведки при уточнении местоположения зон разломов и строения верхней части разреза.

Выводы

По результатам малоглубинной сейсморазведки для исследуемой зоны структурной сейсмической аномалии, являющейся частью Холмогорского тектонического узла, выявлены признаки эндогеодинамических процессов. В верхней части разреза обнаружена зона трещиноватости, сопутствующая Северодвинскому глубинному разлому, в которой происходит инфильтрация воды, разгрузка пластовых газовых флюидов. Разлом можно охарактеризовать как открытый и водонасыщенный. В карбонатных породах выявлен карст.

В строении верхней части разреза в пределах всего Холмогорского тектонического узла следует ожидать наличие слабых трещиноватых пород, карстовых провалов.

Работа выполнена при частичной поддержке темы НИР лаборатории сейсмологии, № госрегистрации 122011300389-8.

Литература

1. Аплонов С. В., Бурзин М. Б., Вейс А. Ф. и др. Геодинамика и возможная нефтегазоносность Мезенского осадочного бассейна. СПб.: Наука, 2006. 319 с.

2. Басакина И. М., Царев А. М. Исследования проявлений глубинных тектонических нарушений в верхней части разреза сейсмическими методами (на примере Холмогорского тектонического узла) // Инженерная сейсморазведка и сейсмология — 2019: Сб. тез. науч.-практ. конф. / Под ред. М. Р. Садуртдинова, М. С. Судаковой. М.: Изд. дом Академии естествознания, 2019. С. 83—87.

3. Гамбурцев А. Г., Кондратьев О. К., Максаков В. С. Опыт выделения отраженных волн в зонах разломов // Сейсми-

ческие волновые поля в зонах разломов / Под ред. А. В. Николаева. М.: Наука, 1987. С. 145—154.

4. Егоркин А. В. Многоволновые глубинные сейсмические исследования // Геофизика. 1996. № 4. С. 25—30.

5. Кузин А. М. Флюиды в классификации разрывных нарушений. Отображение фазового состава флюида в зонах разрывных нарушений в параметрах сейсмического поля. Часть 1 // Актуальные проблемы нефти и газа: Электрон. науч. журн. 2016. Вып. 3(16); Часть 3 // Актуальные проблемы нефти и газа: Электрон. науч. журн. 2017. Вып. 1(16). URL: http://oilgasjournal.ru/issue_16/kuzin-part3.html; http://oilgasjournal.ru/issue_15/kuzin-part1.html (дата обращения 28.01.2022).

6. Кутинов Ю. Г., Чистова З. Б., Неверов Н. А. Новые данные о влиянии тектонических узлов на состояние окружающей среды на севере Русской плиты // Вестник Московского университета. Серия 5. География. 2020. № 5. С. 12—24.

7. Кутинов Ю. Г. Современный геодинамический режим Арктического сегмента земной коры и нефтегазообразование. Пенза: Социосфера, 2021. 281 с. ISBN 978-5-91990-145-7.

8. Леонов М. Г. Кристаллические протрузии как типовая структурно-тектоническая модель интрагранитных залежей углеводородов // Геотектоника. 2019. № 3. С. 24—41.

9. Макеев В. М., Макарова Н. В. Деформации глубинных слоёв земной коры Восточно-Европейской платформы: причины и следствия // Российский сейсмологический журнал. 2020. Т. 2. № 3. С. 57—69. DOI: https://doi.org/10.35540/2686-7907.2020.3.05.

10. Ушаков Г. Д., Ушаков М. Г. Экспериментальное изучение рассеивания упругих волн на шероховатой границе раздела // Геология и геофизика. 1993. № 2. С. 103—111.

11. Antonovskaya G. N., Basakina I. M., Vaganova N. V., Kapustian N. K., Konechnaya Ya. V., Morozov A. N. Spatiotemporal Relationship between Arctic Mid-Ocean Ridge System and Intraplate Seismicity of the European Arctic // Seismolog. Res. Lett. 2021. V. 92(5). Pp. 2876—2890. https://doi.org/10.1785/0220210024

12. Morozov A., Vaganova N., Konechnaya Y., Zueva I., Asming V., Noskova N., Sharov N., Assinovskaya B., Panas N., Evtyugina Z. Recent seismicity in northern European Russia // Journal of Seismology. 2020. Vol. 24. Pp. 37—53.

References

1. Aplonov C. V., Burzin M. B., Weiss A. F. et al. *Geodinamika i vozmoznaya neftegazonosnost Mezenskogo osadochnogo basseina* (Geodynamics and possible oil and gas potential of the Mezen sedimentary basin). Saint Petersburg: Nauka, 2006, 319 p.

2. Basakina I. M., Tsarev A. M. *Issledovaniya proyavleny glubinnyh tectonicheskih narushenj v verhnej chasti razreza seismicheskimi metodami (na primere Kholmogorskogo tectonicheskogo uzla). Sbornik tezisov nauchno-practicheskoj konferentsii 'Inzhenernaya seismorazvedka i seismologiya — 2019"; pod red. M. R. Sadurtdinova, M. S. Sudakovoj* (Manifestation studies of deep tectonic disturbances in the upper part of section by seismic methods (on the example of the Kholmogorsky tectonic node). Abstracts collection of the scientific and practical conference "Engineering seismic exploration and seismology — 2019"; edited by M.R. Sadurtdinov, M.S. Sudakova). Moscow: Publishing House of the Academy of Natural Sciences, 2019, pp. 83—87.

3. Gamburtsev A. G., Kondratiev O. K., Maksakov V. S. *Opit videleniya otrazhennyh voln v zonah razlomov. Seismicheskie volnovie polya v zonah razlomov / Pod red. A.V. Nikolaeva* (Experience of reflected waves selection in fault zones. Seismic wave fields in fault zones. Edited by A.V. Nikolaev). Moscow: Nauka, 1987, pp. 145—154.

4. Egorkin A. V. *Mnogovolnovie glubinnie seismicheskie issledovaniya* (Multi-wave deep seismic surveys). Geophysics, 1996, No. 4, pp. 25—30.

5. Kuzin A. M. *Fluidy v classifikatsii razryvnyh narusheniy. Otobrazhenie phazovogo sostava fluida v zonah razryvnyh narusheniy v parametrah seismicheskogo polya. Chast 1. Aktualnye problemy nefti i gaza. Electrony nauchniy journal. 2016. Vyp. 3(16). Chast 3. Aktualnye problemy nefti i gaza. Electrony nauchniy journal. 2017. Vyp. 1(16). (* Fluids in the faults classification. Mapping of the fluid phase composition in the fault zones in the seismic field parameters). Part 1. Actual problems of oil and gas: Electron. scientific journal, 2016, V. 3(16)). Available online: http://oilgasjournal.ru/issue_15/kuzin-part1.html (accessed on 28 January 2022). Part 3. Actual problems of oil and gas: Electron. scientific journal, 2017, V. 1(16)). Available online: http://oilgasjournal.ru/issue_16/kuzin-part3.html (accessed on 28 January 2022).

6. Kutinov Yu. G., Chistova Z. B., Neverov N. A. *Novye dannye o vliyanii tectonicheskih uzlov na sostoyanie okruzhaushchey sredy na severe Russkoi plity. Vestnik Moskovskogo universiteta*. (New data on the impact of tectonic nodes on the state of the environment at the north of the Russian plate. Bulletin of the Moscow University). Series 5, Geography, 2020, No. 5, pp. 12—24.

7. Kutinov Yu. G. *Sovremennyi geodinamicheskiy rezhim Arcticheskogo segmenta zemnoy kory i neftegazoobrazovanie* (Modern geodynamic regime of the Earth's crust Arctic segment and oil and gas formation). Penza: Research and Publishing Center "Sociosphere", 2021, 281 p. ISBN 978-5-91990-145-7.

8. Leonov M. G. *Cristallicheskie protruzii kak tipovaya structurno-tectonicheskaya model intragranitnyh zalezhey uglevodorodov* (Crystalline protrusions as a typical structural-tectonic model of intragranitic hydrocarbon deposits). Geotectonics, 2019, No. 3, pp. 24—41.

9. Makeev V. M., Makarova N. V. *Deformatsii glubinnyh sloev zemnoy kory Vostochno-Evropeiskoy platform: priciny i sledstviya. Rossiyskiy seismologicheskiy journal* (Deformations of the Earth's crust deep layers of the East European Platform: causes and consequences. Russian Seismological Journal, 2020, V. 2, No. 3, pp. 57—69. https://doi.org/10.35540/2686-7907.2020.3.05.

10. Ushakov G. D., Ushakov M. G. *Eksperimentalnoe izuchenie rasseivaniya uprugih voln na sherohovatoi granitse razdela* (Experimental study of elastic wave scattering at a rough interface). Geology and Geophysics, 1993, No. 2, pp. 103—111.

11. Antonovskaya G. N., Basakina I. M., Vaganova N. V., Kapustian N. K., Konechnaya Ya. V., Morozov A. N. Spatiotemporal Relationship between Arctic Mid-Ocean Ridge System and Intraplate Seismicity of the European Arctic. Seismolog. Res. Lett. 2021, V. 92(5), pp. 2876—2890. https://doi.org/10.1785/0220210024

12. Morozov A., Vaganova N., Konechnaya Y., Zueva I., Asming V., Noskova N., Sharov N., Assinovskaya B., Panas N., Evtyugina Z. Recent seismicity in northern European Russia. Journal of Seismology, 2020, V. 24, pp. 37—53.

Поступила в редакцию / Received 31.01.2022

УДК 552.57 DOI: 10.19110/geov.2022.2.3

Минералого-геохимические свойства углей Мугунского месторождения (Иркутский угольный бассейн)

Н. Р. Джумаян[1], В. И. Силаев[2], Е. А. Васильев[3], А. Ф. Хазов[2], И. В. Смолева[2], Б. А. Макеев[2]

[1]АО «ВНИГРИуголь», Ростов-на-Дону; *narinedzhumayan@mail. ru*
[2]Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *silaev@geo. komisc.ru*
[3]Санкт-Петербургский национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург
simphy12@mail.ru

Впервые получены результаты комплексных минералого-геохимических исследований углей Мугунского буроугольного месторождения раннесреднеюрского возраста. Изучены химический, фазовый и микроэлементный состав углей и угольных зол, термические свойства, раман-спектроскопия и изотопный состав углеродного вещества. Установлено, что источником терригенного материала для мугунских углей послужил пенеплен, характеризующийся высокой степенью латеритно-гипергенного изменения горных пород. Именно со степенью латеритизации терригенной примеси коррелируются многие геологические, минералого-геохимические и технологические свойства исследованных углей.

Ключевые слова: *Мугунское месторождение, Иркутский угольный бассейн, бурый уголь, литогеохимия углей, минеральный состав углей.*

Mineralogical and geochemical properties of coals of the Mugun deposit (Irkutsk coal basin)

N. R. Dzhumayan[1], V. I. Silaev[2], E. A. Vasiliev[3], A. F. Khazov[2], I. V. Smoleva[2], B. A. Makeev[2]

[1]JSC VNIGRIugol, Rostov-on-Don
[2]Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar
[3]Saint Petersburg National University of Mineral Resources «Gorny», Saint Petersburg

For the first time, the results of complex mineralogical and geochemical studies of coals of the Mugun lignite deposit of Early-Middle Jurassic age have been obtained. The chemical, phase and microelement composition of coals and coal ash, thermal properties, Raman spectroscopy and isotopic composition of carbon matter have been studied. It has been established that peneplain, characterized by a high degree of laterite-hypergene alteration of rocks, served as a source of terrigenous material for Mugun coals. Many geological, mineralogical, geochemical and technological properties of the studied coals are correlated with the degree of lateritization of the terrigenous admixture.

Keywords: *Mugun deposit, Irkutsk coal basin, brown coal, coal lithogeochemistry, mineral composition of coals.*

Введение

Мугунское месторождение углей открыто в 1946 году, поисковые и геологоразведочные работы проводились с 1960-х годов, а освоение месторождения началось в 1993 г. [19]. В настоящее время месторождение отрабатывается и угли используются только как твердое топливо, хотя по своим свойствам они потенциально представляют значительный интерес в качестве сырья для получения обеззоленных гиперуглей — новой и весьма продуктивной отрасли безотходных экологически безвредных углехимических производств [1, 10, 30]. Однако современное состояние изученности мугунских углей сильно сдерживает реализацию этой перспективы. Задача настоящей статьи состоит в заполнении этого пробела впервые полученными для углей Иркутского бассейна результатами комплексных спектроскопических, минералого- и изотопно-геохимических исследований.

Объект и методы исследований

Район Мугунского угольного месторождения находится в пределах северо-западной части Иркутского угленосного бассейна, приуроченного к Ангаро-Чулымскому прогибу. Основная часть месторождения расположена в крупной эрозионно-тектонической депрессии, фундамент которой сложен ордовикскими терригенными породами, а чехол — раннесреднеюрскими угленосными отложениями, характеризующимися ненарушенным пологим или слабонаклонным залеганием пластов (рис. 1). В это время на рассматриваемой территории сформировалась аллювиально-озерно-болотная угленосная формация, в рамках которой максимальная продуктивность была сосредоточена в зоне перехода от аллювиальных отложений к озерно-болотным [18]. Основным источником обломочного материала для угленосных отложений выступали терригенно-осадочные и метаморфические по-

Для цитирования: Джумаян Н. Р., Силаев В. И., Васильев Е. А., Хазов А. Ф., Смолева И. В., Макеев Б. А. Минералого-геохимические свойства углей Мугунского месторождения (Иркутский угольный бассейн) // Вестник геонаук. 2022. 2(326). С. 19–36. DOI: 10.19110/geov.2022.2.3.

For citation: Dzhumayan N. R., Silaev V. I., Vasiliev E. A., Khazov A. F., Smoleva I. V., Makeev B. A. Mineralogical and geochemical properties of coals of the Mugun deposit (Irkutsk coal basin). Vestnik of Geosciences, 2022, 2(326), pp. 19–36, doi: 10.19110/geov.2022.2.3.

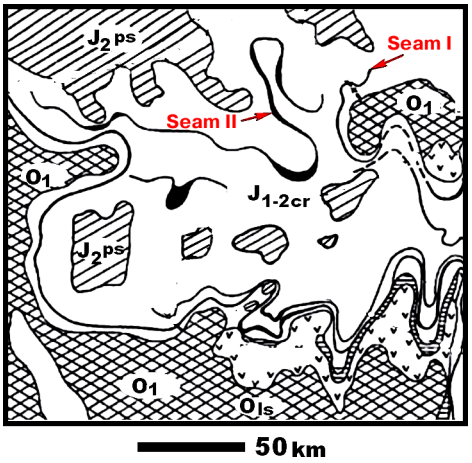


Рис. 1. Геологическое строение Мугунского угольного месторождения по [19] с показом наиболее продуктивных пластов, из которых были отобраны образцы для исследований

Fig. 1. The geological structure of the Mugun coal deposit according to [19] showing the most productive seams from which samples were taken for research

роды Восточного Саяна, Верхнеленского сводового поднятия и Северо-Байкальского нагорья.

Несогласно залегающая на эродированных палеозойских отложениях юрская угленосная толща подразделена на три свиты (снизу вверх): заларинскую, черемховскую и присаянскую. На Мугунском месторождении промышленная угленосность связана с так называемым горизонтом рабочих пластов черемховской свиты, отвечающей плинсбахскому и тоарскому ярусам нижней юры [12]. Здесь наиболее выдержанными и отрабатываемыми в настоящее время являются пласты I и II (пачки 1, 2), представительные образцы которых и послужили непосредственным объектом наших исследований.

Опробование угольных пластов и пачек осуществлялось в траншеях бороздовым методом вкрест простирания визуально наблюдаемых угольных литотипов в соответствии с требованиями ГОСТ 9815-75. Интервалы опробования варьировались от 10 до 30 см (табл. 1). В ходе исследований отобранных образцов применялся комплекс методов, включающий оптическую микроскопию, термографию (DTG-60A/60AH Shimadzu, Е. М. Тропников), рентгеновскую дифрактометрию (XRD-6000), рентгенофлюоресцентный анализ (XRD-6400 Shimadzu, С. Т. Неверов), аналитическую СЭМ (Tescan Vega, Е. М. Тропников, А. С. Шуйский), масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой (X-SERIES 2 с аналитическим комплексом Thermo Scientific, А. С. Парамонов), рамановскую спектроскопию (Renishaw In Via с лазером 787 нм), изотопную масс-спектрометрию (Delta V. Avantage с аналитическим комплексом Thermo Fisher Scientific). Определение содержаний микроэлементов было осуществлено в ЦКП «Аналитический центр» ИГ КарНЦ РАН, остальные анализы проводились в АО «ВНИГРИуголь» и ЦКП «Геонаука» ИГ Коми НЦ УрО РАН.

Таблица 1. Реестр образцов углей, отобранных для исследований

Table 1. Register of coal samples selected for research

№ п/п	№ обр Sample No.	Геологическая привязка Geological interpretation
1	1.1	Пласт II, пачка 2, западный борт западной траншеи Seam II, member 2, western flank of western trench
2	1.2	
3	1.5	
4	1.8	
5	1.11	
6	1.15	
7	1.16	
8	1.17	
9	2.3	Пласт II, пачка 1, северный борт западной траншеи Seam II, member 1, northern flank of western trench
10	2.6	
11	2.10	
12	2.14	
13	2.17	
14	4.4	
15	5.1	
16	5.2	
17	6.1	Пласт I, центральный блок и оконтуривающая траншея Seam I, central block and contouring trench
18	6.2	
19	6.4	
20	6.5	
21	6.6	
22	6.8	
23	6.9	
24	8	
25	8.1	
26	9.1	
27	9.3	

Общая характеристика, химизм углей

Угли Мугунского месторождения гумусовые и, несмотря на некоторые колебания по мацеральному составу, весьма однообразные — преимущественно витринитовые [5], что вообще характерно для бурых углей [21]. По блеску среди них наблюдаются полублестящие, тусклоблестящие, полуматовые и реже матовые разности с повышенной зольностью (рис. 2). Текстура углей линзовидно-полосчатая, линзовидно-штриховидная, изредка массивная. Излом преимущественно неправильно-угловатый, ступенчатый по кливажу, реже полураковистый и узловатый [3]. Угли — твердые и трещиноватые, согласно ГОСТ 25543-2013 относятся к бурым, технологической группе 3БВ (третий бурый витринитовый).

Анализу на химический состав подвергались продукты озоления углей, полученные ведущим технологом ИГ Коми НЦ УрО РАН О. В. Кокшаровой. Исходные образцы после растирки подвергались прокаливанию в муфельной печи в несколько этапов до достижения постоянной массы при взвешивании, т. е. до полного выгорания углеродного вещества. Полученные результаты показали следующее.

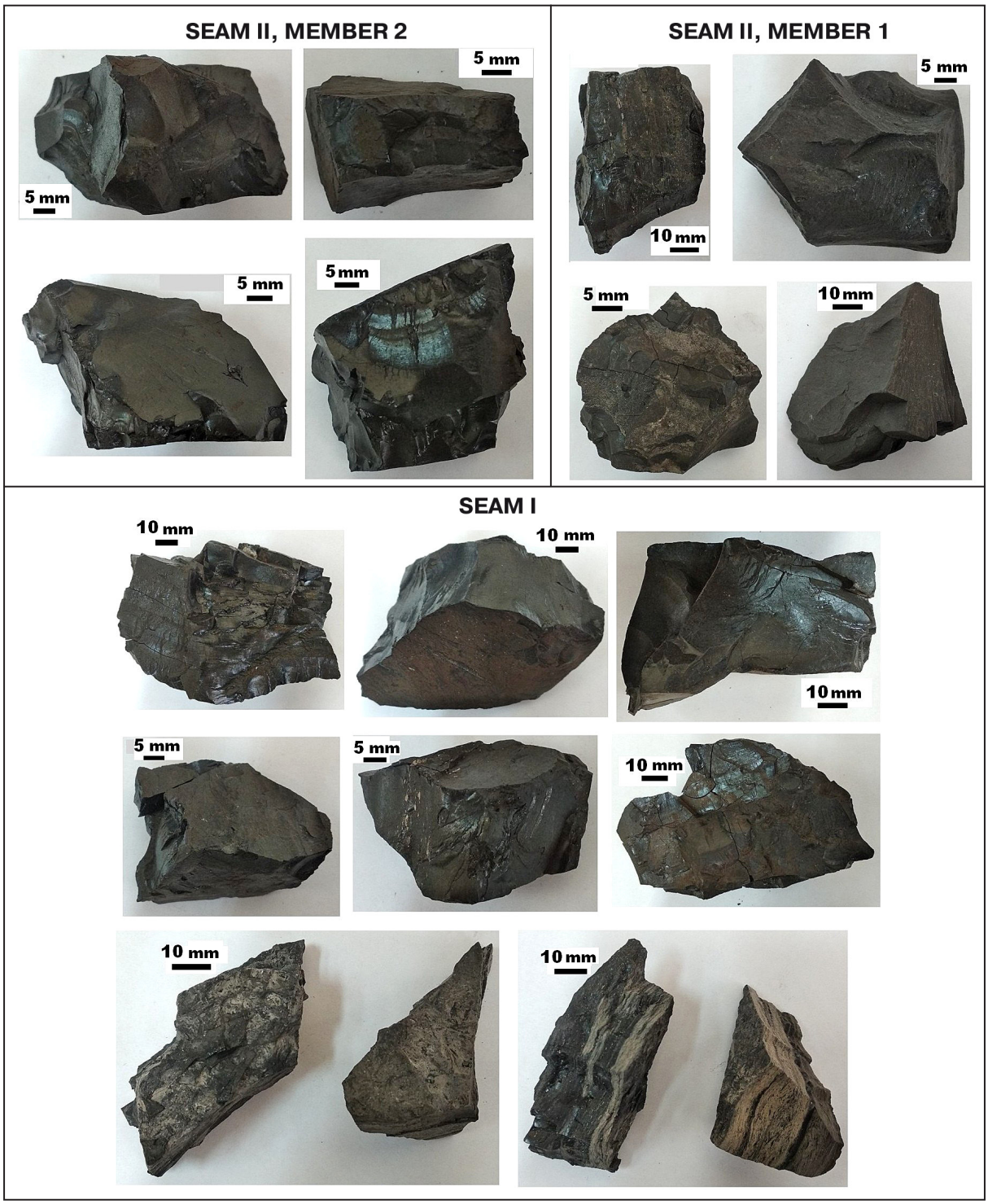


Рис. 2. Внешний вид и текстура исследованных образцов углей Мугунского месторождения

Fig. 2. Appearance and texture of the studied coal samples of the Mugun Deposit

Образцы углей из пачки 2 пласта II (10 определений) подразделились на малозольные с выходом золы в 2—3 вес. % (встречаемость до 90 %) и высокозольные с выходом золы 45—50 вес. %. Статистическая оценка зольности в этой группе образцов (среднее ± СКО, в скобках коэффициент вариации в %) — 2.58 ± 0.3 вес. % (12).

Среди образцов из пачки 1 пласта II большая часть углей оказалась мало- и среднезольной, с выходом золы 5—20 вес. % (встречаемость 56 %), реже встречаются высокозольные угли с выходом золы 27—45 вес. %. Статистическая оценка зольности — 22.38 ± 15.6 вес. % (70).

В пласте I (12 определений) малозольные угли показали выход золы в 3—7 вес. % (встречаемость 83 %), а высокозольные — до 50 вес. %. Кроме того, здесь установлены углистые аргиллиты с содержанием золы 50—66 вес. %. Статистическая оценка зольности по пласту — 14.31 ± 20.74 вес. % (145).

Таким образом, исследованные образцы углей Мугунского месторождения в среднем на 75 % являются малозольными, т. е. достаточно качественными. При этом минимальной зольностью характеризуются угли пачки 2 пласта II, в пачке 1 пласта II зольность углей возрастает более чем в 1.5 раза, а в пласте I опять сокращается почти до аналогичного показателя в пачке 2 пласта II.

Химический состав золы в исследованных образцах мугунских углей весьма специфичен, характеризуется незначительной сернистостью, но высокой глиноземистостью и железистостью при аномально низкой для терригенных пород кремнеземистостью (табл. 2). Пересчет полученных данных на литохимические модули [22, 24] приводит к выводу о сильной и при этом широко варьирующей гидролитической измененности терригенной примеси в мугунских углях. Так, в углях пачки 2 пласта II терригенная примесь по литохимическим характеристикам соответствует супержелезистым супергидролизатам. В углях пачки 1 пласта II она отвечает гипонорможелезистым гипонормогидролизатам, а в углях пачки 2 пласта II снова поднимается до гипонорможелезистых нормосупергидролизатов. Таким образом, выявляется общий для рассматриваемого разреза углей тренд возрастания степени гипергенного изменения терригенной примеси в направлении снизу вверх (рис. 3, а), что, очевидно, отражает хронологическую тенденцию усиления пенепленизации на соответствующих территориях.

Также обращают на себя внимание крайне низкие во всех образцах значения модуля нормированной щелочности, колеблющиеся за редким исключением в пределах 0.004—0.13. Это свидетельствует о том, что в терригенной примеси исследованных углей очень мало полевых шпатов (для альбита НЩ = 0.61) и слюд (НЩ = 0.3). Это также признак высокой степени гипергенного изменения терригенного материала.

Таблица 2. Химический состав продуктов озоления углей

Table 2. Chemical composition of coal ashing products

Компоненты Components	Пласт II, пачка 2 / Seam II, member 2								
	1.1	1.10	1.11	1.15	1.16	1.17	1.2	1.5	1.8
SiO_2	3.78	1.58	4.29	2.08	1.81	0.99	4.55	94.31	7.15
TiO_2	0.2	не обн.	не обн.	0.18	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.
Al_2O_3	11.4	10.29	12.53	7.34	7.65	8.67	4.37	0.39	5.73
Fe_2O_3	9.52	8.34	4.64	11.86	10.84	11.88	10.60	0.45	9.88
Cr_2O_3	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.
NiO	0.06	0.05	«	0.08	0.08	0.11	0.06	«	«
CoO	не обн.	не обн.	«	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	«	«
ZnO	«	«	«	«	«	«	«	«	«
MnO	0.19	0.15	«	0.21	0.21	0.21	0.16	«	«
MgO	7.56	9.09	7.39	7.33	7.03	6.52	8.50	0.57	7.11
CaO	43.22	43.40	42.62	47.29	45.16	46.40	46.52	2.54	43.59
SrO	0.16	0.07	не обн.	0.17	0.15	0.18	0.14	не обн.	0.16
Na_2O	0.36	не обн.	1.35	не обн.	0.84	0.48	0.37	«	1.17
K_2O	0.15	0.08	0.44	0.08	0.18	0.12	0.14	0.02	0.30
P_2O_5	0.05	0.05	0.22	0.04	не обн.	0.06	0.05	не обн.	не обн.
SO_3	23.35	26.90	26.52	23.34	26.05	24.38	24.54	1.72	24.91
Литохимические модули / Lithochemical modules									
Гидролизатный (ГМ) Hydrolyzate (HM)	7.59	17.54	5.72	12.84	14.1	27.34	5.16	0.01	3.18
Железный (ЖМ) Ferrous (FM)	0.84	0.83	0.37	1.61	1.44	1.39	2.46	1.15	1.72
Нормированной щелочности (НЩ) Normalized alkalinity (NA)	0.04	0.01	0.14	0.02	0.13	0.07	0.12	0.05	0.26

Продолжение таблицы 2 / Continuation of table 2

Компоненты Components	**Пласт II, пачка 1 / Seam II, member 1**								
	2.10	**2.14**	**2.17**	**2.3**	**2.6**	**4.4**	**5.1**	**5.2(А)**	**5.2(Б)**
SiO_2	10.55	24.87	18.18	48.61	32.15	47.91	50.66	56.16	47.15
TiO_2	0.29	0.72	0.43	0.63	0.47	0.27	0.77	0.76	0.65
ZrO_2	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	0.02	0.02	0.04	0.02
Al_2O_3	18.39	25.20	19.76	33.83	28.25	40.53	32.50	28.95	31.72
Fe_2O_3	7.33	4.60	13.59	3.44	3.74	1.19	4.87	2.86	3.61
Cr_2O_3	0.10	0.07	0.10	0.04	0.04	не обн.	0.05	0.03	0.05
NiO	0.04	0.03	0.16	0.02	0.03	0.01	0.02	0.01	0.02
CoO	не обн.	не обн.	0.09	0.01	0.01	не обн.	0.01	0.01	0.01
CuO	«	«	не обн.	не обн.	не обн.	«	0.03	«	0.02
ZnO	«	0.04	0.21	0.02	0.08	0.01	0.04	0.16	0.04
MnO	0.25	0.17	0.17	0.05	0.11	0.03	0.05	0.04	0.06
MgO	4.44	3.03	3.38	2.10	2.34	0.75	2.63	1.68	2.01
CaO	31.47	22.79	20.98	5.18	16.22	4.84	2.91	3.40	7.43
SrO	0.08	0.07	0.07	0.01	0.04	0.02	0.01	0.02	0.02
Na_2O	0.21	не обн.	0.29	не обн.	не обн.	не обн.	0.12	0.10	не обн.
K_2O	0.18	0.34	0.69	2.14	0.46	0.47	2.75	2.57	2.0
P_2O_5	0.05	0.04	0.10	0.09	0.07	0.06	0.10	0.16	0.07
SO_3	26.62	18.03	21.78	3.83	15.99	3.89	2.46	3.05	5.12
Гидролизатный Hydrolyzate	2.89	1.35	2.04	0.82	1.08	0.89	0.8	0.61	0.81
Железный Ferrous	0.41	0.18	0.68	0.01	0.13	0.03	0.15	0.1	0.1
Нормированной щелочности Normalized alkalinity	0.01	0.01	0.05	0.06	0.01	0.01	0.09	0.09	0.06

Продолжение таблицы 2 / Continuation of table 2

Компоненты Components	Пласт I / Seam I						
	6.1	**6.2**	**6.4**	**6.5**	**6.6**	**6.8**	**6.9**
SiO_2	33.87	27.91	6.58	10.64	7.44	25.51	18.92
TiO_2	0.40	0.09	0.24	0.11	не обн.	0.13	2.00
ZrO_2	не обн.	0.03	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	0.09
Al_2O_3	29.46	31.90	15.63	21.44	22.22	30.38	25.29
Fe_2O_3	0.32	0.24	0.46	0.36	0.37	0.26	0.28
Cr_2O_3	0.04	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.
NiO	0.01	«	«	0.02	«	0.02	0.01
CoO	не обн.	не обн.	«	не обн.	«	не обн.	«
CuO	0.08	«	«	«	«	«	«
ZnO	«	«	«	«	0.21	«	«
MnO	0.23	0.24	0.57	0.48	0.43	0.21	0.36
MgO	3.64	3.93	7.83	7.25	7.29	4.27	5.65
CaO	18.20	20.66	42.71	36.35	35.28	21.40	28.04
SrO	0.07	0.08	0.15	0.15	0.10	0.09	0.11
Na_2O	не обн.	0.20	0.19	не обн.	0.16	0.20	0.11
K_2O	0.23	0.13	0.21	0.09	0.12	0.16	0.22
P_2O_5	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	0.06	не обн.	0.04
SO_3	13.45	14.59	25.43	23.11	26.32	17.37	18.88
Гидролизатный Hydrolyzate	1.0	1.3	2.57	2.74	4.02	1.37	1.76
Железный Ferrous	0.02	0.01	0.06	0.04	0.04	0.02	0.02
Нормированной щелочности Normalized alkalinity	0.01	0.01	0.03	0.004	0.01	0.01	0.01

Окончание таблицы 2 / End of table 2

Компоненты Components	Пласт I / Seam I				
	8.1	8(А)	8(Б)	9.1	9.3
SiO_2	18.70	51.56	50.44	14.34	22.53
TiO_2	0.20	0.29	0.52	0.39	0.22
ZrO_2	не обн.	0.02	0.03	не обн.	не обн.
Al_2O_3	26.99	44.08	41.67	22.77	27.65
Fe_2O_3	0.48	0.21	0.21	0.31	0.53
Cr_2O_3	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	0.04
NiO	«	«	«	«	0.02
CoO	«	«	«	«	не обн.
CuO	0.03	«	«	0.03	0.02
ZnO	не обн.	«	«	не обн.	не обн.
MnO	0.39	«	0.02	0.33	0.20
MgO	5.60	0.54	0.74	5.57	4.41
CaO	28.31	1.80	3.06	32.88	25.88
SrO	0.09	0.01	0.02	0.14	0.11
Na_2O	0.14	не обн.	не обн.	0.31	0.17
K_2O	0.12	0.46	0.64	0.12	0.13
P_2O_5	0.05	0.07	0.07	не обн.	0.04
SO_3	18.90	0.96	2.58	22.81	18.05
Гидролизатный Hydrolyzate	1.78	0.88	0.86	2.03	1.46
Железный Ferrous	0.03	0.005	0.005	0.03	0.03
Нормированной щелочности Normalized alkalinity	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01

Примечание: ГМ = $(TiO_2+Al_2O_3+Fe_2O_3+MgO)/SiO_2$; ЖМ = $(Fe_2O_3+MnO)/(TiO_2+Al_2O_3)$; НЩ = $(Na_2O+K_2O)/Al_2O_3$
Note: ГМ = $(TiO_2+Al_2O_3+Fe_2O_3+MgO)/SiO_2$; ЖМ = $(Fe_2O_3+MnO)/(TiO_2+Al_2O_3)$; НЩ = $(Na_2O+K_2O)/Al_2O_3$
Не обн. — not found.

Необходимо подчеркнуть, что выявленные колебания степени гипергенной измененности терригенной примеси в мугунских углях обратно и сильно коррелируются с содержанием этой примеси. С ростом зольности углей состав зол явно изменяется в направлении от супергидролизатного до гипонормогидролизатного. Это весьма существенный вывод, поскольку он указывает на обратную корреляцию объема поступления терригенного материала в область углеобразования со степенью гипергенного изменения горных пород на подвергающихся эрозии территориях. Фактически это является формулой именно пенепленизации — постепенного выравнивания рельефа.

Следует, наконец, отметить, что на диаграмме М. Херрона (рис. 3, б) точки состава зол из мугунских углей сильно сдвинуты относительно невыветрелых терригенных пород в область аномального обогащения алюминием и железом в полном соответствии с различиями зол по степени гипергенной измененности. Это тоже подтверждает наш вывод о сносе терригенного материала в мугунские угли с территорий, на которых горные породы подвергались значительному химическому выветриванию.

Минерально-фазовый состав углей

Фазовый состав углей и зол анализировался методами рентгеновской дифрактомерии и аналитической сканирующей электронной микроскопии. Как известно, в углях углеродное вещество состоит из трех рентгенографических фаз [9]: 1) промежуточной (Пф) с широким гало на дифрактограммах с максимумом при d = 3—3.5 Å — аморфная смесь органических молекул; 2) полинафтеновой ($H_ф$) с гало при d = 4—5 Å — плоские молекулы с клатратной структурой, состоящие из конденсированных нафтеновых групп, разделенных метиленовыми мостиками, и парафиновые цепочки; 3) неизвестной пока в самостоятельном виде, но проявляющейся на дифрактограммах полосами при d = 8 и 15—20 Å. Исследования мугунских углей показали, что их образцы по рентгенографическим свойствам можно подразделить на два типа (рис. 4—6).

К первому типу относятся малозольные угли, характеризующиеся на дифрактограммах только гало с максимумом при 4—4.5 Å. Это соответствует преобладанию в соответствующем углеродном веществе полинафтеновой фазы. Состояние (зрелость) этой фазы можно оценить по величине уширения дифрактометрической полосы на половине ее высоты — FWHM. Анализ показал, что эта величина в рассматриваемом типе углей колеблется в пределах от 16 до 8, явно упорядочиваясь по группам образцов. Для образцов из пачки 2 пласта II она статистически составляет 14.1 ± 1.85; для образцов из пачки 1 пласта II — 8.6 ± 0.84; для образцов из пласта I — 11.96 ± 1.68. Таким образом, из приведенных данных следует, что проанализированные образцы не только различаются по степени зрелости Нф (с ростом зрелости гало становится уже), но и различаются именно в соответствии с ростом

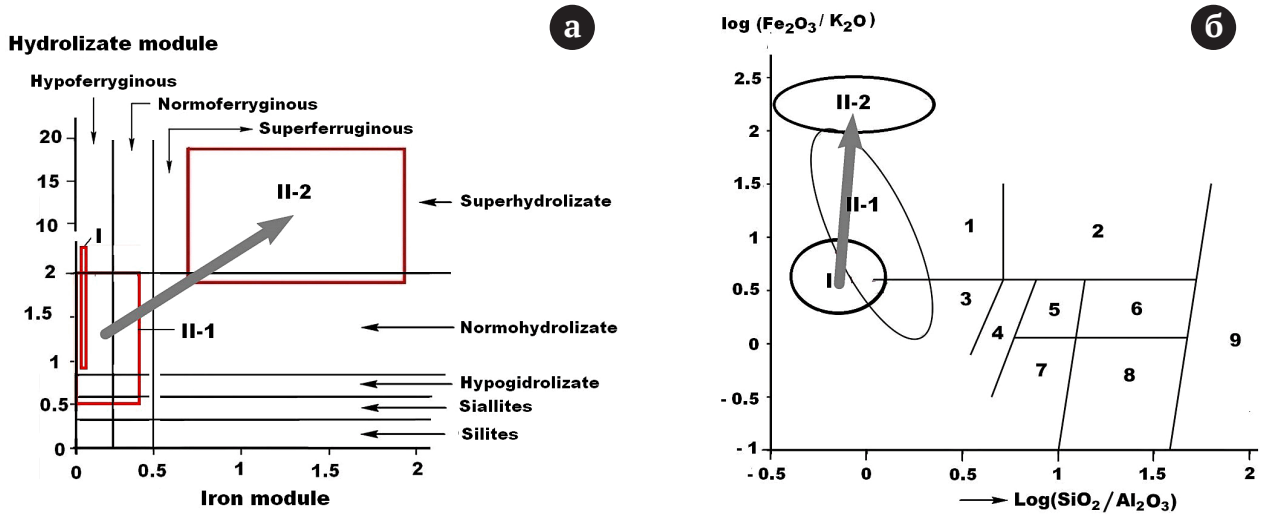


Рис. 3. Химизм золы мугунских углей в координатах литохимических модулей (а) и на диаграмме М. Херрона [28]. На **а, б**: I, II-1, II-2 — данные по образцам соответственно пласта I, пачки 1 пласта II и пачки 2 пласта II. Области состава литотипов на **б**: 1 — ожелезненные глинистые сланцы, 2 — глинистые сланцы, 3 — ожелезненные песчаники, 4 — вакки (глинистые песчаники), 5 — лититы (песчаники), 6 — сублититы, 7 — аркозы (полевошпатовые песчаники), 8 — субаркозы, 9 — кварцевые песчаники. Стрелками показан тренд гипергенного преобразования терригенной примеси в направлении снизу вверх по разрезу угольной толщи

Fig. 3. Chemistry of Mugun coal ash in coordinates of lithochemical modules (a) and on the diagram of M. Herron [28]. On a, b: I, II-1, II-2, data on samples, respectively, of layer I, member 1 of seam II, and member 2 of seam II. Areas of composition of lithotypes on b: 1 — ferruginous shales, 2 — shales, 3 — ferruginous sandstones, 4 — wackes (argillaceous sandstones), 5 — lithites (sandstones), 6 — sublitites, 7 — arkoses (feldspar sandstones), 8 — subarcoses, 9 — quartz sandstones. Arrows show the trend of hypergene transformation of terrigenous admixture in the direction from bottom to top along the section of the coal strata

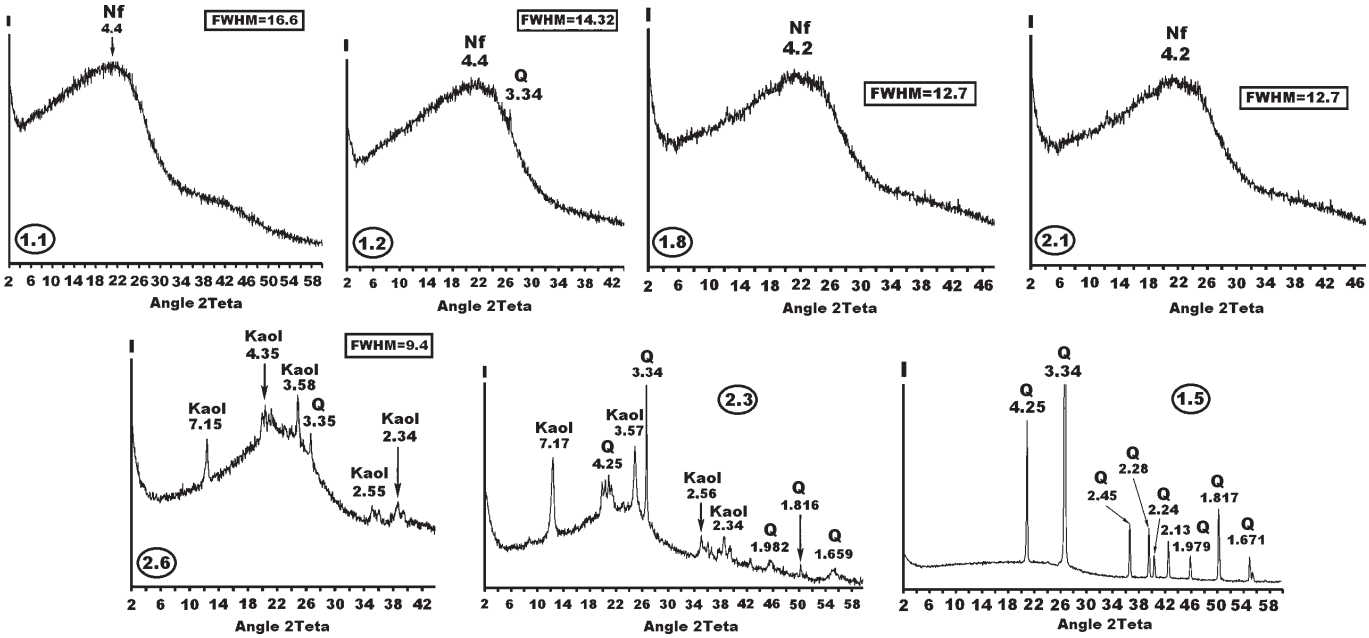


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы углей пачки 2 пласта II: полоса с определенной FWHM отвечает полинафтеновой фазе ($Н_ф$). Узкие линии — отражения на минералах: Кв — кварц, Каол — каолинит. В кружках приведены номера образцов

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of seam II of member 2: a band with a certain FWHM corresponds to the polynaphthenic phase (Нф). Narrow lines — reflections on minerals: Кв — quartz, Каол — kaolinite. The circles show the sample numbers

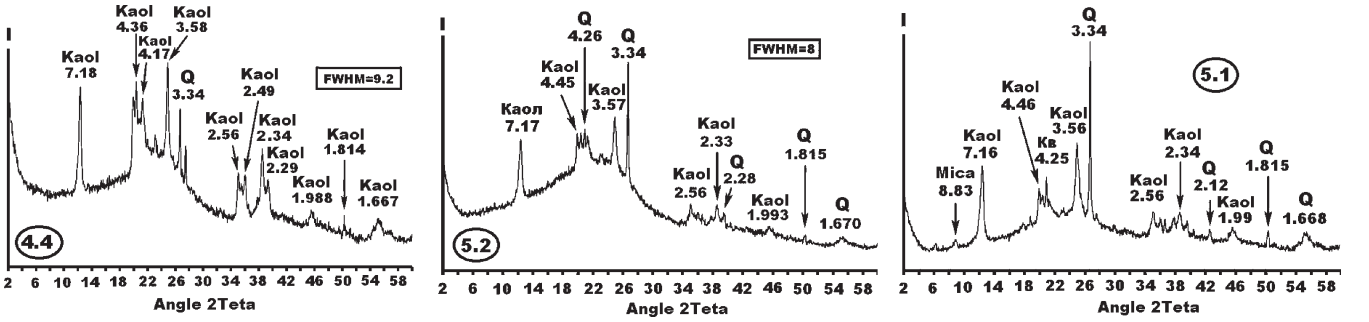


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы углей пачки 1 пласта II

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of coals of member 1 of seam II

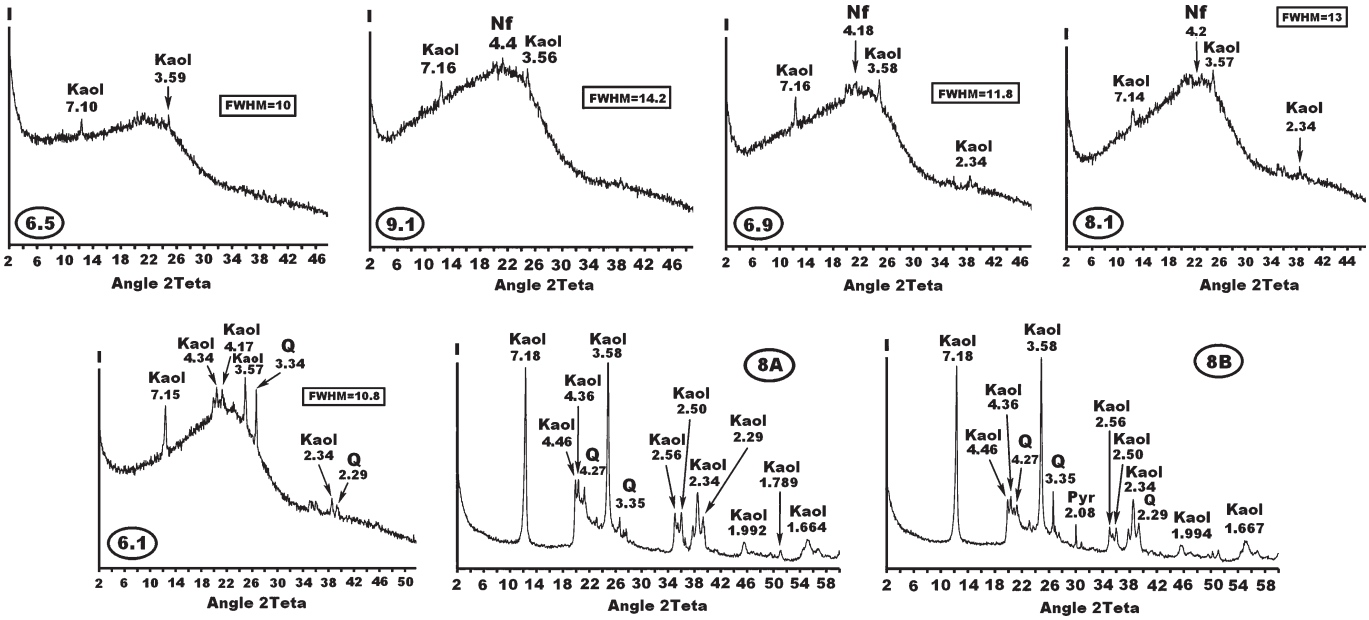


Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы углей пласта I

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of coals of seam I

степени гипергенного изменения терригенной примеси. Образцы с наиболее измененной примесью в пачке 2 пласта II, венчающей угольный разрез, характеризуются углеродистым веществом с наименьшей степенью зрелости Нф.

Ко второму типу мы отнесли образцы высокозольных углей, в рентгеновских дифрактограммах которых гало проявляется в гораздо меньшей степени (подъем кривой в области 18—30° углов 2Тета), но при этом присутствует множество узких рефлексов, отвечающих в основном каолиниту и кварцу. Эти рефлексы, очевидно, соответствуют важнейшим минералам терригенной примеси в углях.

Часть минералов в мугунских углях была зарегистрирована в ходе электронно-микроскопических исследований [6]. Это прежде всего относительно крупные частицы каолинита размером (60—200) × (30—90) мкм и несколько более мелкие зерна кварца размером (70—80) × (15—20) мкм. Обнаружены также единичные индивиды циркона, барита, сфалерита размером (15—85) × (5—45) мкм и фрамбоиды пирита диаметром 30—50 мкм, особенно характерные для бурых углей [8]. Фазовая диагностика пирита осуществлена по важнейшим для него рентгеновским отражениям (d, Å, в скобках индексы hkl): 3.12—3.13 (111); 2.70—2.71 (200); 2.42 (210); 2.21 (211); 1.912—1.914 (220); 1.631—1.633 (311); 1.561—1.563 (222). Особый интерес представляют находки в углях микрокристаллов пирита размером до 50 мкм очень редкого для этого минерала октаэдрического габитуса. Ранее аутигенный пирит с такой кристалломорфологией был описан в ископаемых копролитах земноводных раннетриасового и палеогенового возраста как результат кристаллизации в кислых условиях [16]. Кроме упомянутых выше минералов, в мугунских углях был установлен ильменит состава $(Fe_{0.98}(Mg,Co)_{0.04})_{1.02}TiO_3$ [27].

Рентгеновское исследование непосредственно угольных зол значительно расширило ассортимент минеральных примесей в мугунских углях. Отмеченные ниже наиболее распространенные в золах минералы охарактеризованы системами соответствующих рентгеновских отражений (d, Å; в скобках индексы hkl).

Ангидрит: 3.85—3.89 (111); 3.48—3.49 (002); 3.14 (200); 2.85—2.86 (210); 2.78—2.79 (121); 2.47—2.48 (022); 2.33—2.34 (202); 2.21 (212); 2.17—2.19 (103); 2.08—2.09 (113); 2.000—2.003 (301); 1.930—1.937 (222); 1.866—1.870 (230); 1.745—1.747 (004); 1.647—1.649 (232); 1.588 (133); 1.562—1.564 (024).

Кварц: 4.23—4.27 (100); 3.33—3.34 (101); 2.45—2.47 (110); 2.27—2.28 (102); 2.23—2.24 (111); 2.12—2.13 (200); 1.975—1.981 (201); 1.814—1.817 (112); 1.800—1.801 (003); 1.669—1.676 (202); 1.658 (103); 1.543 (211).

Плагиоклаз: 6.48 ($1\bar{1}0$); 4.69 ($0\bar{2}2$); 4.04 ($\bar{2}02$); 3.91 ($1\bar{1}2$); 3.68 (200); 3.62 (130); 3.26 ($2\bar{2}0$); 3.19 ($\bar{2}04$); 3.13 (220); 3.04 ($1\bar{3}2$); 2.94 ($0\bar{4}2$); 2.84 (132); 2.02 ($\bar{4}04$); 1.966 (221); 1.928 (040); 1.886 (400); 1.713 (240); 1.691 (420); 1.601 (041).

Слюда: 9.93—10.07 (002); 5.00—5.03 (004); 4.46—4.48 (110); 3.33—3.34 (006); 2.99 (025); 2.85 (115); 2.57 ($20\bar{2}$); 2.51 (008); 2.00—2.01 (0010);

Гематит: 3.66—3.67 (012); 2.66—2.70 (104); 2.51—2.54 (110); 2.21 (113); 1.836—1.840 (024); 1.591—1.595 (018).

Муллитоподобная фаза (в печных золах): 5.39 (110); 3.77 (200); 3.42 (120); 3.39 (210); 2.89 (001); 2.69 (220); 2.54 (111); 2.43 (130); 2.40 (310); 2.29 (201); 2.21 (121); 2.12 (230).

Отсутствие в золах каолинита, наиболее типичного для терригенной примеси в исследованных углях, объясняется его диссоциацией при нагревании. Очевидно, что обнаруженная в золах муллитоподобная фаза и есть продукт термического превращения исходного каолинита.

Микроэлементы

В составе мугунских углей выявлено 49 микроэлементов с общим содержанием 295—1250 г/т [6], прямо коррелирующимся с содержанием в углях терригенной примеси. В собственно угольной золе такое содержание составляет 5660—6112 г/т (табл. 3). Сравнительная оценка этих данных с кларками в бурых и каменных углях, а также их золах [22] показывает следующее.

В образцах малозольных углей кларки концентрации (КК) микроэлементов составляют в среднем 0.71, что, очевидно, объясняется именно малым содержанием терригенной примеси. В образцах средневысокозольных мугунских углей значения КК уже достигают в среднем 1.21. Золы таких углей характеризуются

Таблица 3. Содержание микроэлементов (г/т) в углях и золах

Table 3. The content of trace elements (ppm) in coals and ashes

Элементы Elements	Угли / Coals								Золы / Ashes		
	1.1	2.4	2.9	4.5	5.3	6.5	8	9.2	1	2	3
Be	6.77	2.19	2.35	2.01	1.65	1.06	0.83	1.01	6.03	6.28	6.38
P	0	10.5	17.65	19.71	21.6	0	102.4	9.66	302.4	308.6	306.3
As	0	0	1.49	2.37	0	0	0	1.55	0	2.78	2.5
Rb	0.16	2.67	2.18	3.72	3.08	0.34	3.73	0.35	10.83	10.24	9.34
Zn	7.92	73.19	77.93	36.12	34.91	35.41	12.17	21.28	29.55	29.9	29.0
Pb	0.83	5.58	10.22	12.32	9.49	1.84	31.59	4.1	4.76	4.94	4.1
Bi	0.07	0.14	0.17	0.24	0.23	0.06	0.92	0.09	0.08	0.08	0.07
Th	0.11	3.77	6.34	8.0	7.48	0.92	25.67	3.36	34.74	35.0	30.28
Mo	0.62	2.1	1.61	1.68	1.7	1.57	0.8	0.98	7.42	7.83	7.26
Ag	0.02	0.04	0	0	0	0.03	0	0	0	0	0
Cd	0.01	0.16	0.16	0.15	0.19	0.04	0.12	0.14	0.29	0.25	0.26
Сумма элементов-эссенциалов (Э) Sum of essential elements	16.51	100.34	120.1	86.32	80.33	41.27	178.23	42.52	396.1	405.9	395.49
Li	9.64	15.3	36.25	55.14	47.1	5.0	168.5	13.68	149.8	152.0	146.6
Ti	27.43	375.3	412.4	583.4	609.2	54.02	1708.0	221.0	2005.0	2059.0	1994.0
V	0	29.93	44.52	33.5	34.01	1.06	7.78	9.65	104.6	107.9	102.5
Cr	4.11	22.72	24.39	23.8	24.56	4.32	5.37	10.59	76.3	77.62	73.56
Mn	29.39	71.49	75.25	71.69	71.95	170.8	65.75	94.56	1062.0	1040.0	955.0
Co	8.83	12.25	9.12	12.2	14.63	1.79	1.06	7.75	32.66	32.87	31.23
Ni	21.58	24.08	24.16	26.64	23.34	8.51	12.14	15.07	66.2	66.82	67.39
Cu	10.86	19.33	13.22	20.5	20.48	20.77	16.51	11.89	89.57	93.98	89.02
Sn	0.42	0.97	1.41	1.75	1.63	0.4	8.7	0.9	4.4	4.56	4.23
Sb	2.22	0.44	0.59	0.32	0.31	0.16	0.17	0.16	0.56	0.58	0.41
Zr	1.66	23.4	45.89	49.66	45.44	14.37	144.6	32.84	245.2	268.3	234.9
Sr	77.31	96.75	93.36	91.36	91.22	171.6	121.6	152.8	1015	1006	880.3
Y	14.57	20.3	21.64	20.6	18.98	18.98	7.09	4.49	10.8	87.9	73.65
Ga	4.95	4.73	10.67	7.4	5.68	1.38	16.15	2.93	13.44	13.66	12.4
Cs	0.02	0.23	0.18	0.26	0.25	0.04	0.25	0.03	1.01	0.94	0.79
Ba	19.79	40.59	43.21	56.76	51.25	19.14	49.02	16.87	200.9	195.7	159.7
Hf	0.05	0.7	1.51	1.67	1.43	0.4	3.89	0.96	7.07	6.73	6.56
U	0.07	1.37	6.23	2.26	2.1	0.57	1.86	0.86	10.24	9.96	9.32
Сумма физиогенно-активных элементов Sum of physiogenous active elements	232.9	759.88	864.0	1058.91	1063.56	493.31	23.84.44	597.03	5094.75	5224.52	4841.56

Окончание таблицы 3 / End of table 3

Элементы Elements	Угли / Coals								Золы / Ashes		
	1.1	2.4	2.9	4.5	5.3	6.5	8	9.2	1	2	3
Sc	3.84	7.3	9.46	7.94	7.58	4.47	6.11	6.78	25.08	25.21	21.24
Nb	0.14	3.7	15.57	6.69	5.69	0.59	8.96	2.64	18.31	18.77	17.69
Te	0	0	0	0	0.06	0.06	0.1	0	0	0.31	0
Ta	0.02	0.2	0.37	0.47	0.41	0.03	1.71	0.17	1.54	1.5	1.44
W	0.87	1.99	1.48	1.41	1.29	1.54	0.56	0.96	0.18	0.16	0.14
Tl	0.1	0.12	0.12	0.13	0.13	0.09	0.56	0.09	0.16	0.16	0.14
La	1.84	11.99	13.52	16.15	16.84	4.81	19.03	7.3	89.96	86.22	76.72
Ce	4.02	25.68	29.66	33.73	35.47	9.73	33.51	13.92	184.6	181	159.5
Pr	0.43	2.61	3.3	3.6	3.78	1.17	3.13	1.71	19.58	18.25	16.83
Nd	2.07	11.82	14.51	15.54	16.25	4.97	11.47	7.57	80.33	76.29	67
Sm	0.66	2.69	3.73	3.55	3.55	1.12	1.92	1.77	17.82	16.89	14.69
Eu	0.16	0.57	0.58	0.61	0.61	0.12	0.22	0.31	1.96	1.79	1.43
Gd	1.12	2.93	3.71	3.45	3.3	1.07	1.3	1.74	16.29	15.48	13.49
Tb	0.22	0.46	0.63	0.55	0.51	0.15	0.2	0.28	2.65	2.44	2.14
Dy	1.61	2.85	3.93	3.22	2.98	0.9	0.98	1.71	15.06	14.55	12.77
Ho	0.41	0.66	0.85	0.69	0.63	0.18	0.18	0.36	3.09	2.91	2.55
Er	1.33	1.88	2.54	2.09	1.89	0.56	0.5	1.11	9.17	8.68	7.69
Tm	0.17	0.26	0.39	0.3	0.27	0.08	0.07	0.17	1.32	1.26	1.1
Yb	1.02	1.69	2.67	1.98	1.84	0.55	0.48	1.11	8.8	8.41	7.43
Lu	0.16	0.28	0.42	0.31	0.29	0.09	0.07	0.17	1.33	1.27	1.12
Сумма элементов-антибионтов (АБ) Sum of antibiont elements	20.19	79.68	107.44	102.41	103.37	32.28	91.06	49.87	497.23	481.55	425.11
Итого / Total	296.6	939.9	1091.54	1247.64	1247.26	566.86	269.29	689.42	5998.08	6111.92	5662.16

средним КК = 1.25. Таким образом, устанавливается факт обогащения микроэлементами большинства исследованных образцов мугунских углей и угольных зол относительно соответствующих кларков, что, скорее всего, объясняется гипергенной измененностью терригенной примеси.

По отношению к углеродному веществу микроэлементы в мугунских углях можно подразделить на три функциональные группы [14]: 1) элементы-эссенциалы, накапливающиеся в растительных и животных организмах; 2) физиогенно-активные элементы, промежуточные по отношению к организмам; 3) элементы-антибионты, токсичные для организмов и имеющие источником горные породы. Согласно полученным данным, суммарная концентрация микроэлементов в мугунских углях составляет (793.61 ± 397.61) г/т при коэффициенте вариации 50.1 %. В золах этих углей концентрация тех же элементов почти на порядок выше — (5921.07 ± 231.79) при гораздо более однородном распределении — коэффициент вариации 4 %.

Расчеты показали, что валовое содержание микроэлементов в исследованных образцах прямо коррелирует с зольностью углей (коэффициент 0.83), т. е. микроэлементы в углях в основном обеспечиваются именно золой. Тем не менее отношение групповых концентраций элементов-эссенциалов и антибионтов оказалось заметно выше именно в относительно бедных микроэлементами углях — 1.11 ± 0.4, а не в золах — 0.86 ± 0. 07. То же демонстрируют и отношения содержаний эссенциального Zn к физиогенно-активной Cu: в углях это отношение составляет (2.26 ± 1.74) г/т, а в золах — (0.33 ± 0.01). Таким образом, как минимум часть эссенциальных микроэлементов обеспечивается преимущественно углеродным веществом.

В связи с выявленным фактом гипергенной измененности терригенной примеси в мугунских углях целесообразно рассмотреть пропорцию между групповым содержанием микроэлементов-гидролизатов и суммой щелочных и щелочно-земельных микроэлементов. Расчеты показали, что в углях отношение между этими группами элементов составляет 2.86 ± 1.78, а в золах — 2.14 ± 0.14. Таким образом, устанавливается, что и в углях, и в золах содержание элементов-гидролизатов, обычно накапливающихся именно в продуктах латеритного выветривания, значительно превышает содержание подвижных при гипергенезе щелочных и щелочно-земельных элементов. Это, конечно, согласуется с нормосупергидролизатным составом терригенной примеси в исследованных углях.

Среди выявленных микроэлементов особый интерес представляют лантаноиды, попадающие в угли исключительно с терригенным материалом и являющиеся в силу этого важным геохимическим индикатором. В нашем случае было проведено нормирование содержаний лантаноидов в мугунских углях и их золах на PAAS-эталон (среднее содержание элементов в постархейских австралийских сланцах). Полученные результаты (рис. 7) приводят к следующим выводам.

Исследованные образцы углей характеризуются в 5—10 раз меньшей концентрацией лантаноидов, чем типичные терригенные породы, а постугольные золы, напротив, по сравнению с эталонными породами заметно обогащены этими элементами. Кривые нормированных концентраций в углях и золах, кроме двух исключений, имеют субгоризонтальное простирание (La_N/Yb_N = 0.36—0.78). К исключениям из этого правила относятся, во-первых, кривая, полученная для образца углей из пачки 2 пласта II, характеризующегося золой с высокой степенью химического выветривания

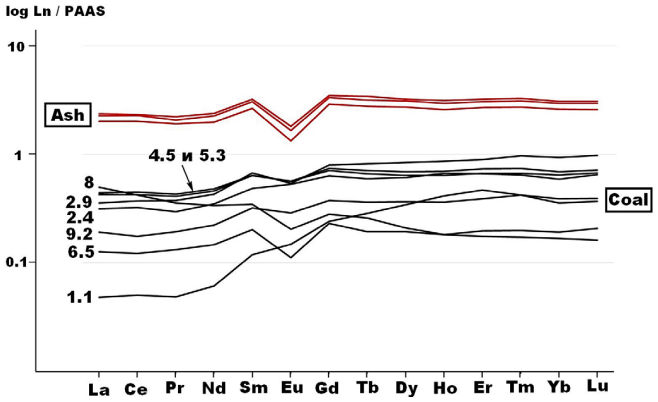


Рис. 7. Содержания лантаноидов в исследованных образцах углей и угольных зол, нормированные на среднюю концентрацию лантаноидов в постархейских австралийских сланцах (PAAS)

Fig. 7. Lanthanide contents in the studied samples of coals and coal ash, normalized to the average concentration of lanthanides in post-Archean Australian shales (PAAS)

(ГМ = 7.59), а во-вторых, кривая для образца № 8 из пласта I, отличающегося наименьшей степенью гидролитического изменения (ГМ = 0.86—0.88) терригенной примеси. В первом аномальном случае выявлен тренд последовательного и сильного возрастания нормированных концентраций лантаноидов иттриевой подгруппы (La_N/Yb_N = 0.13), как это уже отмечалось для продуктов химического выветривания [25]. А во втором случае в образце углей с наименьшей степенью гипергенной измененности терригенной примеси, напротив, наблюдается тренд понижения (La_N/Yb_N = 2.98) нормированных концентраций иттриевых лантаноидов. Таким образом, выявляется факт зависимости содержания лантаноидов в мугунских углях от степени гипергенного изменения в них терригенной примеси: PAAS-нормированные концентрации иттриевых лантаноидов в углях повышаются в направлении от углей с наименее гипергенно измененной терригенной примесью (пачка 2 пласта II) к углям с промежуточно измененной примесью (пласт I) и далее скачкообразно возрастают в углях с максимально измененной примесью (пачка 2 пласта II).

На всех кривых нормированных концентраций проявляется европиевый минимум, что характерно именно для горных пород, претерпевших на земной поверхности гипергенные преобразования и по этой причине практически не содержащих полевых шпатов и темноцветных силикатов.

Углеродное вещество

Наиболее общей характеристикой углеродного вещества в углях являются данные термического анализа [4]. На полученных нами довольно однообразных кривых нагревания в диапазоне 20—650 °С зарегистрированы один эндотермический и серия экзотермических эффектов (рис. 8—10, табл. 4). Эндотермический эффект с максимумом при 88—106 °С соответствует этапу «высушивания» препарата, т. е. потери абсорбционной химически слабо связанной воды. Экзотермические эффекты, обусловленные выгоранием углеродного вещества, представлены на кривой нагревания пиками и перегибами разной интенсивности в ди-

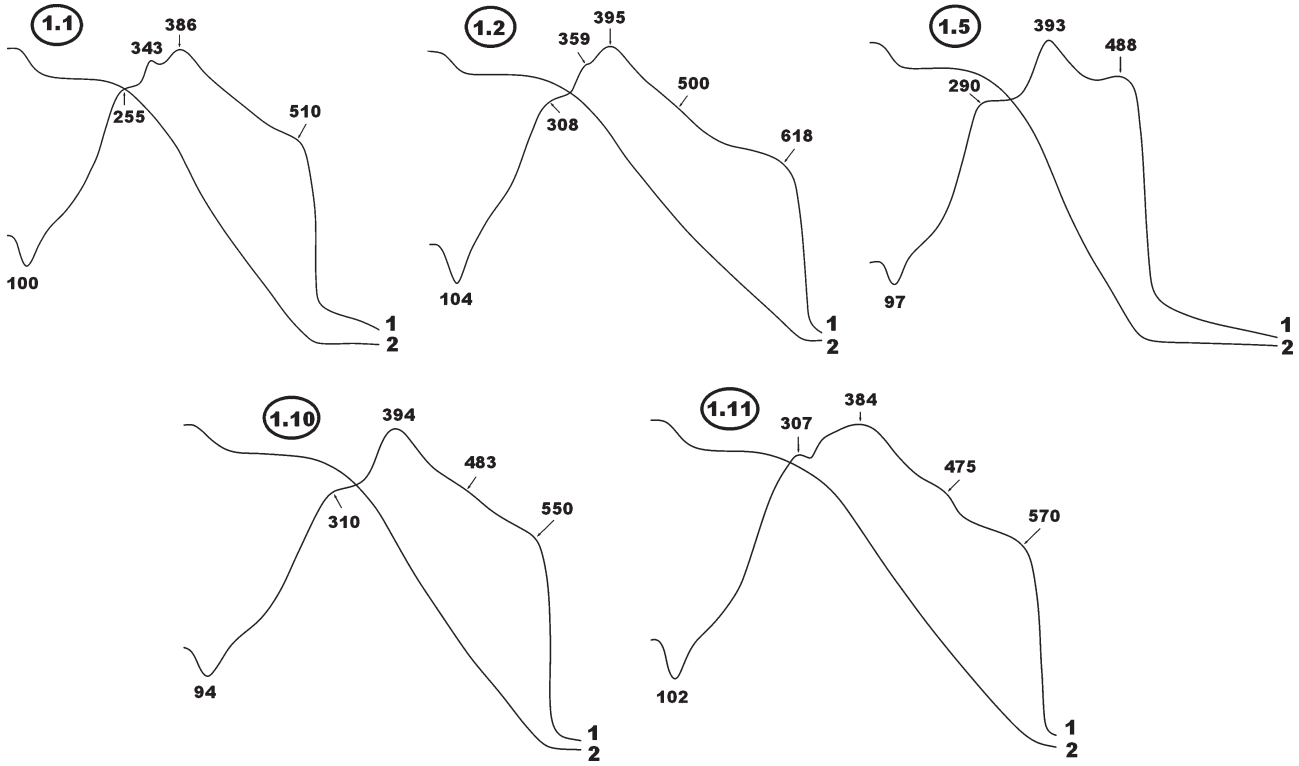


Рис. 8. Результаты термического анализа углей из пачки 2 пласта II: 1, 2 — соответственно кривые нагревания и потери веса. Цифры — температуры экстремумов в °С. В кружках — номера образцов

Fig. 8. Results of thermal analysis from member 2 of seam II: 1, 2 — heating and weight loss curves, respectively. Numbers are temperature extremes in °C. The circles show sample numbers

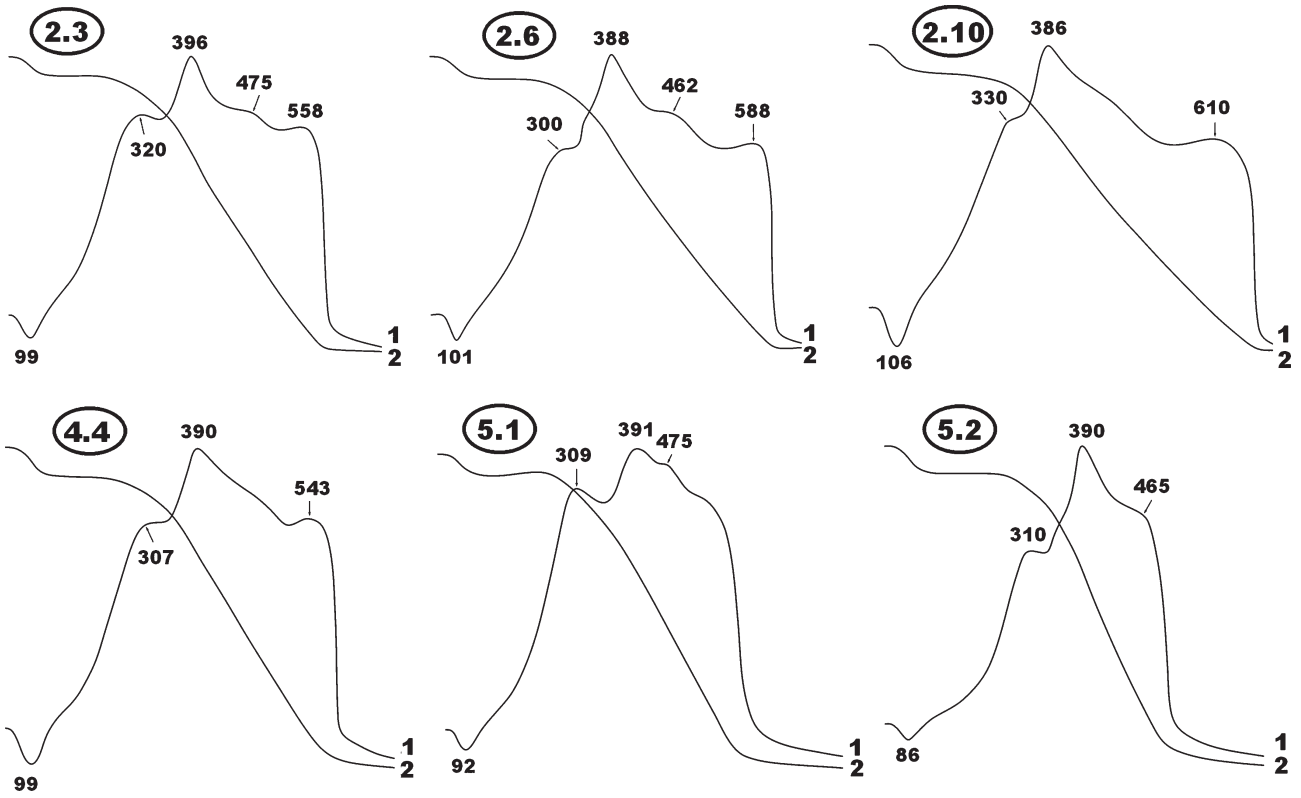


Рис. 9. Результаты термического анализа углей из пачки 1 пласта II: 1, 2 — соответственно кривые нагревания и потери веса. Цифры — температуры экстремумов в °С. В кружках — номера образцов

Fig. 9. Results of thermal analysis of coals from member 1 of seam II: 1, 2 — curves of heating and weight loss, respectively. Numbers are temperature extremes in °C. The circles show sample numbers

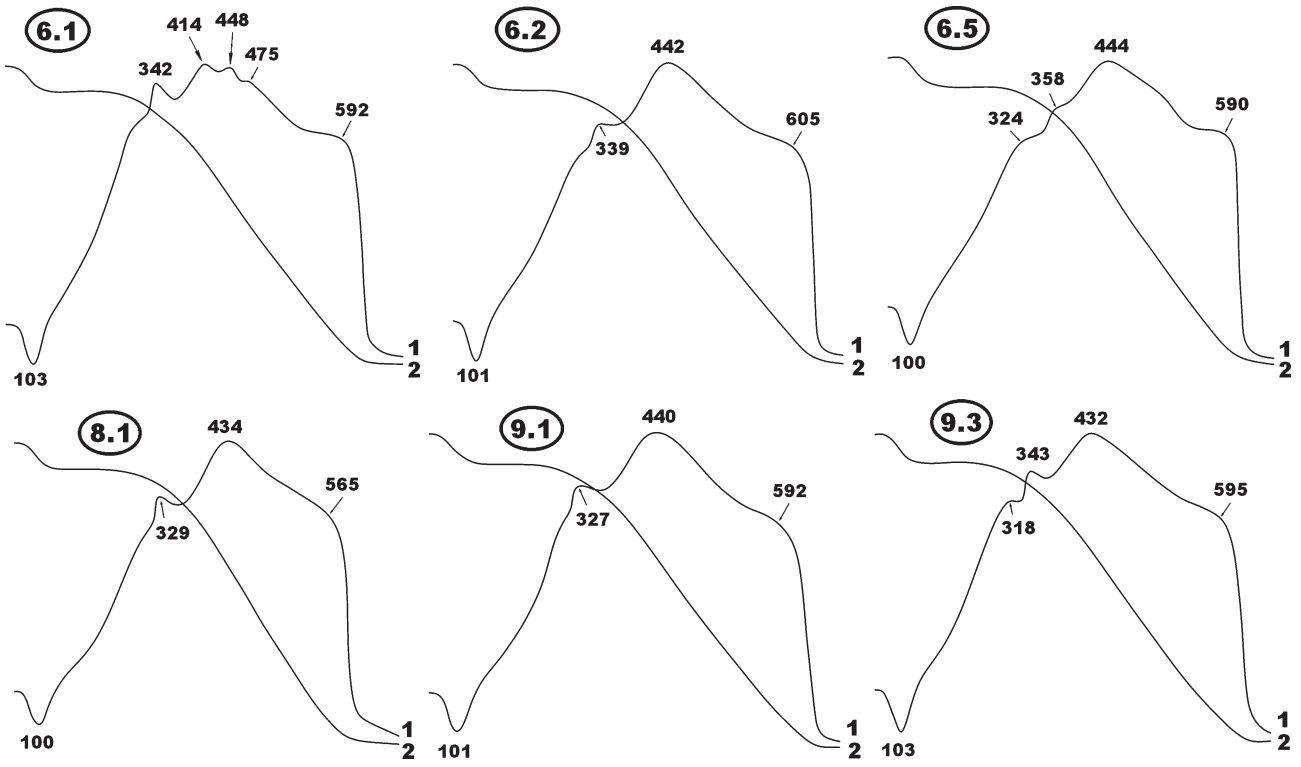


Рис. 10. Результаты термического анализа углей из пласта I: 1, 2 — соответственно кривые нагревания и потери веса. Цифры — температуры экстремумов в °С. В кружках — номера образцов

Fig. 10. Results of thermal analysis of coals from seam I: 1, 2 — heating and weight loss curves, respectively. Numbers are temperature extremes in °C. The circles show sample numbers

апазоне 255—610 °С. При этом на всех кривых выделяется основной пик наибольшей интенсивности, располагающийся примерно посредине вышеуказанного диапазона. Положение его максимума варьируется в среднем от 390 °С на термограммах образцов из пачек 1, 2 пласта II до 435 °С в образцах из пласта I. Возможно, причина такого расхождения состоит в том, что угли пласта I характеризуются более высокой степенью гумификации [7]. Это и приводит к увеличению в них содержания углерода и гуминовых кислот и, как следствие, к возрастанию термической устойчивости.

Полученные термические данные могут помочь в определении происхождения и степени углефикации первичного углеродного вещества. В качестве источника такой информации могут выступить скорректированные температуры начала и максимума выгорания углеродного вещества, отвечающие основному экзотермическому пику на кривых нагревания [13]. На соответствующей диаграмме (рис. 11) практически все точки исследованных образцов попали на ступень II «лестницы Жерара», отвечающей термическим свойствам гумито-сапропелитов, низших керитов и асфальтитов. Очевидно, что это вполне соответствует бурым углям с относительно невысокой степенью углефикации исходного углеродного вещества.

Фазовый состав углеродного вещества в мугунских углях анализировался методом рамановской (комбинационного рассеяния) спектроскопии, весьма эффективной при исследованиях структурного состояния и степени метаморфизации подобного рода объ-

Таблица 4. Термические свойства углей и результаты их озоления

Table 4. Thermal properties of coals and the results of their ashing

Серия Series	№ обр. Sample No.	Зольность, мас. % Ash content wt.%	Термические эффекты, °С / Thermal effects, °С							Потеря веса при озолении, % Weight loss after ashing, %	
			Энтотермический Ento-thermal	Экзотермические / Exothermal							
				1	2	3	4	5	6		
Пласт II, пачка 2	1.1	2.89	100	255	343	386	не обн.	510	не обн.	96.95	
	1.10	2.56	94	310		394	«	550	«	97.28	
	1.11	2.87	102	307		384	475	570	«	96.13	
	1.15	2.69	101	322		388	482	не обн.	610	96.04	
	1.16	2.69	Не анализировался / Not analyzed								
	1.17	2.53	«								
	1.20	2.10	99	285		325	390	500	575	не обн.	96.9
	1.2	2.10	104	308		359	395	не обн	не обн.	618	96.9
	1.5	45.20	97	290			393	488	«	не обн.	53.4
	1.8	2.80	Не анализировался / Not analyzed								
Среднее, интервал Average, interval		2.58 ± 0.30	94—104	255—322		325—359	384—395	475—500	510—575	610—618	90.51 ± 16.37
Пласт II, пачка 1 Seam II, member 1	2.10	5.05	106			330	386	495		610	86.13
	2.14	8.53	101	298		326	388	449	577	не обн.	83.4
	2.17	7.27	100	304			383	461	585	«	91.5
	2.3	27.33	99			320	396	475	558	«	72.1
	2.6	11.69	101	300			388	462	588	«	85.5
	4.4	33.39	99	307			390	не обн.	543	«	67.2
	5.1	44.31	92	309			391	440, 475		«	54.3
	5.2 (А)	44.23	86	310			390	465		«	51.1
	5.2 (Б)	19.67	96	308			388	450	540	«	79.4
Среднее, интервал Average, interval		22.38 ± 15.6	92—106	298—310		320—330	383—390	440—495	540—588	610	74.51 ± 14.41
Пласт I Seam I	6.1	9.29	103	330		342	414	448, 475	592	не обн.	91.9
	6.2	7.08	101	300		339	380	442	605	«	91.66
	6.4	3.3	Не анализировался / Not analyzed								
	6.5	3.99	100	325		358	444	515	590	не обн.	95.0
	6.6	3.56	98	319		353	436	512	592	«	96.5
	6.8	6.98	98	320			440		570	«	92.2
	6.9	6.42	102	315		351	437	не обн.	592	«	93.5
	8А	65.14	88	329		не обн	424	475	не обн.	«	32.8
	8Б	51.06	94	315		«	418	не обн.	«	«	41.5
	8.1	5.21	100	329		«	435	«	565	«	94.4
	9.1	4.34	101	327		«	440	«	592	«	94.6
	9.3	5.35	103	325		«	432	«	595	«	93.4
Среднее Average		14.31 ± 20.74	88—103	300—329		339—358	380—444	442—515	565—605	не опр.	83.41 ± 23.0
Дерево обугленное (с вулкана Алаид) Charred tree (from Alaid volcano)		не опр.	91	303		345	434	не обн.	не обн.	не обн.	77.08
«		«	91	314		не обн.	431	«	«	«	73.86

Note. Не обн. / not found.

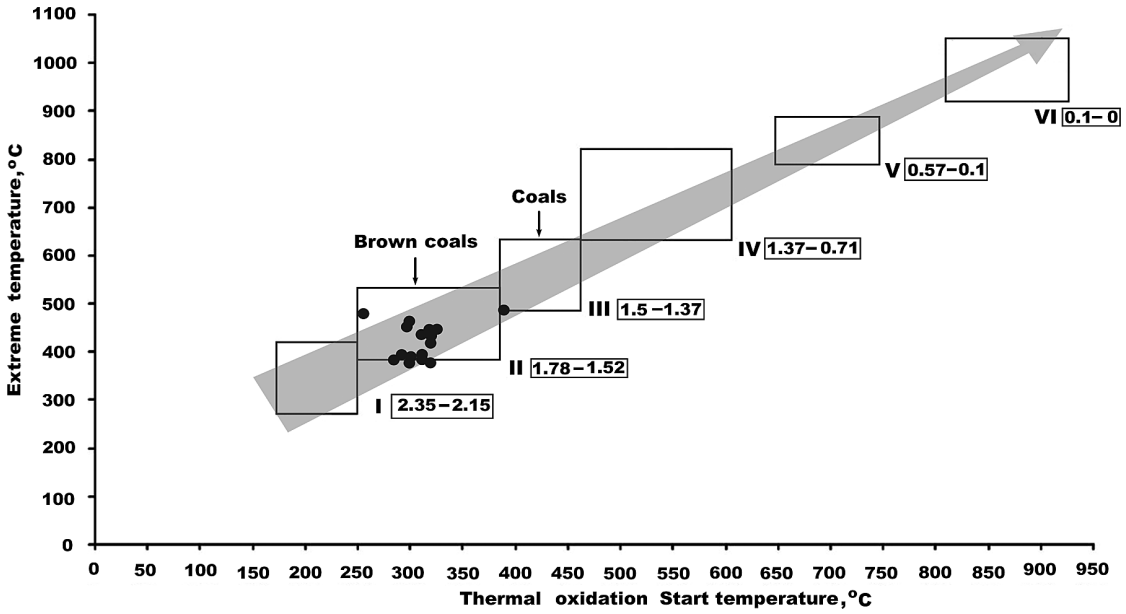


Рис. 11. Современный вариант «лестницы сгорания» Шарля Жерара (диаграмма термической устойчивости углеродных веществ). *Ступени*: I — современные растения, микрогрибы, желчные камни, остаточное ОВ в современных осадках, сапропелиты; II — гумито-сапропелиты, низшие кериты, асфальты; III — кериты, асфальтиты; IV — высшие кериты, антраксолиты, шунгиты; V — графит, карбонадо; VI — микроалмазы и алмазы с бриллиантовой огранкой. *Цифры в рамках* — значения модуля углеродизации (атомного отношения H/C). Точками показаны данные для исследованных образцов углей. Стрелка — генеральный вектор углеродизации

Fig. 11. A modern version of Charles Gerard's «combustion ladder» (diagram of thermal stability of carbon substances). Stages: I — modern plants, microfungi, gallstones, residual OM in modern sediments, sapropelites; II — humito-sapropelites, lower kerites, asphalts; III — kerites, asphaltites; IV — higher kerites, anthraxolites, shungites; V — graphite, carbonado; VI — microdiamonds and brilliant-cut diamonds. The numbers in the frames are the values of the carbonization modulus (atomic ratio H/C). The dots show the data for the studied coal samples. The arrow is the general vector of carbonization

ектов [15]. Известно, что в соответствующих спектрах растительного и животного органического вещества выявляется только сильная люминесценция в интервале 640—815 нм при полном отсутствии рамановских линий. Это объясняется первичным органомолекулярным строением ОВ. В спектрах, полученных от углеродизированных осадков и бурых углей, преобладает люминесценция в области 650—810 нм, но уже с проявлением малоинтенсивных уширенных рамановских линий с максимумами при 1350—1380 $см^{-1}$ (линия D, обусловленная A_{1g}-модой колебаний атомов углерода) и 1580—1605$см^{-1}$ (линия G, E_{2g}-мода). Такой спектр свидетельствует об углеродном веществе, уже полимеризованном на ранней стадии метаморфизации. В спектрах каменных углей преобладают рамановские линии — более интенсивная и менее уширенная D-линия с максимумом при 1350—1380 $см^{-1}$ и G-линия с максимумом при 1580—1605 $см^{-1}$. Антрациты демонстрируют почти исключительно рамановские спектры с двумя интенсивными и узкими линиями D и G с максимумами соответственно при 1300—1350 и 1550—1600 $см^{-1}$ при соотношении интенсивностей D > G. Такая спектроскопия свидетельствует о том, что антрациты уже обладают полукристаллическим строением, что иногда приводит к их отождествлению с графитоидами [20]. Наконец, графиты, в отличие от охарактеризованных выше углеродных веществ, обладают кристаллическим строением, что выражается присутствием в рамановских спектрах узкой и интенсивной G-линии с максимумом при 1590—1600 $см^{-1}$, сочетающейся с одной-двумя дополнительными линиями второго порядка с максимумами в области 2500—2650 $см^{-1}$. Иногда в КР-спектрах графитов появляется малоинтенсивная уширенная линия при 1290—1300 $см^{-1}$, свидетельствующая об ультрадисперсной («наноструктурной») примеси разупорядоченного графитоида.

В полученных для мугунских углей спектрах (рис. 12) явно преобладает люминесценция, на фоне которой для части образцов намечаются две сильно уширенные

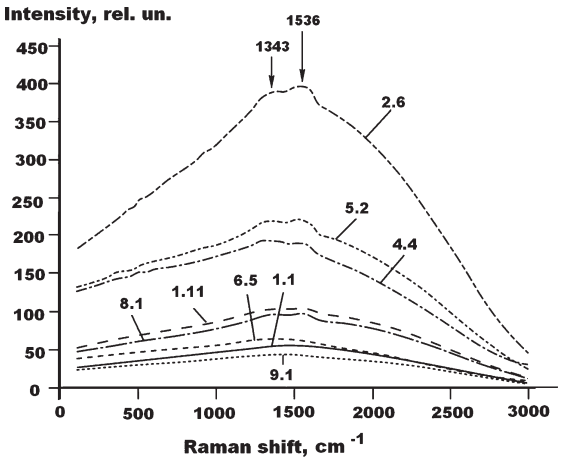


Рис. 12. КР-спектры, полученные от образцов мугунских углей; цифры у кривых — номера проанализированных образцов

Fig. 12. Raman spectra obtained from samples of Mugun coals; figures next to the curves are the numbers of the analyzed samples

малоинтенсивные рамановские линии с максимумами около 1340—1345 $см^{-1}$ (D-линия) и 1535—1540 $см^{-1}$ (G-линия). При этом установлено, что для малозольных углей (2.5—5.5 вес. %) характерен исключительно люминесцентный тип спектра, который обычно приписывают наименее углефицированному органическому веществу [26]. А вот средне- и высокозольным (11—45 вес. %) мугунским углям более свойственны смешанные люминесцентно-рамановские спектры с тенденцией увеличения интенсивности КР-линий по мере возрастания зольности углей. В целом полученные нами спектры вполне отвечают именно бурым углям.

Фундаментальной характеристикой органических веществ является изотопный состав углерода и азота [17]. В рассматриваемом случае изотопные данные (табл. 5) определенно свидетельствуют о континентальном древесно-растительном происхождении органического вещества мугунских углей, отличаясь как от соответствующих параметров в континентально-зоогенном первичном веществе (рис. 13), так и в органическом веществе морских осадков [11]. Это совпадает с данными углепетрографии и свидетельствует о гумусовой природе мугунских углей.

Таблица 5. Изотопный состав углерода и азота в углеродном веществе углей, ‰

Table 5. Isotopic composition of carbon and nitrogen in carbon matter of coals, ‰

Серия / Series	№ обр / Sample No.	$\delta^{13}C_{PDB}$	$\delta^{15}N_{Air}$
Пласт II, пачка 2 Seam II, member 2	1.1	−25.37	2.35
	1.10	−25.5	4.17
	1.15	−24.85	0.14
	1.2	−26.86	3.01
Среднее ± СКО / Average ± RMS		−25.65 ± 0.86	2.42 ± 1.69
Пласт II, пачка 1 Seam II, member 1	2.17	−26.8	0.98
	2.6	−24.9	0.12
	4.4	−26.44	0.3
	5.1	−26.01	0.30
	5.2	−25.11	1.5
Среднее ± СКО / Average ± RMS		−25.85 ± 0.82	0.59 ± 0.64
Пласт I Seam I	6.1	−26.32	1.64
	6.4	−25.25	0.65
	6.9	−25.06	0.65
	8	−25.31	0.34
	9.1	−26.13	-9.38
	9.3	−26.3	0.85
Среднее ± СКО / Average ± RMS		−25.73 ± 0.58	0.63 ± 0.66

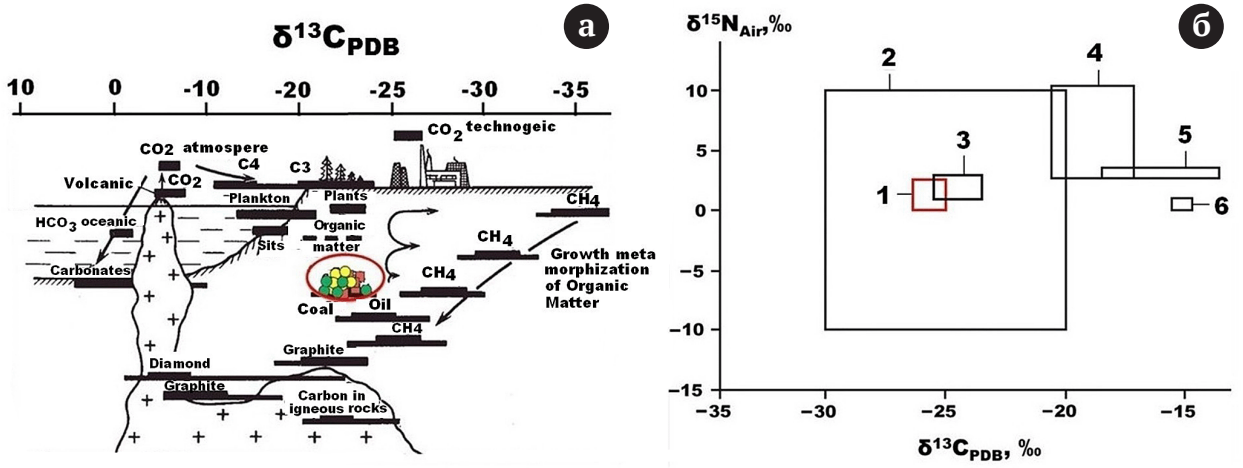


Рис. 13. Органическое вещество в координатах изотопного состава углерода и азота. **а**: данные по углям Мугунского месторождения (в красном кружке) на фоне схемы природных вариаций изотопного состава углерода [2]; **б**: 1 — угли Мугунского месторождения; 2 — современные травы, лишайники, мхи, грибы, кустарники [29]; 3 — современные деревья; 4—6 — соответственно бактерии, морские микроводоросли, микродрожжи [14]

Fig. 13. Organic matter in the coordinates of the isotopic composition of carbon and nitrogen. a: data on coals from the Mugun deposit (in the red circle) against the background of the scheme of natural variations in the carbon isotopic composition [2]; b: 1 — coals of the Mugun deposit; 2 — modern grasses, lichens, mosses, fungi, shrubs [29]; 3 — modern trees; 4—6, bacteria, marine microalgae, and microyeasts, respectively [14]

Заключение

Впервые получены результаты комплексных спектроскопических, минералого- и изотопно-геохимических исследований углей Мугунского буроугольного месторождения раннесреднеюрского возраста, входящего в состав Иркутского угленосного бассейна. Изученные образцы углей подразделились на малозольные с выходом золы в 2—10 вес. % (встречаемость до 90 %) и высокозольные с выходом золы до 50 вес. %.

Химический состав золы, полученной за счет мугунских углей, весьма специфичен, характеризуясь незначительной сернистостью, но высокой глиноземистостью и железистостью при аномально низкой для терригенных пород кремнеземистостью. Пересчет полученных данных на литохимические модули привел к выводу о сильной и при этом широко варьирующей гипергенной измененности терригенной примеси в исследованных углях, большей частью отвечающей нормосупержелезистым нормосупергидролизатам. Выявлены тенденция возрастания степени выветрелости терригенной примеси в углях в направлении снизу вверх по угленосному разрезу и обратная корреляция объема поступления терригенного материала в область углеобразования со степенью гипергенного изменения горных пород на подвергающихся эрозии пенепленах.

По рентгенографическим свойствам исследованные образцы можно подразделить на два типа. К первому типу относятся малозольные угли, характеризующиеся на дифрактограммах только гало с максимумом при 4—4.5 Å. Это соответствует преобладанию в соответствующем углеродном веществе полинафтеновой фазы, зрелость которой обратно коррелирует со степенью гипергенного изменения терригенной примеси в углях. Ко второму типу отнесены образцы высокозольных углей, в рентгеновских дифрактограммах которых гало проявляется в гораздо меньшей степени, но присутствует множество узких рефлексов, отвечающих в основном каолиниту и кварцу.

В составе мугунских углей выявлено 49 микроэлементов с общим содержанием 295—1250 г/т, прямо коррелирующим с содержанием в углях терригенной примеси. Большинство изученных образцов мугунских углей и угольных зол обогащено относительно угольных кларков микроэлементами, что объясняется гипергенной измененностью терригенной примеси. По отношению к углеродному веществу микроэлементы в мугунских углях можно подразделить на три функциональные группы: 1) элементы-эссенциалы, накапливающиеся в растительных и животных организмах; 2) физиогенно-активные элементы, промежуточные по отношению к организмам; 3) элементы-антибионты, обусловленные терригенной примесью. Расчеты показали, что групповые содержания микроэлементов прямо коррелируют с зольностью углей, т. е. микроэлементы всех функциональных групп в углях в основном обеспечиваются именно золой. Тем не менее обнаружено, что часть эссенциальных элементов связана с углеродным веществом. Выявлена также важная геохимическая информативность лантаноидов в мугунских углях. PAAS-нормированные концентрации иттриевых лантаноидов в углях повышаются в направлении от углей с наименее гипергенно измененной терригенной примесью к углям с промежуточно измененной примесью и далее скачкообразно увеличиваются в углях с максимально измененной примесью.

Результаты изучения термических свойств мугунских углей указали на соответствие последних гумито-сапропелитам, низшим керитам и асфальтитам, что вполне соответствует бурым углям с невысокой степенью углефикации.

В КР-спектрах, полученных для мугунских углей, явно преобладает люминесценция, на фоне которой для части образцов намечаются две сильно уширенные и малоинтенсивные рамановские линии с максимумами около 1340—1345 (D-линия) и 1535—1540 (G-линия) $см^{-1}$. При этом установлено, что для малозольных углей характерен исключительно люминесцентный тип спектра, а вот для высокозольных — смешанный люминесцентно-рамановский. При этом интенсивность рамановских линий возрастает с увеличением зольности углей.

Полученные изотопные данные свидетельствуют о континентальном древесно-растительном происхождении первичного органического вещества мугунских углей, что характеризует их как типичные гумусовые угли.

За ценное содействие в исследованиях авторы благодарят ведущего химика-технолога О. В. Кокшарову и аналитиков С. Т. Неверова, А. С. Парамонова (ИГ Кар НЦ РАН), Е. М. Тропникова и А. С. Шуйского. За полезное обсуждение полученных результатов авторы признательны профессору Ростовского госуниверситета д. г.- м. н. В. Е. Закруткину и научному сотруднику ИГ Коми НЦ УрО РАН к. г.- м. н. О. С. Котик.

Литература

1. *Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С., Кузьмин Д. В., Валяева О. В., Деревесникова А. А., Белый В. А.* Химическая структура углей Воркутинского района и выделенных из них гипероглей по данным аналитического пиролиза // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2018. № 8. С. 8—12.

2. *Галимов Э. М.* Природа биологического фракционирования изотопов. М.: Наука, 1981. 247 с.

3. *Джумаян Н. Р.* Петрология углей Мугунского месторождения // Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента: Материалы 28-й науч. конф. ИГ Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар: Геопринт, 2019. С. 42—46.

4. *Джумаян Н. Р., Наставкин А. В.* Исследование бурых углей Мугунского месторождения методом дериватографического анализа // Химия твердого топлива. 2018. № 4. С. 11—15.

5. *Джумаян Н. Р., Наставкин А. В.* Мицеральный и химический составы бурых углей Мугунского месторождения // Химия твердого топлива. 2019. № 4. С. 3—8.

6. *Джумаян Н. Р., Шумилова Т. Г., Светов С. А.* Элементы-примеси в углях Мугунского месторождения (Иркутский угольный бассейн) // Химия твердого топлива. 2021. № 6. С. 59—66.

7. *Иванова В. П., Касатов Б. К., Красавина Т. Н., Розинова Е. П.* Термический анализ минералов и горных пород. Л.: Недра, 1974. 399 с.

8. *Кизильштейн Л. Я.* Генезис серы в углях. Ростов н/Д: Изд-во Ростовского ун-та, 1975. 200 с.

9. *Королев Ю. М.* Закономерности рентгеновских фазовых преобразований органических веществ в природных условиях и в лабораторно-технологических процессах // ДАН. 2002. Т. 382. № 2. С. 221—224.

10. *Ожогина Е. Г., Серов И. В., Кривощеков Н. Н., Ануфриева С. И., Луговская И. Г., Шувалова Ю. Н., Чантурия Е. Л.* Особенности вещественного состава каменных углей Хакассии и продуктов их сжигания // Углерод: минералогия, геохимия и космохимия: Материалы международной конференции. Сыктывкар: Геопринт, 2003. С. 133—135.

11. *Орлова А. Ю., Хисамов Р. С., Базаревская В. Г., Полудеткина Е. Н., Фадеева Н. П., Шарданова Т. А.* Геохимия органического вещества отложений карбонатного девона Южно-Татарского свода // Георесурсы. 2021. Т. 2. № 2. С. 87—98.

12. *Решения* III Межведомственного регионального стратиграфического совещания по мезозою и кайнозою Средней Сибири / МСК СССР. Новосибирск, 1981. 91 с.

13. *Силаев В. И., Ковалева О. В., Меньшикова Е. А., Петровский В. А.* «Лестница сгорания» Шарля Жерара или шкала термической устойчивости углеродистых веществ в приложении к геологии // Органическая минералогия: Материалы III Российского совещания по органической минералогии. Сыктывкар: Геопринт, 2009. С. 42—47.

14. *Силаев В. И., Кокин А. В., Павлович Н. В., Шанина С. Н., Киселева Д. В., Васильев Е. А., Мартиросян О. В., Смолева И. В., Филиппов В. Н., Хазов А. Ф., Шуйский А. С., Щемелинина Т. Н., Игнатьев Г. В., Слюсарь А. В.* Первые результаты комплексных исследований современных микроорганизмов физико-химическими и минералого-геохимическими методами // Вестник геонаук. 2021. № 9. С. 3—33.

15. *Силаев В. И., Лютоев В. П., Петровский В. А., Хазов А. Ф.* Опыт исследований природных углеродистых веществ и некоторых их синтетических аналогов методом рамановской спектроскопии // Минералогический журнал. 2013. Т. 35. № 3. С. 33—47.

16. *Силаев В. И., Юшкин Н. П., Киселева Д. В., Лютоев В. П., Симакова Ю. С., Филиппов В. Н.* Ископаемые копролиты мезокайнозойских животных как источник минералого-геохимической, палеонтологической и палеоэкологической информации // Литосфера. 2019. Т. 19. № 3. С. 393—415.

17. *Силаев В. И., Смолева И. В., Антошкина А. И., Чайковский И. И.* Опыт сопряженного анализа изотопного состава углерода и азота в углеродистых веществах разного происхождения // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении: Научные чтения памяти П. Н. Чирвинского. Пермь: Изд-во Пермского ун-та, 2012. Вып. 15. С. 342—366.

18. *Тимофеев П. П.* Юрская угленосная формация Южной Сибири и условия ее образования. М.: Наука, 1970. 207 с.

19. *Угольная* база России. Том III. Угольные бассейны и месторождения Восточной Сибири (южная часть) / Под ред. В. Ф. Череповского. М.: Геоинформцентр, 2002. 488 с.

20. *Хотылев А. О., Козлова Е. В., Белохин В. С., Майорова А. А., Исакова Т. Г., Пронина Н. В., Калмыков Г. А., Хотылева О. В.* Битумы как причина возникновения зон низкого электрического сопротивления в породах фундамента Западно-Сибирской плиты // Вестник МГУ. 2021. Сер. 4. Геология. № 3. С. 35—49.

21. *Штах Э., Маковски М. П., Тейхмюллер М., Чандра Д., Тейхмюллер Р., Глушнев С. В.* Петрология углей. М.: Мир, 1978. 554 с.

22. *Юдович Я. Э., Кетрис М. П.* В лабиринтах геохимии // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2012. № 1. С. 26—31.

23. *Юдович Я. Э., Кетрис М. П.* Кларки лантаноидов в углях // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2005. № 10. С. 13—16.

24. *Юдович Я. Э., Кетрис М. П.* Основы литохимии. СПб.: Наука, 2000. 479 с.

25. *Юдович Я. Э., Козырева И. В., Кетрис М. П., Швецова И. В.* Геохимия РЗЭ в зоне межформационного контакта на хр. Малдынырд (Приполярный Урал) // Геохимия. 2001. № 1. С. 115—127.

26. *Bridwell Ju. E., Jubb A. M., Hackley P. C., Hatcherian J. J.* Compositional evolution of organic matter in Boguillas shale across a thermal gradient at the single particle level // Intern. J. of Coal Geology, 2021. V. 248.

27. *Dzhumayan N. R., Nastavkin A. V.* Scanning Electron Microscopy of Pyrite from Brown Coal (Mugum Coal Deposit, Irkutsk Basin) // Minerals: Structure, Properties, Methods of Investigation. Ekaterinburg: Springer, 2020. P. 29—34.

28. *Herron, M. M.* Geochemical Classification of Terrigenous Sands and Shales from Core or Log Data // Journal of Sedimentary Petrology. 1988. Vol. 58. P. 820—829.

29. *Schwartz-Naebonne R., Longstaffe F. J., Kardunal K. J., Druckenmiller P., Hobson K. A., Jass C. N., Metcalfe J. Z., Zazula G.* Reframing mammoth Steppe: Insights from analysis of isotopic niches // Quaternary Science Reviews, 2019. V. 215. P. 1—21.

29. *Takanohashi T., Yanagida T., Iito M., Mainwaring D. E.* Extraction and swelling of low-rank coals with Various solvents at room temperature // Energy and Fuels, 1996. V. 10. P. 1128—1132.

References

1. Bushnev D. A., Burdelnaya N. S., Kuzmin D. V., Valyaeva O. V., Derevesnikova A. A., Belyy V. A. *Khimicheskaya struktura ugley Vorkutinskogo rayona i vydelennykh iz nikh giperugley po dannym analiticheskogo piroliza* (Chemical structure of coals of the Vorkuta region and hypercoals isolated from them according to analytical data pyrolysis). Vestnik of the Institue of geology Komi SC UB RAS, 2018, No. 8, pp. 8—12.

2. Galimov E. M. *Priroda biologicheskogo fraktsionirovaniya izotopov* (Nature of biological isotope fractionation). Moscow: Nauka, 1981, 247 p.

3. Dzhumayan N. R. *Petrologiya ugley Mugunskogo mestorozhdeniya* (Petrology of coals of the Mugun deposit). Structure, substance, history of the lithosphere of the Timan-North Ural segment: Proceedings of the 28th scientific conference of the IG Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. Syktyvkar: Geoprint, 2019, pp. 42—46.

4. Dzhumayan N. R., Nastavkin A. V. *Issledovaniye burykh ugley Mugunskogo mestorozhdeniya metodom derivatograficheskogo analiza* (Study of brown coals of the Mugunskoye deposit by the method of derivatographic analysis). Chemistry of Solid Fuels, 2018, No. 4, pp. 11—15.

5. Dzhumayan N. R., Nastavkin A. V. *Mitseral'nyy i khimicheskiy sostavy burykh ugley Mugunskogo mestorozhdeniya* (Miceral and chemical composition of brown coals of the Mugunskoye deposit). Chemistry of Solid Fuels, 2019, No. 4, pp. 3—8.

6. Dzhumayan N. R., Shumilova T. G., Svetov S. A. *Elementy-primesi v uglyakh Mugunskogo mestorozhdeniya (Irkutskiy ugol'nyy basseyn)* (Elements-impurities in coals of the Mugunskoye deposit (Irkutsk coal basin)). Solid Fuel Chemistry, 2021, No. 6, pp. 59—66.

7. Ivanova V. P., Kasatov B. K., Krasavina T. N., Rozinova E. P. *Termicheskiy analiz mineralov i gornykh porod* (Thermal analysis of minerals and rocks). Leningrad: Nedra, 1974, 399 p.

8. Kizilshtein L. Ya. *Genezis sery v uglyakh* (Genesis of sulfur in coals). Rostov-on-Don: Publishing House of Rostov University, 1975, 200 p.

9. Korolev Yu. M. *Zakonomernosti rentgenovskikh fazovykh preobrazovaniy organicheskikh veshchestv v prirodnykh usloviyakh i v laboratorno-tekhnologicheskikh protsessakh* (Regularities of X-ray phase transformations of organic substances in natural conditions and in laboratory technological processes), Doklady Earth Sciences, 2002, V. 382, No. 2, pp. 221—224.

10. Ozhogina E. G., Serov I. V., Krivoshchekov N. N., Anufrieva S. I., Lugovskaya I. G., Shuvalova Yu. N., Chanturia E. L. *Osobennosti veshchestvennogo sostava kamennykh ugley Khakassii i produktov ikh szhiganiya* (Features of the material composition of hard coals of Khakassia and their combustion products). Carbon: mineralogy, geochemistry and cosmochemistry: Proceedings of the international conference. Syktyvkar: Geoprint, 2003, pp. 133—135.

11. Orlova A. Yu., Khisamov R. S., Bazarevskaya V. G., Poludetkina E. N., Fadeeva N. P., Shardanova T. A. *Geokhimiya organicheskogo veshchestva otlozheniy karbonatnogo devona Yuzhno-Tatarskogo svoda* (Geochemistry of organic matter of carbonate Devonian sediments of the South Tatar arch). Georesources, 2021, V. 2, No. 2, pp. 87—98.

12. *Resheniya III Mezhvedomstvennogo regional'nogo stratigraficheskogo soveshchaniya po mezozoyu i kaynozoyu Sredney Sibiri* (Decisions of the III Interdepartmental Regional Stratigraphic Conference on the Mesozoic and Cenozoic of Central Siberia). MSC USSR. Novosibirsk, 1981, 91 p.

13. Silaev V. I., Kovaleva O. V., Menshikova E. A., Petrovsky V. A. *«Lestnitsa sgoraniya» Sharlya Zherara ili shkala termicheskoy ustoychivosti uglerodistykh veshchestv v prilozhenii k geologii* ("Combustion ladder" by Charles Gerard or the scale of thermal stability of carbonaceous substances in application to geology). Organic Mineralogy: Proceedings of the 3d Russian Meeting in organic mineralogy. Syktyvkar: Geoprint, 2009, pp. 42—47.

14. Silaev V. I., Kokin A. V., Pavlovich N. V., Shanina S. N., Kiseleva D. V., Vasiliev E. A., Martirosyan O. V., Smoleva I. V., Filippov V. N., Khazov A. F., Shuisky A. S., Shchemelinina T. N., Ignatiev G. V., Slyusar A. V. *Pervyye rezul'taty kompleksnykh issledovaniy sovremennykh mikroorganizmov fiziko-khimicheskimi i mineralogo-geokhimicheskimi metodami* (The first results of complex studies of modern microorganisms by physical-chemical and mineralogical-geochemical methods). Vestnik of Geosciences, 2021, No. 9, pp. 3—33.

15. Silaev V. I., Lyutoev V. P., Petrovsky V. A., Khazov A. F. *Opyt issledovaniy prirodnykh uglerodistykh veshchestv i nekotorykh ikh sinteticheskikh analogov metodom ramanovskoy spektroskopii* (Experience in studying natural carbonaceous substances and some of their synthetic analogs by Raman spectroscopy). Mineralogical Journal, 2013, V. 35, No. 3, pp. 33—47.

16. Silaev V. I., Yushkin N. P., Kiseleva D. V., Lyutoev V. P., Simakova Yu. S., Filippov V. N. *Iskopayemyye koprolity mezo-kaynozoyskikh zhivotnykh kak istochnik mineralogo-geokhimicheskoy, paleontologicheskoy i paleoekologicheskoy informatsii* (Fossil coprolites of Meso-Cenozoic animals as a source of mineralogical-geochemical, paleontological and paleoecological information). Lithosphere, 2019, V. 19, No. 3, pp. 393—415.

17. Silaev V. I., Smoleva I. V., Antoshkina A. I., Chaikovsky I. I. *Opyt sopryazhennogo analiza izotopnogo sostava ugleroda i azota v uglerodistykh veshchestvakh raznogo proiskhozhdeniya* (Experience of conjugated analysis of the isotope composition of carbon and nitrogen in carbonaceous substances of different origin). Problems of Mineralogy, Petrography and Metallogeny: Scientific Readings of Memory P. N. Chirvinsky. Perm: Publishing House of Perm University, 2012, Issue 15, pp. 342—366.

18. Timofeev P. P. *Yurskaya uglenosnaya formatsiya Yuzhnoy Sibiri i usloviya yeye obrazovaniya* (Jura coal-bearing formation of Southern Siberia and conditions of its formation). Moscow: Nauka, 1970, 207 p.

19. *Ugol'naya baza Rossii* (Coal base of Russia). Volume III. Coal basins and deposits of Eastern Siberia (southern part). Ed. V. F. Cherepovsky. Moscow: OOO Geoinformtsentr, 2002, 488 p.

20. Hotylev A. O., Kozlova E. V., Belokhin V. S., Mayorova A. A., Isakova T. G., Pronina N. V., Kalmykov G. A., Khotyleva O. V. *Bitumy kak prichina vozniknoveniya zon nizkogo elektricheskogo soprotivleniya v porodakh fundamenta Zapadno-Sibirskoy plity* (Bitumens as a reason for the occurrence of low electrical resistance zones in the basement rocks of the West Siberian Plate). Bulletin of Moscow State University, 2021, Ser. 4, Geology, No. 3, pp. 35—49.

21. Shtakh E., Makovsky M. P., Teichmuller M., Chandra D., Teichmuller R., and. Glushnev S. V. *Petrologiya ugley* (Petrology of Coals). Moscow: Mir, 1978, 554 p.

22. Yudovich Ya. E., Ketris M. P. *V labirintakh geokhimii* (In the labyrinths of geochemistry). Bulletin of the Institute of Geology, Komi Scientific Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2012, No. 1, pp. 26—31

23. Yudovich Ya. E., Ketris M. P. *Klarki lantanoidov v uglyakh* (Clarke of lanthanides in coals). Vestnik of Institute of geology Komi SC UB RAS, 2005, No. 10, pp. 13—16.

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

25. Yudovich YA. E., Kozyreva I. V., Ketris M. P., Shvetsova I. V. *Geokhimiya RZE v zone mezhformatsionnogo kontakta na khr. Maldynyrd (Pripolyarnyy Ural)* (Geochemistry of rare-earth elements in the zone of interformation contact on the ridge Maldynyrd (Polar Urals)). Geochemistry, 2001, No. 1, pp. 115—127.

26. Bridwell Ju. E., Jubb A. M., Hackley P. C., Hatcherian J. J. Compositional evolution of organic matter in Boguillas shale across a thermal gradient at the single particle level. Intern. J. of Coal Geology, 2021, V. 248.

27. Dzhumayan N. R., Nastavkin A. V. Scanning Electron Microscopy of Pyrite from Brown Coal (Mugum Coal Deposit, Irkutsk Basin). Minerals: Structure, Properties, Methods of Investigation. Ekaterinburg: Springer, 2020, pp. 29—34.

28. Herron, M. M. Geochemical Classification of Terrigenous Sands and Shales from Core or Log Data. Journal of Sedimentary Petrology, 1988, V. 58, pp. 820—829.

29. Schwartz-Naebonne R., Longstaffe F. J., Kardunal K. J., Druckenmiller P., Hobson K. A., Jass C. N., Metcalfe J. Z., Zazula G. Reframing mammoth Steppe: Insights from analysis of isotopic niches. Quaternary Science Reviews, 2019, V. 215, pp. 1—21.

29. Takanohashi T., Yanagida T., Iito M., Mainwaring D. E. Extraction and swelling of low-rank coals with Various solvents at room temperature. Energy and Fuels, 1996, V. 10, pp. 1128—1132.

Поступила в редакцию / Received 17.01.2022

УДК 549.47:553.22+ 550.42.553.22 DOI: 10.19110/geov.2022.2.4

Минералы группы атакамита из рудопроявлений на дне Атлантического океана

И. Г. Добрецова[1], М. А. Яговкина[2]

[1]АО «Полярная морская геологоразведочная экспедиция», Санкт-Петербург
[2]ФТИ им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург
dobro54@mail.ru[1], ymasha@mail.ioffe.ru[2]

Изучение образцов с минералами группы атакамита с рудных полей Атлантического океана позволило выявить их генетические особенности и гидротермальную природу. Объекты удалось наблюдать с помощью подводного телевидения непосредственно в залегании на океаническом дне. Поднятые образцы первоначально изучались под бинокуляром на борту НИС «Профессор Логачёв». Благодаря характерному насыщенному голубовато-зелёному цвету атакамиты легко распознавались среди других минералов, в дальнейшем их диагностика была подтверждена результатами изучения оптических свойств в прозрачно-полированных шлифах, под электронным микроскопом и рентгенодифракционным анализом.

Ключевые слова*: Срединный Атлантический хребет, атакамит, глубоководные полиметаллические сульфиды, гидротермальные растворы, подводные фумаролы.*

Minerals of the atacamite group from ores at the bottom of the Atlantic ocean

I. G. Dobretsova[1], M. A. Yagovkina[2]

[1]Joint-Stock Company Polar Marine Geological Exploration Expedition, St. Petersburg, Russia
[2]Institute of Physics and Technology A. F. Ioffe, St. Petersburg, Russia

The study of samples with minerals of the atacamite group from the ore fields of the Atlantic Ocean made it possible to reveal their genetic features and hydrothermal nature. The objects were observed with the help of underwater television directly on the ocean floor. The lifted samples were initially studied under binoculars aboard the R/V Professor Logachev. Due to their characteristic rich bluish-green color, atacamites were easily recognized among other minerals, and their diagnosis was further confirmed by the results of studying optical properties in transparent polished sections, under an electron microscope, and during X-ray diffraction analysis.

Keywords: *Mid-Atlantic Ridge, atacamite, deep-sea polymetallic sulfides, hydrothermal solutions, underwater fumaroles.*

Введение

Первые находки атакамита на дне Атлантического океана были сделаны более 40 лет назад, но информация об условиях его формирования в глубоководных условиях остается недостаточной. Целью данной работы является анализ геолого-минералогических особенностей образования и выявление генетических признаков минералов группы атакамита для последующей выработки критериев поиска проявлений глубоководных полиметаллических сульфидов на дне океана.

Как известно, атакамит был впервые обнаружен в 1801 году в пустыне Атакама (Чили), откуда и произошло его название. Он считался характерным минералом зоны гипергенеза медных минерализаций в условиях жаркого засушливого и влажного климата [1, 6, 7, 11, 12]. В 2008 году стало известно, что атакамит пустыни Атакама содержит жидкие включения, аналогичные по химическому составу современным солоноватым грунтовым водам. На основании этого было высказано предположение, что атакамит в этих месторождениях образуется за счет экзогенных хлоридов [21]. Позднее были открыты другие месторождения с атакамитом в Южной Австралии, в окрестностях Везувия, округе Пинал (Аризона США) и Перу, а также в образцах отмерших гидротермальных сульфидных построек во впадине Атлантис II в Красном море [3]. Было обнаружено, что атакамит образуется на поверхности медных и бронзовых предметов в виде ярко-зеленых кристаллических или землистых налетов толщиной до 1.5 мм. Кроме того, относительно недавно стали известны его проявления среди продуктов деятельности фумарол на Везувии, Этне, а также вулканах Камчатки и Курильских островов [1, 12—14, 16, 17].

На морском дне атакамит впервые был обнаружен группой итальянских учёных — они отметили присутствие атакамита в прожилках халькопирита в базальтах на Срединно-Атлантическом хребте [18]. Атакамиту подводного происхождения посвящена работа канадского геолога М. Д. Ханнингтона, который исследовал образцы рудопроявления ТАГ (Трансатлантический геотраверс, САХ 26° с. ш.) и пришёл к выводу, что атакамит является вторичным минералом, образованным

Для цитирования: Добрецова И. Г., Яговкина М. А. Минералы группы атакамита из рудопроявлений на дне Атлантического океана // Вестник геонаук. 2022. 2(326). С. 37—45. DOI: 10.19110/geov.2021.2.4.

For citation: Dobretsova I. G., Yagovkina M. A. Minerals of the atacamite group from ores at the bottom of the Atlantic ocean. Vestnik of Geosciences, 2022, 2(326), pp. 37—45, doi: 10.19110/geov.2022.2.4.

в зоне окисления сульфидов меди [20]. Сотрудниками АО «ПМГРЭ» в отчётах по результатам рейсов неоднократно были описаны минералы группы атакамита в составе железистых, железомарганцевых и арагонитовых корок, а также в околорудно-метасоматически изменённых осадках САХ [19]. Кроме того, находки атакамита были сделаны в гидротермально-метасоматически измененных карбонатных осадках, что позволило выдвинуть предположение о связи метасоматоза с диффузным просачиванием сквозь осадки гидротермальных флюидов. О таком просачивании гидротермальных растворов через биогенные карбонатные осадки свидетельствуют данные гидрофизического зонда, полученные в рейсах НИС «Профессор Логачёв». Замеры, проведённые непосредственно над осадками, указали на гидротермальную деятельность. В процессе просачивания гидротермальных растворов сквозь осадки происходит метасоматическое замещение микрофауны гидротермальными минералами. Об этом же говорится в работах И. Ф. Габлиной, изучавшей осадки поля Ашадзе-1 [5], и И. Г. Добрецовой [8—10]. Придонные осадки в пределах Срединно-Атлантического хребта являются исключительно пелагическими в силу удалённости от берегов. В них практически не поступает терригенный материал, поэтому они представлены биогенными, преимущественно кокколито-фораминиферовыми илами, реже отмечаются птероподовые прослои. Мощность осадков в пределах САХ колеблется от первых сантиметров до первых метров, редко превышая 10 м.

Представление о том, что минералы группы атакамита в глубоководных отложениях являются результатом вторичных изменений сульфидов меди, все еще распространено. Например, об этом говорится в статье, посвящённой изучению минералов этой группы на рудопроявлении Логачёв-2 [19]. Но результатами изучения образцов, поднятых сотрудниками АО «ПМГРЭ», эта точка зрения не подтверждается. Судя по полученным нами данным, атакамит имеет непосредственное отношение к глубоководному сульфидному оруденению, концентрируясь на периферии рудных полей глубоководных полиметаллических сульфидов и может служить их индикатором. Изучение образцов с минералами группы атакамита рудных полей Атлантического океана показало, что основная масса этих минералов на рудных полях САХ связана именно с биогенными карбонатными осадками, образуя выделения как в неизмененных рыхлых осадках, так и в продуктах их литификации и даже в метасоматитах по этим осадкам. К последним мы относим гидротермальные железомарганцевые корки, корки гидроксидов железа, кварц-опаловые и тальковые метасоматиты. Характерной особенностью всех этих образований является наличие в них ксенолитов первичной породы и псевдоморфоз по фауне. Как правило, выделения минералов группы атакамита в осадках и метасоматитах по осадкам не содержат примеси сульфидов [7—9]. Хотя в некоторых образцах собственно метасоматитов может обнаруживаться незначительная вкрапленность новообразованных сульфидов без признаков окисления.

Главной целью настоящей публикации является характеристика морфологического разнообразия минералов группы атакамита в придонных осадках Атлантического океана и обоснование признаков их гидротермального происхождения в условиях больших океанских глубин. Кроме того, мы намерены показать, что присутствие минералов этой группы в осадках является хорошим поисковым признаком рудопроявлений глубоководных полиметаллических сульфидов (ГПС). Следует подчеркнуть, что именно находка атакамита в шлиховых пробах послужила причиной детальных работ, в ходе которых было открыто рудное поле Ашадзе-2 в Атлантическом океане и рудопроявление Last Chance в Индийском океане.

Материалы и методы исследования

Образцы с минералами группы атакамита (МГА) были изучены авторами с рудопроявлений Ашадзе, Краснов, Семенов, Ириновское, Логачев, Победа, Холмистое, ТАГ и Коралловое в пределах Российского разведочного района (рис. 1), где они находились в самых разнообразных ассоциациях.

Поднятые со дна образцы изучались непосредственно в рейсах на борту НИС «Профессор Логачёв» под бинокулярным микроскопом МБС-9 и после возвращения в Санкт-Петербург исследовались в прозрачно-полированных шлифах на оптическом микроскопе ПОЛАМ Р-312. Исследование микроструктур и химического состава атакамита проводилось с помощью аналитического электронного микроскопа BS-350 в ВИМСе. С помощью рентгенодифракционного анализа была подтверждена диагностика минералов этой группы в 35 образцах скрытокристаллического строения. Такое изучение позволило сразу выявить многообразие форм выделений минералов этой группы и их ассоциации с вмещающими породами. Рентгенодифракционный анализ проводился в ЦКП «Материаловедение и диагностика в передовых технологиях» ФТИ им. А. Ф. Иоффе на дифрактометрической системе D/max-RC фирмы Rigaku, оснащенной вращающимся анодом Kα-Co (λ = 1.7889 A). Расшифровка фазового состава проводилась по оригинальным программам фирмы Rigaku. Полученные результаты приводят к следующим выводам.

В исследованных образцах минералы группы атакамита представлены собственно атакамитом (ромбический) и паратакамитом (тригональный) и его цинксодержащей разновидностью — боталлокитом (моноклинный). В ассоциации с атакамитами выявлены ауриохальцит $(Zn,Cu)_5[CO_3]_2(OH)_6$, меланоталлит $CuOCl_2$ и редкие хлориды меди — толбачит $CuCl_2$ и нантокит CuCl. В литературе, посвящённой происхождению этих минералов в природе, нет указаний на образование всех выявленных сопутствующих минералов на дне Атлантического океана. В частности, толбачит и нантокит были описаны только как минералы фумарол на континентальных вулканах [3, 11].

Морфологические особенности минералов группы атакамита

Голубовато-зеленая окраска гидроксихлоридов группы атакамита (МГА) делает их визуально заметными, что позволяет легко выделять их среди других минералов. МГА в пелагических осадках наблюдаются в виде рассеянной вкрапленности, прожилок и са-

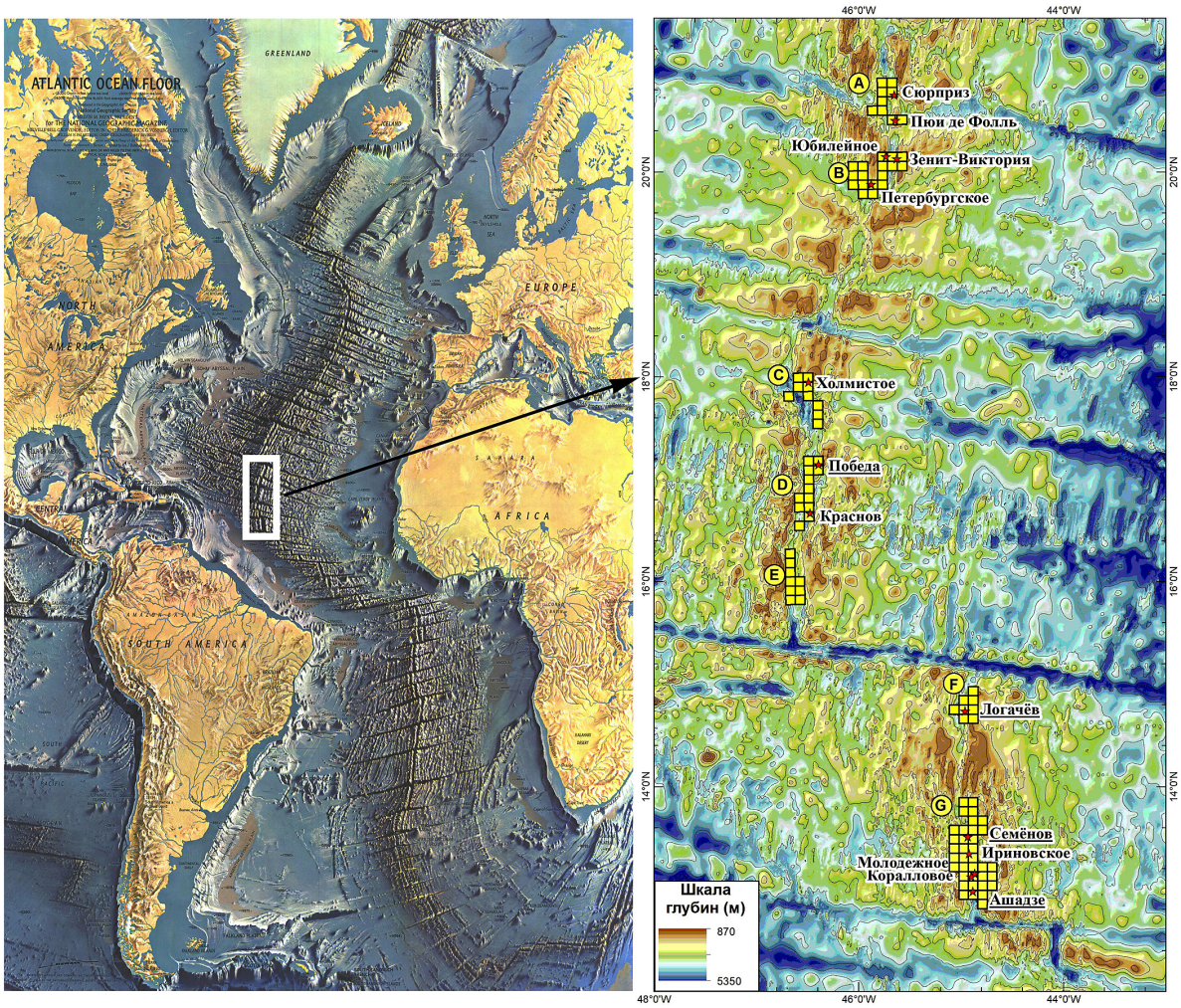


Рис. 1. Положение Российского разведочного района (РРР) в Атлантическом океане (белый прямоугольник). На увеличенном изображении РРР (справа) — 100 блоков района и важнейшие проявления глубоководных сульфидно-полиметаллических отложений, открытые АО «ПМГРЭ»

Fig. 1. Position of the Russian Exploration Area (RRR) in the Atlantic Ocean (white box). On the enlarged RAP image (on the right) — 100 blocks of the area and the most important occurrences of deep-sea sulfide-polymetallic deposits, discovered by AO «PMGRE»

мостоятельных построек, сложенных индивидами размером менее 500 мкм. Сравнение результатов оптического исследования одних и тех же образцов сразу после поднятия их с дна океана и по истечении двух месяцев после возвращения из рейса показало существенное изменение морфологии атакамита за это время. В свежем образце поднятой со дна гидротермальной корки наблюдались мелкие шарики (не более 200 мкм диаметром) атакамита. А после двух месяцев хранения все выделения МГА приобрели игольчатую форму с удлинением в десятые доли мм. Возможно, подобное явление было обусловлено вторичной окристаллизацией атакамитов вследствие потери их первичными формами молекулярной воды.

Как известно, в фумаролах континентальных вулканов образование МГА происходит в условиях газово-флюидной фазы. В нашем случае фактом, подтверждающим возможность образования этих минералов в ходе подводной фумарольной деятельности, является образование атакамита и нантокита на поверхности пирита и марказита при сушке соответствующих образцов при температуре 90 °С. Морская минерализованная влага, содержащаяся в морских сульфидах, в ходе сушки испаряется, и из неё отлагаются соли в виде МГА и нантокита. Необходимо подчеркнуть, что такие явления наблюдались при сушке только океанических сульфидных руд, образованных метасоматическим путём по биогенно-карбонатным пелагическим осадкам.

Выделения минералов группы атакамита (МГА) в рыхлых осадочных породах

Характерной особенностью рыхлых пелагических осадков является то, что только в них из гидротермальных растворов образуются собственные постройки МГА в виде труб, как полых, так и запечатанных. Примеры таких построек приведены и описаны ниже.

Постройка с условным названием «Кувшин Атлантиды» сформирована двумя смыкающимися трубами. У трубы, образовавшей ручку «кувшина» (показана стрелкой на рис. 2), по всей длине сохранилась только одна стенка, в то время как в горлышке «кувшина» имеют место обе стенки. На внутренних поверхностях упомянутых стенок сохранилось большое количество частично растворённых и ожелезнённых фораминифер. Наружная поверхность тех же стенок покрыта минералами марганца, отчего приобрела чёрный

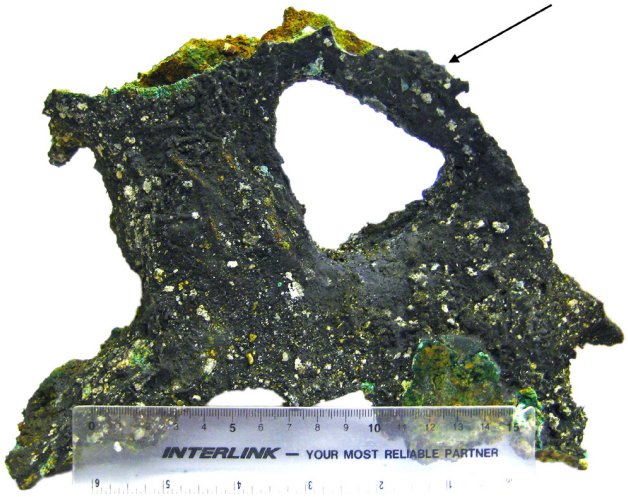


Рис. 2. Атакамитовая постройка «Кувшин Атлантиды» в осадках, образованная двумя соединяющимися трубками. Стрелкой показана труба-канал с частично разрушенными стенками. Рудное поле Ашадзе-2

Fig. 2. Atacamitic structure «The Jug of Atlantis» in the sediments, formed by two connecting tubles. The arrow shows the channel pipe with partially destroyed walls. Ore field Ashadze-2

цвет. Зелёный цвет, характерный для МГА, хорошо виден в сколах стенок. Трубчатость в строении свидетельствует об отложении атакамитов на поверхности флюидогазовых струй, а смыкание двух каналов было возможно только в среде рыхлого осадка, который не давал газам быстро растекаться.

При прохождении кислых гидротермальных растворов через рыхлые органогенно-карбонатные осадки происходило растворение последних с обогащением растворов углекислотой. Позже вследствие смешения кислых углекислотных растворов с щелочной морской водой происходила кристаллизация арагонита. В таком случае стенки трубчатых построек формировались арагонитом, атакамитом и боталлакитом, иногда с примесью магнетита. Наружные поверхности построек имеют цвет оксигидроксидов железа. Кроме того, наблюдаются чёрные налёты железомарганцевых минералов, вероятнее всего, гидротермально-бактериального генезиса (рис. 3).

Запечатанная атакамит-паратакамитовая постройка в осадках рудного поля Петербургское имеет форму факела. Она образовалась из сфокусированного гидротермального раствора, пропитывающего осадки. На наружных стенках этой постройки частично сохранились вмещающие литифицированные ожелезнённые осадки с реликтами фораминифер, что свидетельствует о формировании постройки именно в органогенно-карбонатных осадках (рис. 4).

Рентгенодифракционный анализ материала этой постройки показал, что в её составе присутствуют атакамит, паратакамит и галит. Последний является типичным минералом во многих гидротермальных образованиях, метасоматитах и гидротермально изменённых породах на изученных рудных полях.

Фрагменты стенки атакамит-паратакамитовой постройки «Факел» изучались с помощью аналитической электронной микроскопии. Это позволило получить дополнительную информацию о её микроморфологии. Внутренняя часть постройки, защищённая барьером из внешней корочки толщиной около 4 мкм, представлена хорошо ограненными пластинчатыми кристаллами МГА. Такая морфология может свидетельствовать о более медленном остывании материала внутри постройки по сравнению с внешней ее частью (рис. 5).

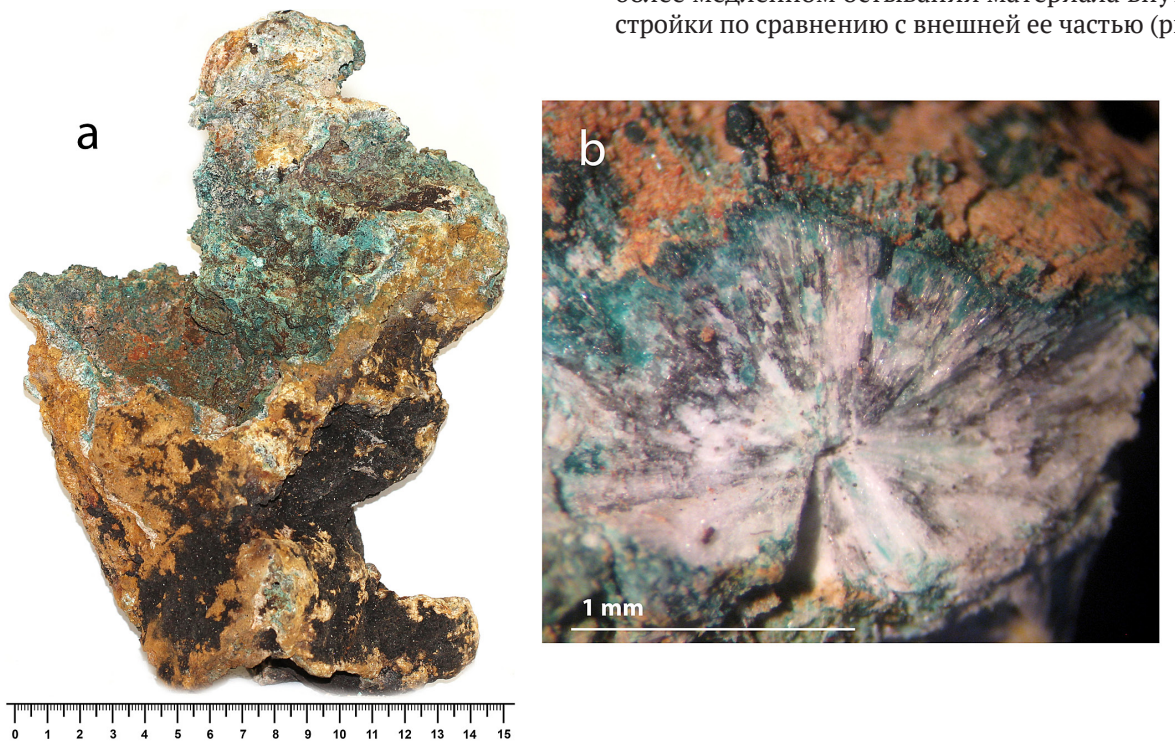


Рис. 3. Атакамит-арагонитовая постройка в виде трубы (а) и увеличенный фрагмент стенки такой трубы с выделением радиально-лучистого агрегата арагонита и вкрапленностью магнетита и атакамита

Fig. 3. Atacamite-aragonite structure in the form of a pipe (a) and an enlarged fragment of the wall of such a pipe with the release of a radial-radiant aragonite aggregate and disseminated magnetite and atacamite

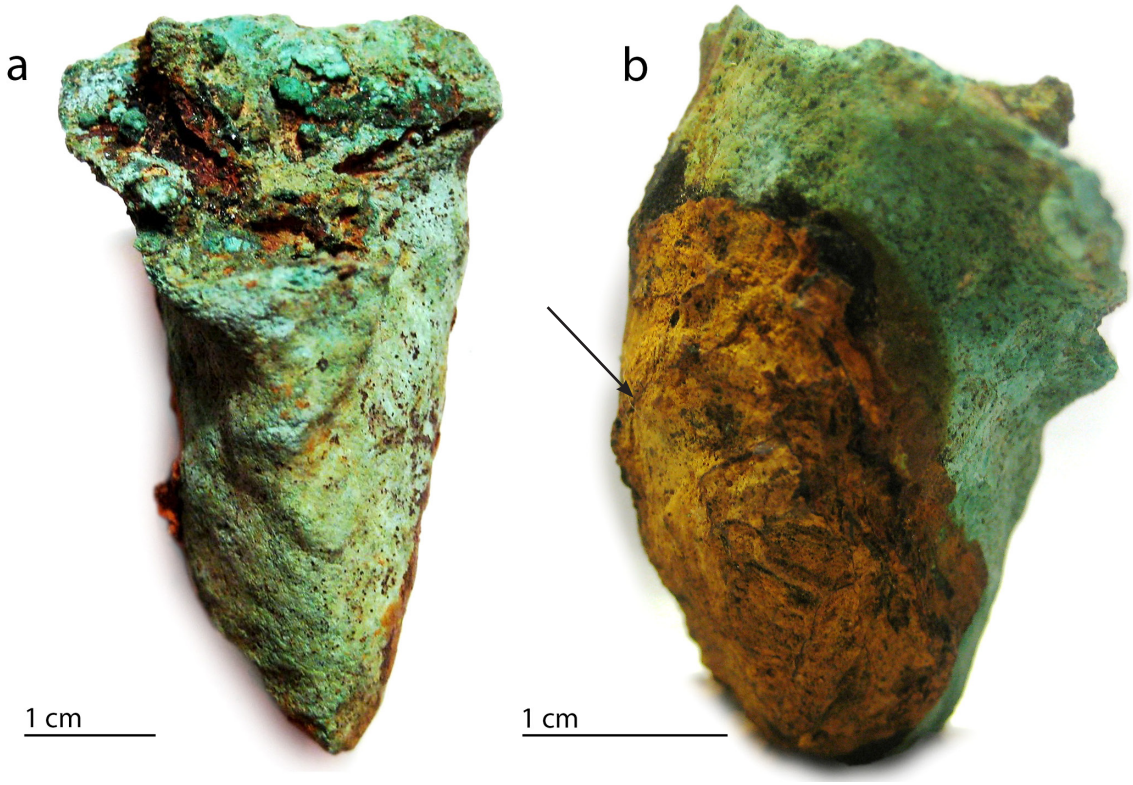


Рис. 4. Атакамит-паратакамитовая постройка в форме факела (a) и литифицированные ожелезнённые органогенно-карбонатные осадки на ее поверхности (b, показаны стрелкой). Рудное поле Петербургское

Fig. 4. A torch-shaped atacamitic-paratacamite buildup (a) and lithified ferruginous organogenic-carbonate sediments on its surface (b, shown by an arrow). Ore field Petersburg

Определение химического состава наружной скрытокристаллической стенки постройки проводились в четырех точках зондирования, показанных на рис. 5. Результаты анализа приведены в таблице 1. В процессе измерений были выявлены нетипичные для МГА примеси Al и Ni. По данным каталога минералов, типичными примесями атакамита и паратакамита являются Ca и Co (для атакамита) и Zn (для паратакамита) [15]. Примесь Al обнаружена только в материале наружной стенки постройки, как в скрытокристаллической её части, так и в кристаллах, растущих в трещине на наружной части. Наличие Ni отмечается во

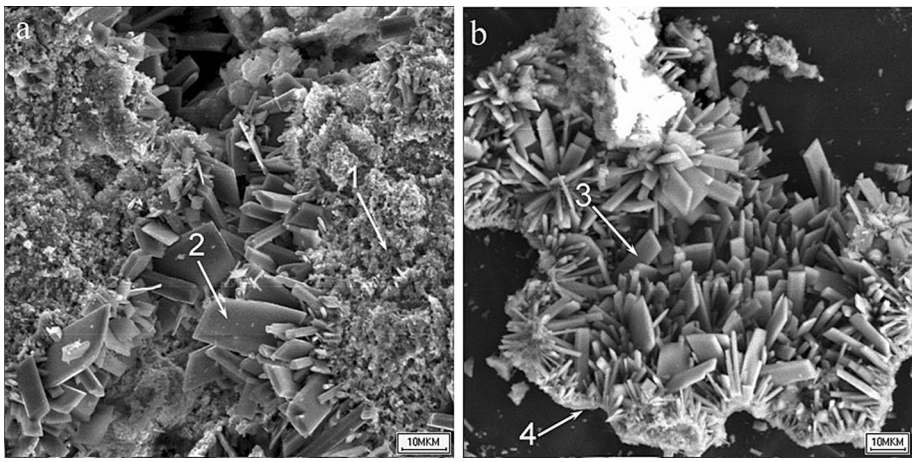


Рис. 5. СЭМ-изображение в режиме упругоотраженных электронов фрагмента стенки атакамит-паратакамитовой постройки «Факел»: a — трещина во внешней корочке постройки с кристаллами, растущими внутрь трещины; b — фрагмент внешней стенки постройки с кристаллами, растущими внутрь постройки. Цифрами показаны точки зондирования. Рудное поле Петербургское

Fig. 5 SEM image in the mode of elastically reflected electrons of a fragment of the wall of the atacamite-paratamitic structure Fakel: (a) a crack in the outer crust of the structure with crystals growing inside the crack; b — a fragment of the outer wall of the building, with crystals growing inside the building. The numbers show the sounding points. Ore field Petersburg

Таблица 1. Химический состав минералов группы атакамита из постройки «Факел», полученный в точках зондирования под электронным микроскопом

Table 1. Chemical composition of minerals of the atacamite group from the Fakel construction, obtained at probing points under an electron microscope

№ точек Point No	Содержания окислов, % Oxide contents, %	Al_2O_3	ClO_2	CaO	Fe_2O_3	NiO	CuO
1	Наружная скрытокристаллическая часть внешней корочки на стенке постройки Outer cryptocrystalline part of the outer crust on the wall of the build-up	1.10	9.04	0.40	4.42	4.93	80.11
2	Кристаллы, растущие в трещине на внешней корочке Crystals growing in a crack in the outer crust	9.06	10.13	1.18	7.43	3.27	68.93
3	Кристаллы, растущие от внешней корочки внутрь постройки Crystals growing from the outer crust into the build-up	Не обн.	16.95	1.83	3.03	2.72	75.47
4	Внутренняя скрытокристаллическая часть внешней корочки на стенке постройки Inner cryptocrystalline part of the outer crust on the wall of the build-up	«	14.58	1.94	4.01	3.09	76.38

Примечания. Результаты приведены к 100 %. Эмпирически формулы минералов: 1 — $(Cu_{1.74}Fe_{0.1}Ni_{0.1}\ Al_{0.04}Ca_{0.02})_2\ Cl_{0.23}(OH)_{3.81}$; 2 — $(Cu_{1.44}Fe_{0.15}Ni_{0.07}\ Al_{0.3}Ca_{0.04})_2Cl_{0.25}(OH)_{4.05}$; 3 — $(Cu_{1.8}Fe_{0.07}Ni_{0.07}Ca_{0.06})_2\ Cl_{0.48}(OH)_{3.52}$; 4 — $(Cu_{1.77}Fe_{0.09}Ni_{0.08}\ Ca_{0.06})_2Cl_{0.4}(OH)_{3/6}$

Notes. Results are adjusted to 100%. Empirical formulas of minerals: 1 — $(Cu_{1.74}Fe_{0.1}Ni_{0.1}\ Al_{0.04}Ca_{0.02})_2Cl_{0.23}(OH)_{3.81}$; 2 — $(Cu_{1.44}Fe_{0.15}Ni_{0.07}\ Al_{0.3}Ca_{0.04})_2Cl_{0.25}(OH)_{4.05}$; 3 — $(Cu_{1.8}Fe_{0.07}Ni_{0.07}Ca_{0.06})_2\ Cl_{0.48}(OH)_{3.52}$; 4 — $(Cu_{1.77}Fe_{0.09}Ni_{0.08}\ Ca_{0.06})_2Cl_{0.4}(OH)_{3/6}$

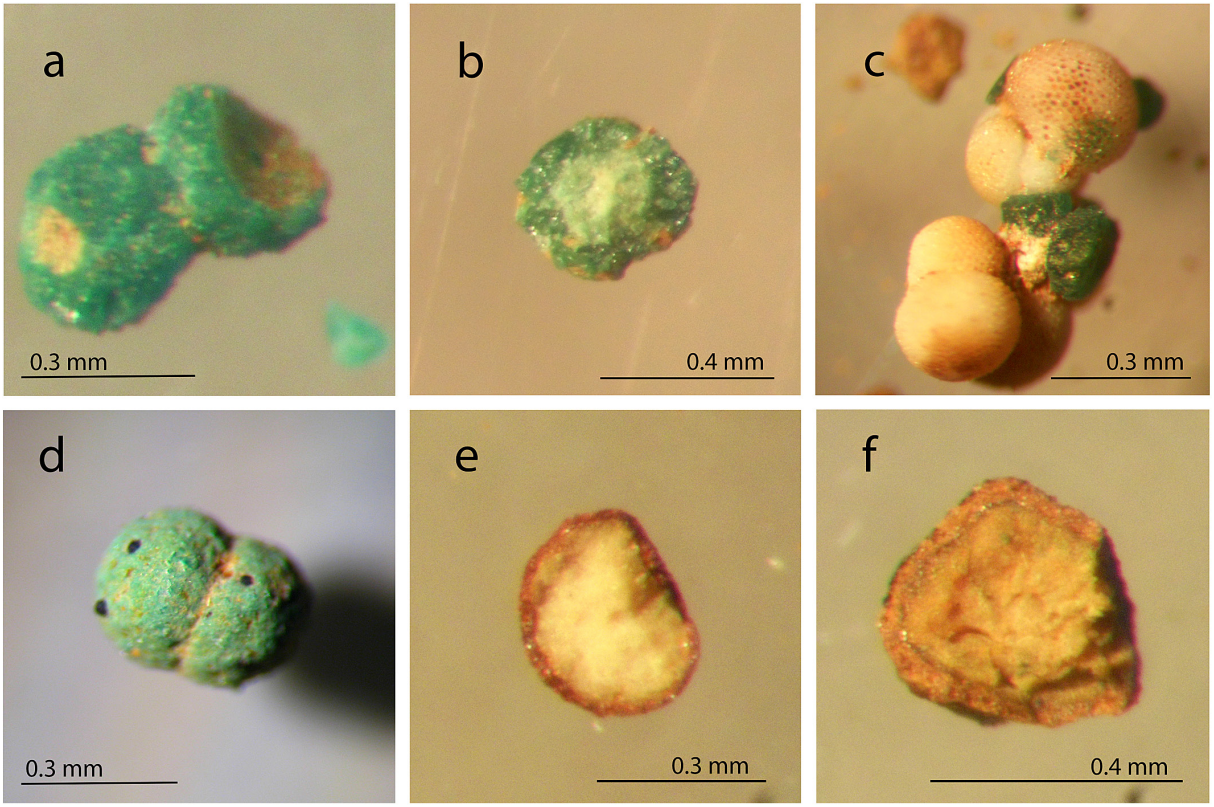


Рис. 6. Псевдоморфозы атакамита и гидроксидов железа по фораминиферам в органогенно-карбонатных осадках рудного поля Победа: a — полная псевдоморфоза атакамита; b — фрагмент псевдоморфозы атакамита; внутренняя, более светлая часть сложена смесью карбоната с атакамитом; c — фораминиферы, сцементированные и частично окрашенные атакамитом и гидроксидами железа; d — псевдоморфоза атакамита по двухкамерной фораминифере; e, f — псевдоморфоза гидроксидов железа по фораминифере; внутренняя, более светлая часть сложена смесью карбоната с гидроксидами железа

Fig. 6. Pseudomorphoses of atacamite and iron hydroxides after foraminifers in organic-carbonate sediments of the Pobeda ore field: (a) complete pseudomorphosis of atacamite; (b) fragment of atacamite pseudomorph, the inner lighter part is composed of a mixture of carbonate and atacamite; (c) foraminifers cemented and partially stained with atacamite and iron hydroxides; (d) atacamite pseudomorph after two-chambered foraminifera; e, f — iron hydroxide pseudomorph after foraminifera, the inner lighter part is composed of a mixture of carbonate with iron hydroxides

всех четырех точках зондирования. Расчеты эмпирических формул дали необычный результат, хотя, в принципе, для МГА приемлемый.

Кроме построек, сложенных собственно МГА, в органогенно-карбонатных осадках, через которые диффузно просачивались гидротермальные растворы, наблюдались участки фораминифер и другой фауны, окрашенные в зеленовато-голубоватые тона, вплоть до образования полных атакамитовых псевдоморфоз. Это позволяет считать источником минералов группы атакамита именно такие растворы. Аналогичные псевдоморфозы по фораминиферам образуют и гидроксиды железа (рис. 6).

Выделения минералов группы атакамита в литифицированных осадочных породах

В рассматриваемом случае литифицированные (плотные) осадочные породы образуются, когда гидротермальный источник не сфокусирован и гидротермальные растворы диффузно растекаются по всему рыхлому осадку. Такие породы часто окрашены гидроксидами железа и имеют красновато-рыжий цвет. В подобных образцах иногда сохраняются знаки ряби, отражающие следы течения, характерные для склонов возвышенностей, покрытых осадками на дне океана. В таких осадочных породах присутствуют отложения атакамита, трассирующие следы гидротермальной пропитки. Кроме того, сохраняются полные или частичные псевдоморфозы МГА по остаткам фауны (рис. 7).

Обсуждение и генетическая интерпретация данных

Основная масса минералов группы атакамита на рудных полях САХ образует выделения в гидротермально проработанных осадках, часто совместно с оксигидроксидами железа. Однако последние не имеют отношения к зоне окисления сульфидов и развиваются по биогенным карбонатным осадкам, отлагаясь непосредственно из гидротермальных растворов. Об этом свидетельствует отсутствие реликтов замещения сульфидов, которые всегда выявляются в продуктах окисления, а также многочисленные псевдоморфозы оксигидроксидов железа по фауне. Сфокусированные гидротермальные растворы, насыщенные газами, проходя сквозь осадки, могут формировать постройки в виде труб, состоящие как из минералов группы атакамита, так и из смеси с оксигидроксидами железа. При этом трубы могут быть как полые, так и запечатанные осадочным материалом. При диффузном характере просачивания происходят частичная или полная псевдо-

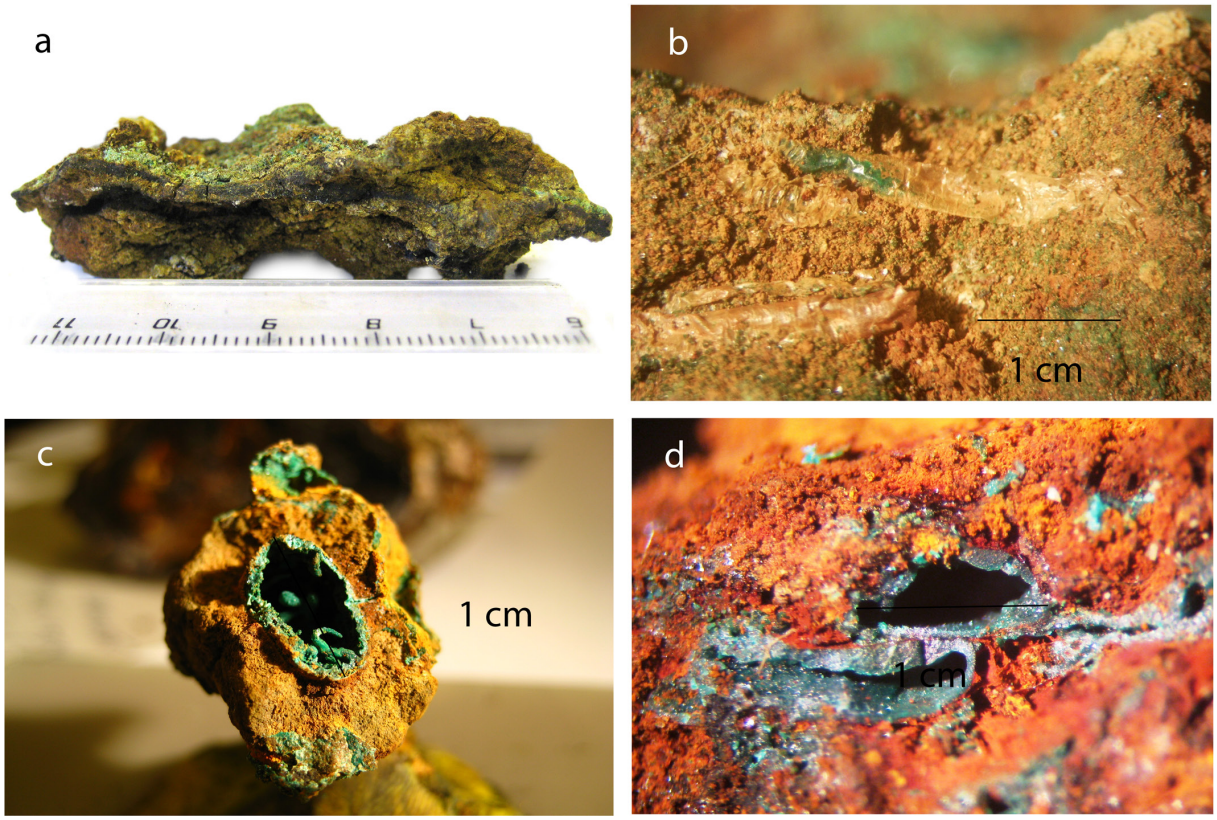


Рис. 7. Литифицированные осадки, пропитанные диффузными растворами с МГА и оксигидроксидами железа: a — с хорошо сохранившимися следами ряби; b — хитиновые трубки полихет, пропитанные и окрашенные МГА и оксигидроксидами железа; c — канал в литифицированных ожелезнённых осадках, стенки которого инкрустированы атакамитом; d — каналы и трещины, стенки которых инкрустированны атакамитом в литифицированных ожелезнённых осадках

Fig. 7. Lithified deposits impregnated with diffuse solutions with MHA and iron oxyhydroxides. a — with well-preserved traces of ripples; (b) chitin tubes of polychaetes impregnated and stained with MHA and iron oxyhydroxides; (c) channel in lithified ferruginous sediments, the walls of which are encrusted with atacamite; d — channels and fissures, the walls of which are encrusted with atacamite in lithified ferruginous sediments

морфизация фораминифер и другой фауны атакамитом, литификация рыхлых осадков и их базальное замещение минералами группы атакамита, а также гидроксидами железа. МГА выделяются как из гидротермального раствора, так и из газовой фазы подводных фумарол. Это новый и очень важный научный факт, подтвержденный результатами изучения нескольких десятков тысяч образцов. К сожалению, исследователи, не работающие непосредственно с веществом, т. е. с первичным материалом, ошибочно считают, что гидроксиды железа являются только продуктом окисления сульфидов. Хотя, например, Ю. А. Богданов [2] описал картину отложения гидроксидов железа непосредственно из гидротермальных растворов на стенках активной трубы «чёрного курильщика».

В постройках МГА обнаружены многочисленные реликты частично растворённых и замещённых фораминифер, что свидетельствует об образовании построек в рыхлых биогенных карбонатных осадках. Наблюдаемые пересечения каналов в постройке возможны только в вязкой среде, примером которой в данном случае являются рыхлые осадки. В воде флюидогидротермальные «дымы» существовать не могут, поскольку очень быстро диссипируют в окружающее пространство. Изредка МГА выделяются с сульфидами меди, с которыми они совместно отлагались в среде рыхлых органогенно-карбонатных осадков из одних и тех же гидротермальных растворов.

Выводы

В результате проведенных исследований на дне Атлантического океана в зоне САХ выявлено большое разнообразие форм минералов группы атакамита. Показано, что эти минералы формировались как первичные из гидротермальных растворов и/или флюидогазовой фазы, подобной наземным фумаролам. В некоторых образцах наряду с МГА отмечены сульфиды, которые являются сингенетичными атакамитам, не обнаруживая признаков окисления. Можно предполагать, что стимулирующую роль в этих процессах минералообразования сыграл бактериальный фактор.

Минералы группы атакамита в океанических осадках являются хорошим поисковым признаком на обнаружение глубоководных полиметаллических сульфидов. В связи с этим осадки и осадочные породы с вкрапленностью атакамита можно включать в подсчёт запасов океанических сульфидных руд.

Исследования под электронным микроскопом проводились в ВИМС (Москва), за что авторы выражают признательность д. г-м. н. В. Т. Дубинчуку. За помощь в интерпретации полученных результатов авторы благодарят кристаллографа Н. В. Тетерину. Авторы признательны рецензентам за замечания, улучшившие статью для публикации, а также д. г-м. н. В. И. Силаеву за помощь в обработке химических данных.

Литература

1. *Берри Л., Мейсон Б., Дитрих Р.* Минералогия. М.: Мир, 1987.

2. *Богданов Ю. А., Лисицын А. П., Сагалевич А. М.* Гидротермальный рудогенез океанского дна. М.: Наука, 2006. 527 с.

3. *Бутузова Г. Б.* Гидротермально-осадочное рудообразование в мировом океане. М.: ГЕОС. 2003. 155 с.

4. *Вергасова Л. П., Филатов С. К.* Новый минерал толбачит $CuCl_2$ // ДАН СССР. 1983. Т. 270. № 2. С. 415—417.

5. *Габлина И. Ф., Попова Е. А., Садчикова Т. А. и др.* Гидротермально-метасоматические изменения карбонатных донных осадков поля Ашадзе-1 (13° с. ш. Срединно-Атлантического хребта) // Геология рудных месторождений. 2014. Т. 56. № 5. С. 399—422.

6. *Геологический* словарь. Атакамит. М.: Недра, 1973. Т. 1.

7. *Геологический* словарь. Атакамит. СПб: Изд-во ВСЕГЕИ, 2010. Т. 1.

8. *Добрецова И. Г.* Современные методы изучения вещественного состава глубоководных полиметаллических сульфидов Мирового океана // Труды совещания в ФГУП «ВИМС», 19—20 января 2011 г. М.: ВИМС, 2013. 377 с.

9. *Добрецова И. Г.* О гидротермальном генезисе минералов группы атакамита в Атлантическом океане // Материалы XXIII Междунар. науч. конф. (Школы) по морской геологии. Т. 2. 2019. С. 277—280.

10. *Добрецова И. Г.* Минералы группы атакамита со дна Атлантического океана // Материалы Всерос. минералог. семинара (Юшкинские чтения — 2020). Сыктывкар: Геопринт, 2020. С. 38—40.

11. Каталог минералов — виртуальная энциклопедия (catalogmineralov.ru). URL: http://www.catalogmineralov.ru/mineral/atakamit.html (дата обращение: 22.10.2021)

12. Минералы: Справочник. Т. II. Вып. 1. Галениды. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 296 с.

13. *Набоко С. И., Главатских С. Ф.* Постэруптивный метасоматоз и рудообразование. М.: Наука, 1983. 164 с.

14. *Набоко С. И., Главатских С. Ф.* Реликты постэруптивной активности на старых конусах Толбачинского дола, Камчатка // Вулканология и сейсмология. 1992. № 5—6. С. 66—86.

15. Открытая энциклопедия по наукам о Земле — GeoWiki. Wiki.web.ru/wiki/Атакамит.

16. *Силаев В. И., Аникин Л. П., Рашидов В.А. и др.* Атакамит как продукт фумарольного образования на современных вулканах // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти П. Н. Чирвинского. Пермь, 2021. Вып. 24. С. 207—216.

17. *Balassone G., Petti C., Mondillo N. et al.* Copper Minerals at Vesuvius Volcano (Southern Italy): A Mineralogical Review // Minerals, 2019. V. 9. No. 730. P. 1—47. doi: 10.3390/min9120730.

18. *Bonatti E., Guerstein-Honnorez B.-M., Honnorez J.* Copper-iron sulfide mineralizations from the equatorial Mid-Atlantic Ridge // Econ. Geol. 1976. V. 71. P. 151—155.

19. *Dekov V., Boycheva T., Hålenius U. et al.* Atacamite and paratacamite from the ultramafic-hosted Logatchev seafloor vent field (14°45’ N, Mid-Atlantic Ridge) // Chemical Geology, 2011. V. 286. № 3—4. P. 169—184.

20. *Hannington M. D*. The formation of atacamite during weathering of sulfides on the modern seafloor // Canadian Mineralogist. 1993. V. 31. № 4. P. 945—956.

21. *Reich M., Palacios C., Parada M. A. et al.* Atacamite formation by deep saline waters in copper deposits from the Atacama Desert, Chile: evidence from fluid inclusions, groundwater geochemistry, TEM, and ^{36}Cl data // Miner. Deposits, 2008. V. 43. P. 663—675.

References

1. Berri L., Meyson B., Ditrikh R. *Mineralogiya* (Mineralogy). Moscow: Mir, 1987

2. Bogdanov Yu. A., Lisitsin A. P., Sagalevich A. M. *Gidrotermalnyj rudogenez okeanskogo dna* (Hydrothermal ore genesis of the ocean floor). Moscow: Nauka, 2006, 527 p.

3. Butuzova G. B. *Gidrotermalno-osadochnoe rudoobraxovanie v mirovom okeane* (Hydrothermal-sedimentary ore formation in the global ocean). Moscow: GEOS, 2003, 155 p.

4. Vergasova L. P., Filatov S. K. *Novyy mineral tolbachit CuCl2* (A new mineral tolbachite $CuCl_2$). FAS USSR, 1983, 270, 2, pp. 415—417.

5. Gablina I. F., Popova E. A., Sadchikova T. A. et al. *Gidrotermalno-metasomaticheskiye izmeneniya karbonatnykh donnykh osadkov polya Ashadze-1 (13° s. sh. Sredinno-Atlanticheskogo khrebta)* (Hydrothermal-metasomatic changes in carbonate bottom sediments of the Ashadze-1 field (13° N of the Mid-Atlantic Ridge)). *Geologiya rudnykh mestorozhdeniy* (Geology of Ore Deposits), 2014, V. 56, No. 5, pp. 399—422

6. *Geologicheskij slovar* (Geological dictionary). Atacamite. V. 1, Moscow: Nedra, 1973.

7. *Geologicheskij slovar* (Geological dictionary). Atacamite. V. 1. Saint Petersburg: VSEGEI, 2010.

8. Dobretsova I. G. *Sovremennyye metody izucheniya veshchestvennogo sostava glubokovodnykh polimetallicheskikh sul'fidov Mirovogo okeana* (Modern methods of studying the material composition of deep-sea polymetallic sulfides of the World Ocean). Proceedings. Moscow: VIMS, 2013, 377 p.

9. Dobretsova I. G. *O gidrotermalnom genezise mineralov gruppy atakamita v Atlanticheskom okeane* (On the hydrothermal genesis of atacamite group minerals in the Atlantic Ocean). Proceeding of conference, 2019, V. 2, pp. 277—280

10. Dobretsova I. G. *Mineraly gruppy atakamita so dna Atlanticheskogo okeana* (Minerals of the atacamite group from the bottom of the Atlantic Ocean). Yushkin Readings 2020, thesis, pp. 38—40.

11. Catalog of minerals — virtual encyclopedia (catalogmineralov.ru) http://www. catalogmineralov.ru/mineral/atakamit.html (accessed 22.1.2021).

12. *Mineraly. Spravochnik. Galenidy* (Minerals. Directory. Halenides). Ed. F. V. Chuprov, E. M. Bonshtedt-Kupletskaya. Moscow: AS USSR, 1963, V. II, 1, 296 p.

13. Naboko S. I., Glavatskikh S. F. *Posteruptivnyy metasomatoz i rudoobrazovaniye* (Posteruptive metasomatosis and ore formation). Moscow: Nauka, 1983, 164 p.

14. Naboko S. I., Glavatskikh S. F. *Relikty posteruptinnoy aktivnosti na starykh konusakh Tolbachinskogo dola, Kamchatka* (Relics of posteruptive activity on old cones of the Tolbachinsky Dol, Kamchatka). Vulkanologiya i seysmologiya, 1992, No. 5—6, pp. 66—86.

15. *Otkrytaya entsiklopediya po naukam o Zemle* (Open Encyclopedia of Earth Sciences). GeoWiki. Wiki.web.ru/wiki/Atakamit.

16. Silaev V. I., Anikin L. P., Rashidov V. A. et al. *Atakamit, kak produkt fumarol'nogo obrazovaniya na sovremennykh vulkanakh* (Atacamite as a product of fumarole formation on modern volcanos). *Problemy mineralogii, petrografii i metallogenii. Nauchnyye chteniya pamyati P. N. Chervinskogo: sbornik nauchnykh statey* (Problems of mineralogy, petrography and metallogeny. Scientific readings in memory of P. N. Chervinsky). PGNIU: Perm, 2021, 24, pp. 207—216.

17.Balassone G., Petti C., Mondillo N. et al. Copper Minerals at Vesuvius Volcano (Southern Italy): A Mineralogical Review. Minerals, 2019, V. 9, No. 730, p. 1—47. doi: 10.3390/min9120730.

18. Bonatti E., Guerstein-Honnorez B.-M., Honnorez J. Copper-iron sulfide mineralizations from the equatorial Mid-Atlantic Ridge. Econ. Geol., 1976, V. 71, pp. 151—1525.

19. Dekov V., Boycheva T., Hålenius U. et al. Atacamite and paratacamite from the ultramafic-hosted Logatchev seafloor vent field (14°45' N, Mid-Atlantic Ridge). Chemical Geology, 2011, V. 286. pp. 169—184.

20. Hannington M. D. The formation of atacamite during weathering of sulfides on the modern seafloor. Canadian Mineralogist, 1993, V. 31, No. 4, pp. 945—956.

21. Martin Reich et al.. Atacamite formation by deep saline waters in copper deposits from the Atacama Desert, Chile: evidence from fluid inclusions, groundwater geochemistry, TEM, and ^{36}Cl data. Miner. Deposits, 2008, V. 43, pp. 663—675.

Поступила в редакцию / Received 17.01.2022

УДК 548.121 DOI: 10.19110/geov.2022.2.5

Из опыта преподавания. X. Правильные, полуправильные и неправильные разбиения плоскости

Ю. Л. Войтеховский

Геологический институт ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты
Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург
Voytekhovskiy_YuL@pers.spmi.ru

Статья посвящена правильным, полуправильным и неправильным разбиениям плоскости, среди последних — разбиения на равные полигоны и произвольные разбиения с простыми узлами. Она продолжает авторские дополнительные лекции к университетскому учебнику «Кристаллография» Г. М. Попова и И. И. Шафрановского, рекомендованному студентам-геологам Санкт-Петербургского горного университета. Новая тема интересна тем, что первая задача решается элементарно в виде диофантова уравнения, вторая — алгоритмическим перебором вариантов, третья имеет отношение к 18-й проблеме Гильберта и на сегодня не исчерпана, а четвертая показывает переход к геометрии квазикристаллических и аморфных структур. Она дает примеры легко формулируемых, но трудно решаемых задач и побуждает студентов к научному творчеству в геометрической кристаллографии и смежных дисциплинах (петрографии, материаловедении). Изложение теории иллюстрировано примерами разбиений плоскости в городских интерьерах Санкт-Петербурга.

Ключевые слова: *правильные, полуправильные и неправильные разбиения плоскости, разбиения на равные полигоны, диофантово уравнение, алгоритм перебора, решетчатые системы на плоскости.*

From teaching experience. X. Regular, semi-regular and irregular plane partitions

Yu. L. Voytekhovsky

Geological Institute of FRC KSC RAS, Apatity
Saint Petersburg Mining University, Saint-Petersburg

The article deals with regular, semi-regular and irregular plane partitions, among the latter are partitions into equal polygons and arbitrary partitions with simple knots. It continues the author's supplementary lectures to the university textbook «Crystallography» by G. M. Popov and I. I. Shafranovsky, which was recommended to the students of geology of the St. Petersburg Mining University. The new topic is interesting because the first problem is solved elementary in the form of a Diophantine equation, the second is solved by algorithmic enumeration of variants, the third is related to the 18th Gilbert problem and is not exhausted yet, and the fourth shows the transition to the geometry of quasi-crystalline and amorphous structures. It gives examples of easily formulated but difficult to solve problems and encourages students to be scientifically creative in geometric crystallography and related disciplines (petrography, materials science). The presentation of the theory is illustrated with examples of plane partitions in urban interiors of St. Petersburg.

Keywords: *regular, semi-regular and irregular plane partitions, partitions into equal polygons, Diophantus equation, enumeration algorithm, lattice systems in the plane.*

Введение

Эта статья продолжает публикации автора [1—3] и, по-видимому, закрывает самые важные вопросы одно- и двумерной кристаллографии, которые весьма желательно донести до студентов перед преподаванием кристаллографии трехмерной. Рассмотрение линейных бордюров, их сочетаний в решетках и сетчатых орнаментов облегчает последующее усвоение трехмерных структур кристаллов. Но если в предыдущих статьях акцент сделан на трансляционном размножении некоторой фигуры в соответствии с группой симметрии полосы или плоскости, то в этой статье сначала определяется правило примыкания полигонов друг к другу в узлах разбиений плоскости, а их трансляционный характер оказывается нетривиальным результатом.

Тема о правильных, полуправильных и неправильных разбиениях плоскости (среди последних — разбиения на равные полигоны и произвольные разбиения с простыми узлами) интересна тем, что первая задача решается элементарно в виде диофантова (в натуральных числах) уравнения, вторая — перебором арифметических решений (алгоритмы могут быть разными) с последующей геометрической верификацией, третья имеет отношение к 18-й проблеме Гильберта и на сегодня решена компьютерным перебором вариантов, что не считается идеальным решением, а четвертая

Для цитирования: Войтеховский Ю. Л. Из опыта преподавания. X. Правильные, полуправильные и неправильные разбиения плоскости // Вестник геонаук. 2022. 2(326). С. 46—52. DOI: 10.19110/geov.2022.2.5.

For citation: Voytekhovsky Yu. L. From teaching experience. X. Regular, semi-regular and irregular plane partitions. Vestnik of Geosciences, 2022, 2(326), pp. 46—52, doi: 10.19110/geov.2022.2.5.

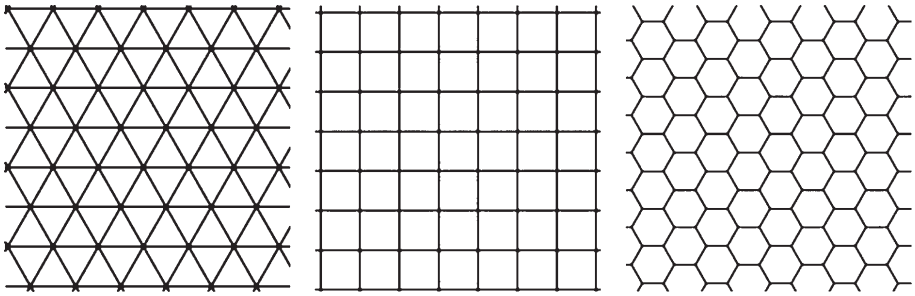


Рис. 1. Правильные разбиения плоскости (слева направо): (3_6), (4_4) и (6_3)

Fig. 1. Regular plane partitions (from left to right): (3_6), (4_4) and (6_3)

открывает простор для описания геометрии квазикристаллических и аморфных структур. Последняя дает примеры легко формулируемых, но трудных задач и побуждает студентов к научному творчеству в геометрической кристаллографии и смежных областях (петрографии, материаловедении, биологии тканей и др.).

1. Правильные разбиения

Правильным (платоновым) называется разбиение плоскости на правильные полигоны одного вида, примыкающие по целым сторонам. Внутренний угол при вершине правильного n-угольника равен $\alpha_n = 180(n–2)/n$. В узлах правильного разбиения должно сходиться целое число полигонов: $360/\alpha_n = 2n/(n–2) = 2 + 4/(n–2)$. Но 4 делится нацело лишь на 1, 2 и 4. Поэтому n = 3, 4 и 6. Соответствующие разбиения даны на рис. 1. Их символы (3_6), (4_4) и (6_3) показывают, какие и сколько (нижний индекс) полигоны последовательно встречаются при обходе узла по или против часовой стрелки. Задача решилась простым диофантовым уравнением, для каждого решения нашлась ровно одна геометрическая реализация. Если центры полигонов, смежных по ребрам, соединить отрезками, то обнаружится дуализм разбиений (3_6) и (6_3), разбиение (4_4) автодуально. Это подчеркивает смысл термина «платоновы разбиения», т. к. сходный дуализм имеет место в парах платоновых полиэдров: куб — октаэдр, додекаэдр — икосаэдр, тетраэдр автодуален.

2. Полуправильные разбиения: арифметика

Полуправильным (архимедовым) называется разбиение плоскости на правильные полигоны нескольких видов, примыкающие по целым сторонам и сходящиеся в узлах в том же или обратном порядке. Некоторой группой движений (поворотов, отражений и трансляций) можно совместить любые два узла, при этом все разбиение совмещается с собой. Вместе с правильными разбиениями они называются сетками Шубникова — Лавеса [7, 9]. Современное изложение теории можно найти в работах [5, 6], результаты — в [4]. Мы дадим свой и, по-видимому, самый простой вывод полуправильных разбиений.

Подходя к их перечислению с прежних позиций, получим соотношение $\Sigma k_n \alpha_n = 360$ и далее диофантово уравнение $\Sigma k_n (1 – 2/n) = 2$, где k_n — числа n-угольников в узле разбиения, n = 3, 4, 5… не определены. Его решение кажется затруднительным, но положение спасает простое наблюдение: $\alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_5 + \alpha_6 = 60 + 90 + 108 + 120 = 378 > 360$. Сумма четырех самых малых α_n, взятых по одному, превышает 360°. Т. е. в узлах разбиения могут сходиться полигоны лишь двух или трех видов (2- и 3-разбиения). Для дальнейшего полезно иметь таблицу углов α_n (табл. 1).

2.1. 2-разбиения

Назовем «младшим» в разбиении n-угольник с наименьшим n. Гексагон ($\alpha_6 = 120$) таковым быть не может даже в одном экземпляре, т. к. любое добавление другого угла (в двух экземплярах) дает Σ > 360. Младший пентагон дает решение $2\alpha_5 + \alpha_{10} = 360$ — символ $(5_2 10)$, младший квадрат — решение $\alpha_4 + 2\alpha_8 = 360$ (48_2), младший треугольник — 4 решения: $4\alpha_3 + \alpha_6 = 360$ $(3_4 6)$, $3\alpha_3 + 2\alpha_4 = 360$ $(3_3 4_2)$, $2\alpha_3 + 2\alpha_6 = 360$ $(3_2 6_2)$ и $\alpha_3 + 2\alpha_{12} = 360$ $(3,12_2)$.

2.2. 3-разбиения

Аналогично, пентагон ($\alpha_5 = 108$) младшим быть не может, даже в одном экземпляре, т. к. любое добавление двух разных углов в любом числе дает Σ > 360. (Лишь в случае $\alpha_5 + \alpha_6 + \alpha_7 = 356\ 4/7 < 360$, но увеличение лю-

Таблица 1. Значения углов α_n правильных n-угольников

Table 1. Values of angles α_n of regular n-gons

n	3	4	5	6	7	8	9
α_n	60	90	108	120	128 4/7	135	140

n	10	12	15	18	20	24	42
α_n	144	150	156	160	162	165	171 3/7

Примечание: даны лишь те углы α_n, которые встречаются далее в решениях.
Note: only those angles α_n that occur further in the solutions are given.

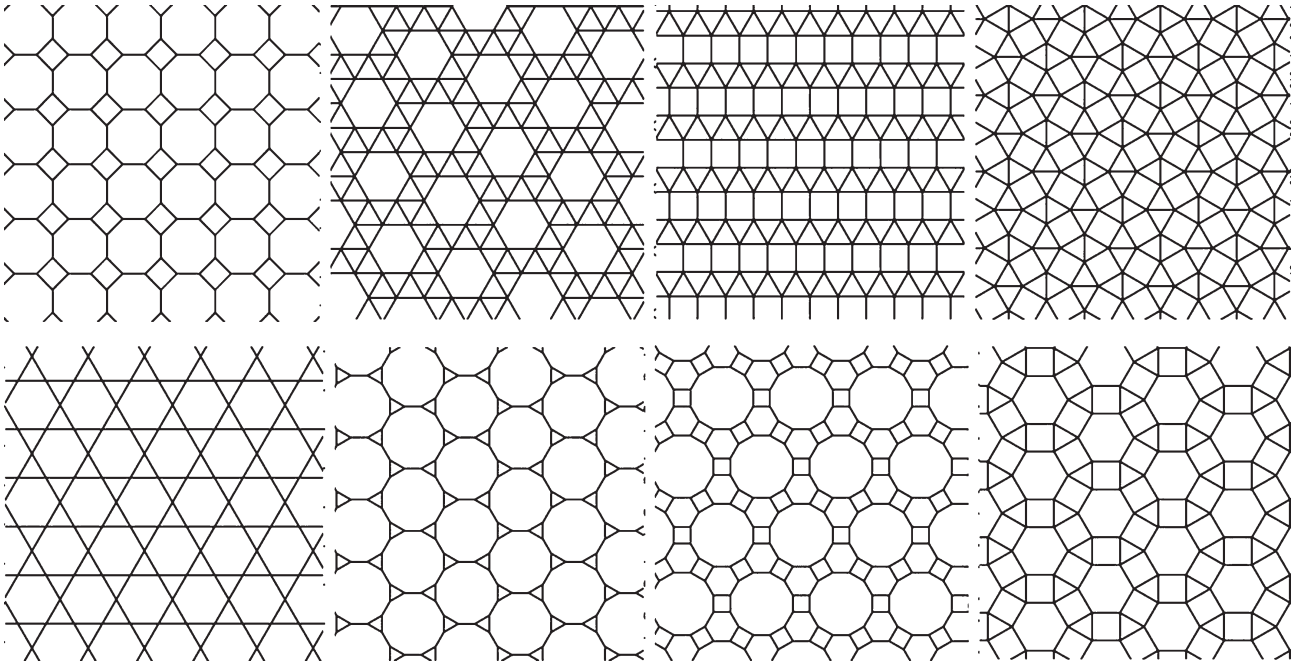


Рис. 2. Полуправильные разбиения. Вверху: (48_2), (3_46), (33344), (33434). Внизу: (3636), ($3,12_2$), (4,6,12), (3464)

Fig. 2. Semi-regular partitions. Upper row: (48_2), (3_46), (33344), (33434). Lower row: (3636), ($3,12_2$), (4,6,12), (3464)

бого из углов превысит 360°). Младший квадрат дает 2 решения: $\alpha_4 + \alpha_6 + \alpha_{12} = 360$ (4,6,12) и $\alpha_4 + \alpha_5 + \alpha_{20} = 360$ (4,5,20), младший треугольник — 6 решений: $2\alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_{12} = 360$ (3_24,12), $\alpha_3 + 2\alpha_4 + \alpha_6 = 360$ (34_26), $\alpha_3 + \alpha_7 + \alpha_{42} = 360$ (3,7,42), $\alpha_3 + \alpha_8 + \alpha_{24} = 360$ (3,8,24), $\alpha_3 + \alpha_9 + \alpha_{18} = 360$ (3,9,18) и $\alpha_3 + \alpha_{10} + \alpha_{15} = 360$ (3,10,15).

3. Полуправильные разбиения: геометрия

В отличие от правильных разбиений, здесь не каждое арифметическое решение отвечает геометрической реализации, и наоборот, одно решение может отвечать двум реализациям. Так, невозможно 2-разбиение (5_210), а решение (3_34_2) отвечает разбиениям (33344) и (33434), отличающимся чередованием треугольников и квадратов. Для 3-разбиений вообще возможны лишь две реализации: (4,6,12) и (34_26), причем в варианте (3464), вариант (3446) невозможен. Итого возможны 8 полуправильных разбиений плоскости (рис. 2).

Примеры противоречий, возникающих при построении геометрических реализаций арифметических решений, даны на рис. 3. Так, при построении разбиения (5_210) сначала строим корону 5-угольников вокруг 10-угольника (внизу). Затем строим корону 10-угольников, в которой неизбежно образуются узлы вида ($5,10_2$) (показано стрелкой). Это и доказывает невозможность разбиения (5_210).

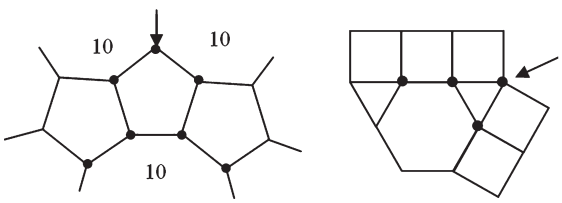


Рис. 3. Геометрические противоречия арифметических решений, слева — при построении разбиения (5_210), справа — разбиения (3446)

Fig. 3. Geometric contradictions of arithmetic solutions, on the left — when constructing a partition (5_210), on the right — a partition (3446)

Аналогично, при построении разбиения (3446) начинаем с построения короны вокруг 6-угольника. Заметим, что при обходе его вершин порядок следования полигонов (по и против часовой стрелки) чередуется, что разрешено. Но при этом неизбежно образуются узлы вида (3464) с разделенными квадратами (показано стрелкой), что запрещено. Это и доказывает невозможность разбиения (3446).

4. Разбиения на равные полигоны

Далее речь пойдет о неправильных разбиениях плоскости, т. е. от полигонов более не требуется быть правильными. Но это не значит, что здесь все произвольно — полигоны и сочетания в узлах. Интересна задача о разбиениях плоскости на одинаковые выпуклые полигоны. У нее драматическая история.

Несложно доказать, что у искомого полигона может быть только 3, 4, 5 или 6 сторон. Также легко убедиться, что любой 3- и 4-угольник образует разбиение плоскости [10]. С 6-угольниками математики разобрались быстро. Обозначим (по часовой стрелке) углы A, B, C, D, E, F, стороны a, b, c, d, e, f, причем каждая сторона следует за одноименным углом. Доказано, что искомые 6-угольники принадлежат хотя бы одному из трех пересекающихся классов эквивалентности (так, правильный 6-угольник принадлежит всем): (1) A + B + + C = 360, (2) A + B + D = 360, a = d, c = e, (3) A = C = E = = 120, a = b, c = d, e = f.

Гораздо сложнее найти разбиения плоскости на 5-угольники. К. Райнхардт (K. Reinhardt) первый опи-

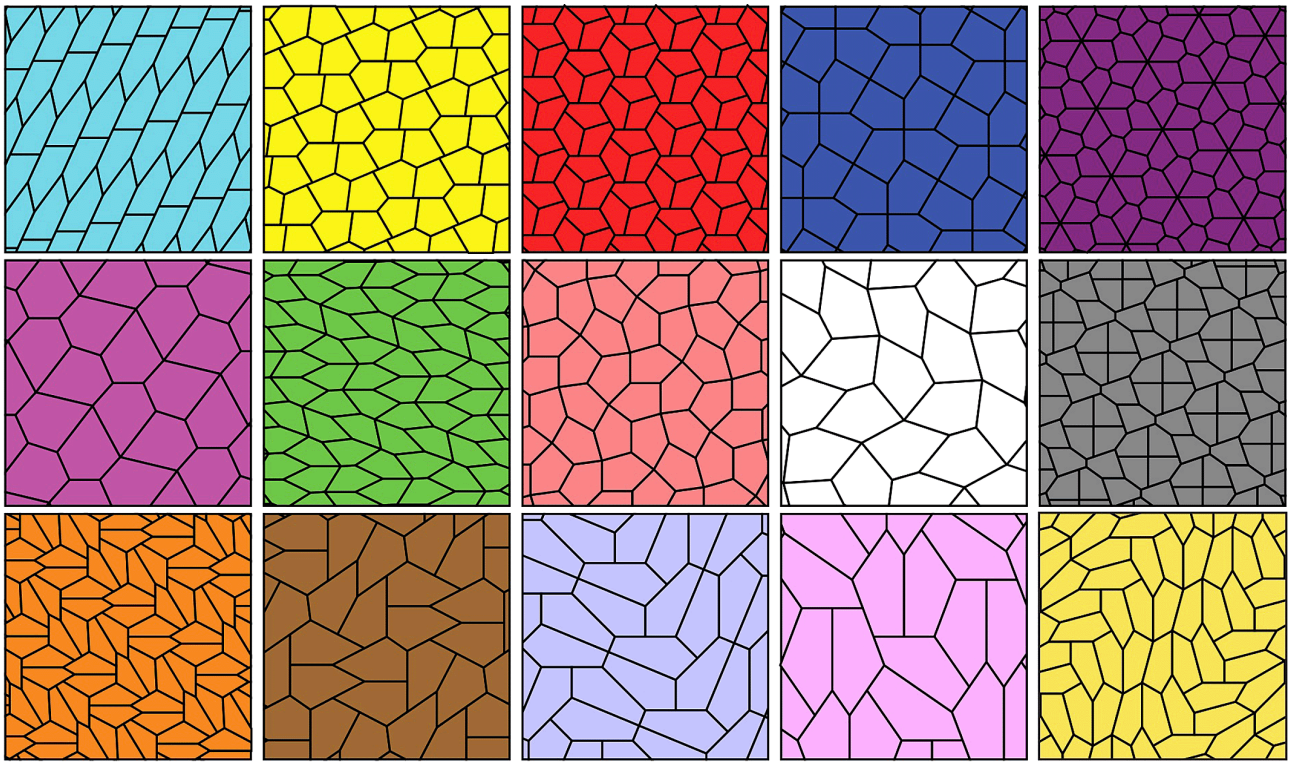


Рис. 4. Разбиения на равные 5-угольники (интернет, свободный доступ)

Fig. 4. Partitions into equal pentagons (Internet, free access)

сал 5 разбиений в докторской диссертации в 1918 г. Лишь через 50 лет Р. Кершнер [8] нашел еще 3 разбиения и заявил, что задача исчерпана. Но в 1975 г. Р. Джеймс (R. James) нашел новое разбиение. Об этом в Scientific American прочла домохозяйка и математик-любитель М. Райс (M. Rice) и за 10 лет нашла еще 5 разбиений. К. Манн с соавторами (C. Mann, J. McLoud-Mann, D. von Derau) в 2015 г. с помощью компьютера нашли 15-е разбиение. М. Рао (M. Rao) в 2017 г. построил классификацию с 371 вариантом, перебрал их на компьютере, подтвердил найденные разбиения и показал, что других быть не может (рис. 4). Задача вроде бы решена, но перебор с помощью компьютера математики не считают идеальным решением. Поиск такового продолжается.

Почему эта задача так интересует математиков? Во-первых, потому что имеет отношение к 18-й проблеме Гильберта, в числе других провозглашенной на II Международном конгрессе математиков в Париже в 1900 г. Задача состоит из трех вопросов: конечно ли число кристаллографических групп, существуют ли нерегулярные заполнения пространства равными многогранниками, являются ли гексагональная и кубическая гранецентрированная упаковки шаров самыми плотными? На все уже получены положительные ответы. Очевидно, если понизить размерность пространства, второй вопрос превращается в задачу о разбиениях плоскости на равные полигоны. Во-вторых, она утопает в более общей проблеме оптимальных покрытий не только плоских, но и кривых поверхностей минимальными наборами строительных блоков. Так строят свои капсиды икосаэдрические вирусы, на наших глазах показывающие свою эффективность. И других обоснований важности проблемы не нужно.

5. Разбиения с простыми узлами

Под таковыми будем понимать разбиения плоскости на любые полигоны, сходящиеся по три в каждом узле. Слегка идеализируя, эти разбиения легко найти вокруг. Это кракелюры на старых картинах, трещины на штукатурке или краске в вашей парадной, на глинистом дне высохшей лужи, на асфальте (рис. 5)… Казалось бы, уж здесь-то не может быть никаких закономерностей. Но все не так просто.

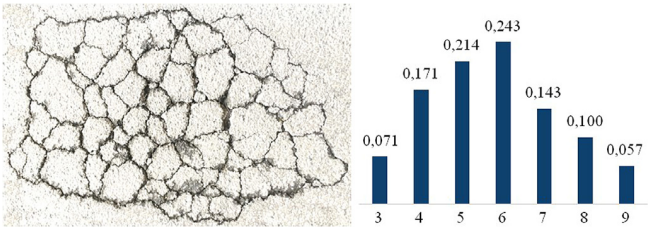


Рис. 5. Разбиения с простыми узлами

Fig. 5. Partitions with simple nodes

Для любого плоского графа имеет место теорема Эйлера: f — e + v = 2, где f — число клеток, e — ребер, v — вершин. Если из каждой вершины выходят ровно три ребра, то 3v = 2e и e = 3f — 6. Тогда средняя координация клетки равна: c = 2e / f = 6 — 12/f → 6 при f → ∞. Строгое равенство c = 6 отвечает правильному разбиению 6_3 (рис. 1). Здесь уместно вспомнить его природную реализацию — пчелиные соты. Статистика для рис. 5: f = 71 (в долях единицы — частоты разных клеток), e = 225, v = 156, Mo = 6, c = 5.74, σ = 1.59, As = = 0.23, Ex = –0.82. Таким образом, даже в столь непра-

вильных разбиениях сквозь асимптотику $f \to \infty$ проступает важный инвариант плоскости $c = 6$, а значит и дуальные разбиения (6_3) и (3_6).

6. Разбиения в городских интерьерах

Правильные разбиения легко найти в питерских городских интерьерах, чаще всего в напольных и настенных покрытиях, но не только. На рис. 6 показаны разбиения (3_6) в рисунке ковра, (4_4) — в укладке тротуара гранитными кубиками и (6_3) — в замощении пола керамической плиткой.

Из полуправильных 2-разбиений чаще всего встречается (48_2), иногда замаскированное дополнительными дизайнерскими элементами или наложениями. На рис. 7 показаны: решетка подземного перехода через пр. Добролюбова у станции метро «Спортивная», настенное покрытие с наложением правильного разбиения (4_4) (Большой пр. П. С.), витраж в окне (Кронверкский пр.), деревянная дверь (ул. Шевченко) и пол в парадной жилого дома (1 линия В. О., в старых домах кое-где сохранилась метлахская плитка).

Гораздо реже встречается 2-разбиение (3636). На рис. 8 показаны два напольных покрытия в парадных жилых домов (Петроградская сторона) и необычный тротуар (ул. Б. Морская). В первом разбиение узнается легко, во втором — после удаления графики внутри 6-угольников, окруженных темно-серыми треугольниками, в третьем — после соединения отрезками точек касания дисков. 2-разбиение $(3,12_2)$ встречено нами однажды на персидском ковре (магазин на Малом пр. П. С.). Оно легко узнается, если убрать графику из 12-угольников, окружающих зеленые треугольники.

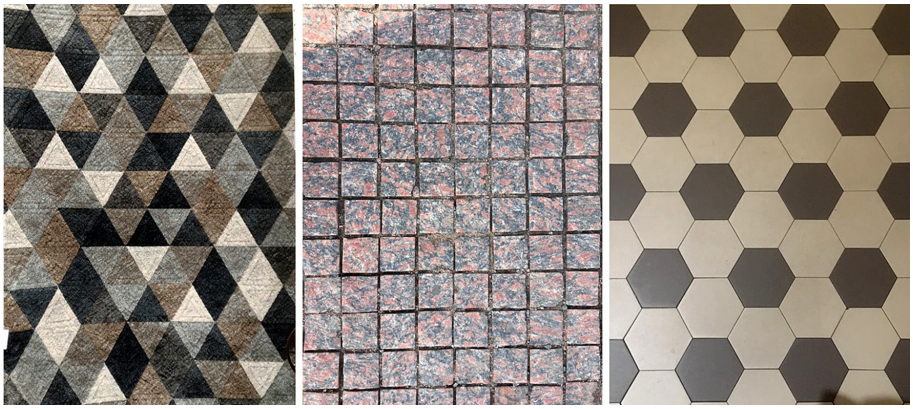


Рис. 6. Правильные разбиения (3_6), (4_4) и (6_3) / **Fig. 6.** Regular partitions (3_6), (4_4) and (6_3)



Рис. 7. Полуправильные 2-разбиения (48_2) / **Fig. 7.** Semi-regular 2-partitions (48_2)



Рис. 8. Полуправильные 2-разбиения (3636) и ($3,12_2$) / **Fig. 8.** Semi-regular 2-partitions (3636) and ($3,12_2$)



Рис. 9. Полуправильные 3-разбиения (3464) и (4,6,12) / **Fig. 9.** Semi-regular 3-partitions (3464) and (4,6,12)

Полуправильные 3-разбиения совсем редки (рис. 9). Разбиение (3464) в двух вариантах подарил тот же магазин персидских ковров. Разбиение (4,6,12), весьма завуалированное и с деформированными квадратами, можно видеть на двери соборной мечети Санкт-Петербурга.

Разбиение на равные пентагоны встретилось нам однажды в напольном покрытии керамической плиткой (рис. 10). А вот элегантное итальянское стенное покрытие при внимательном рассмотрении оказалось неправильным разбиением с простыми узлами, хотя и похоже на некоторые разбиения с рис. 4.



Рис. 10. Разбиения на равные пентагоны (слева) и с простыми узлами

Fig. 10. Partitions into equal pentagons (left) and with simple nodes

В чем причина столь малого распространения полуправильных разбиений (5 из 8) и разбиений на равные полигоны (1 из 15) в покрытиях керамической плиткой? Скорее всего, в относительной сложности изготовления и сборки по сравнению с правильными разбиениями. Самое частое 2-разбиение (48_2) — единственное, не содержащее мелких треугольников, а 8-угольник, образующий каркас разбиения, получается технологически простым обрезанием вершин квадрата. По-видимому, отсутствующие разбиения следует искать в ковровых изделиях и произведениях дизайна.

Заключение

Нетривиальным результатом оказалось то, что все правильные и полуправильные разбиения суть сетчатые орнаменты [3], а именно: (3_6), (6_3), (3636), ($3,12_2$), (4,6,12) и (3464) — *6mm a/a*; (4_4) и (48_2) — *4mm a:a*; (33344) и (33434) — *mm2 a/a*; (3_46) — *2 a/b*. Последнее имеет только поворотные оси, следовательно, энантиоморфную пару.

Бытует мнение, что законы кристаллографии очень ограничивают творчество. Это не так. Как показано выше, они лишь четко определяют законы композиции. Ослабление условий увеличивает разнообразие вариантов. Правильных разбиений плоскости — 3, полуправильных — 8 (3-разбиений — 2, 2-разбиений — 6), на равные пентагоны — 15, на равные 3-, 4-, 6-угольники (последние укладываются в 3 класса эквивалентности) и с простыми узлами — бесконечно много. Природе и дизайнерам есть из чего выбирать. А в перспективе — 3D-структуры и вершина кристаллографии — 230 пространственных (федоровских) групп симметрии.

Автор благодарит своих ассистентов, студентов Санкт-Петербургского горного университета С. И. Азаренко и Е. А. Потанину за обсуждение темы.

Литература

1. Войтеховский Ю. Л. Из опыта преподавания. VI. Симметрия бордюров // Вестник геонаук. 2020. № 8. С. 28—31. DOI: 10.19110/geov.2020.8.4.

2. Войтеховский Ю. Л. Из опыта преподавания. VII. Соподчинение групп симметрии и кристаллографический критерий гармонии // Вестник геонаук. 2021. № 2. С. 19—22. DOI: 10.19110/geov.2021.2.4.

3. Войтеховский Ю. Л. Из опыта преподавания. VIII. Сетчатые орнаменты // Вестник геонаук. 2021. № 7. С. 13—18. DOI: 10.19110/geov.2021.7.2.

4. Галиулин Р. В. Кристаллографическая геометрия. М.: Либроком, 2009. 136 с.

5. Делоне Б. Н. Теория планигонов // Изв. АН СССР. Сер. мат. 1959. Т. 23. С. 365—386.

6. Делоне Б. Н., Долбилин Н. П., Штогрин М. И. Комбинаторная и метрическая теория планигонов // Тр. МИАН СССР. 1978. Т. 148. С. 109—140.

7. Шубников А. В. К вопросу о строении кристаллов // Изв. АН. Сер. 6. 1916. Т. 10. № 9. С. 755—779.

8. Kershner R. B. On paving the plane // Amer. Math. Monthly. 1968. N 75. P. 839—844.

9. Laves F. Ebenteilung und Koordinationszahl // Zeitschr. Kristallogr. 1931. Bd. 78. S. 208—241.

10. Schattschneider D. Tiling the plane with congruent pentagons // Math. Mag. 1978. N 51. P. 29—44.

References

1. Voytekhovsky Yu. L. From teaching experience. VI. Symmetry of borders. Vestnik of Geosciences, 2020, 8, pp. 28—31. DOI: 10.19110/geov.2020.8.4.

2. Voytekhovsky Yu. L. From teaching experience. VII. Subordination of symmetry groups and crystallographic criterion of harmony. Vestnik of Geosciences, 2021, 2, pp. 19—22. DOI: 10.19110/geov.2021.2.4.

3. Voytekhovsky Yu. L. From teaching experience. VIII. Grid ornaments. Vestnik of Geosciences, 2021, 7, pp. 13—18, DOI: 10.19110/geov.2021.7.2.

4. Galiulin R. V. *Kristallograficheskaya geometriya* (Crystallographic Geometry) Moscow: Librocom Book House, 2009, 136 pp.

5. Delaunay B. N. The theory of planigons. Izvestiya Acad. Sci. USSR, Ser. math., 1959, 23, pp. 365—386.

6. Delaunay B. N., Dolbilin N. P., Shtogrin M. I. Combinatorial and metric theory of planigons. Proc. Math. Inst. Acad. Sci. USSR, 1978, 148, pp. 109—140.

7. Shubnikov A. V. On the crystal structure. Izvestiya Acad. Sci., Ser. 6, 1916, 10, 9, pp. 755—779.

8. Kershner R. B. On paving the plane. Amer. Math. Monthly, 1968, 75, pp. 839—844.

9. Laves F. Ebenteilung und Koordinationszahl. Zeitschr. Kristallogr., 1931, 78, pp. 208—241.

10. Schattschneider D. Tiling the plane with congruent pentagons. Math. Mag., 1978, 51, pp. 29—44.

Поступила в редакцию / Received 09.12.2021

Редакторы издательства:
О. В. Габова, К. В. Ордин

Компьютерная верстка:
А. Ю. Перетягин

Свид. о рег. средства массовой информации ПИ № ФС77-75435 от 19.04.2019, выданное Роскомнадзором. Отпечатано: 31.03.2022. Формат бумаги 60 × 84 1/8. Печать RISO. Усл. п. л. 6,5. Тираж 140. Заказ 1180. 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.