



Vestnik of Geosciences **Вестник геонаук**

Август
August
2023,
№ 8 (344)

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

Главный редактор А. М. Асхабов

Зам. главного редактора И. Н. Бурцев

Зам. главного редактора О. Б. Котова

Ответственный секретарь И. В. Козырева

Chief Editor A. M. Askhabov

Deputy Chief Editor I. N. Burtsev

Deputy Chief Editor O. B. Kotova

Executive Secretary I. V. Kozyreva

Редакционный совет

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

Технический редактор Г. Н. Каблис

Заведующий редакцией Т. А. Некучаева

Editorial Board

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

Technical Editor G. N. Kablis

Managing Editor T. A. Nekuchaeva

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

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

Предыдущее название:

Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН

Пятилетний импакт-фактор
РИНЦ журнала (2021) – 0.407



SCIENTIFIC JOURNAL

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

Former title:

Vestnik of Institute of Geology of Komi SC UB RAS

Five-year RSCI
impact factor (2021) – 0.407

geo.komisc.ru/vestnik

Содержание	Content
Научные статьи	Scientific articles
Типоморфизм рентгеноструктурных характеристик золота (на примере россыпей и рудопроявлений Тимано-Североуральского региона) Ю. В. Глухов, Б. А. Макеев, М. Ю. Сокерин, Л. И. Ефанова 3	Typomorphism of x-ray structural characteristics of gold (exemplified by placers and ore occurrences of the Timan-Northern Ural region) Yu. V. Glukhov, B. A. Makeev, M. Yu. Sokerin, L. I. Efanova..... 3
Пигментные холелиты Е. В. Машина 17	Pigment gallstones E. V. Mashina..... 17
Упорядочение катионов в минералах сложного состава: P3-сергеванит — второй представитель группы эвдиалита с примитивной ячейкой Р. К. Расцветаева 26	Cations ordering in minerals with complex composition: P3-sergevanite — the second representative of eudialyte group with primitive cell R. K. Rastsvetaeva 26
Из архива профессора Д. П. Григорьева: к 250-летию Горного музея Ю. Л. Войтеховский 31	From Professor D. P. Grigoriev's archive. The 250 th anniversary of the Mining Museum Yu. L. Voytekhovsky..... 31
Хроника, события, факты. История науки	Chronicle, events, facts. History of Science
Академику А.М. Асхабову — 75 40	Academician A. M. Askhabov is 75 40

Правила
оформления
статей



Vestnik
article
Formatting

geo.komisc.ru/vestnik/authors



Типоморфизм рентгеноструктурных характеристик золота (на примере россыпей и рудопроявлений Тимано-Североуральского региона)

Ю. В. Глухов, Б. А. Макеев, М. Ю. Сокерин, Л. И. Ефанова

Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

glukhov@geo.komisc.ru

Приводятся результаты изучения самородного золота Тимано-Североуральского региона при помощи рентгеноструктурного анализа (дифрактометрический метод Дебая–Шеррера, монокристалльная регистрация). Установлено, что структурные характеристики золота различаются в зависимости от природы золотоносных объектов. Структура типичного золота россыпей представляет собой агрегат хаотически распределённых микрокристаллитов. В этом случае на фотодебаграммах видны только сплошные кольцевые линии рефлексов плоскостей кристаллической решётки золота. Формирование данной микрокристаллической структуры обусловлено экзогенными механическими деформациями, возникшими в результате пребывания в динамических средах (водная, ветровая деятельность и пр.).

Для структуры аутигенного золота рудопроявлений оказалось характерным субориентированное упорядочение микрокристаллов (текстурированность). На фотодебаграммах такого золота наблюдаются прерывистые штриховые линии и узлы отражений от плоскостей кристаллической решётки. Частота встречаемости золота с данной структурой на объектах коренного типа варьирует от нескольких единиц до нескольких десятков процентов. По мнению авторов, находки самородного золота со структурами упорядочения его зёрен в составе сростков или агрегатов микрокристаллитов являются признаком крайней близости этого золота к его коренному источнику, что имеет важное значение при прогнозировании золотоносности и поисках золоторудных залежей.

Ключевые слова: самородное золото, рентгеновская дифракция по методу Дебая–Шеррера, Кыввожское золотороссыпное поле, Средний Тиман.

Typomorphism of x-ray structural characteristics of gold (exemplified by placers and ore occurrences of the Timan-Northern Ural region)

Yu. V. Glukhov, B. A. Makeev, M. Yu. Sokerin, L. I. Efanova

Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar

The results of the study of native gold of the Timan-Northern Ural region using X-ray diffraction analysis (Debye-Scherrer diffractometric method, single crystal registration) have been presented. It was established that the structural characteristics of gold were different depending on the nature of gold-bearing objects. The structure of typical placer gold was an aggregate of randomly distributed microcrystallites. In this case, only solid annular lines of reflexes of the planes of the crystal lattice of gold were visible on the photodebagrams. The formation of this microcrystalline structure in gold was conditioned by exogenous mechanical deformations resulting from its occurrence in dynamic environments (water, wind activity, etc.).

The structure of the autigenic gold of ore occurrences was characterized by a suboriented ordering of crystals (texturization). On the photodebagrams of this gold, intermittent dashed lines and nodes of reflections from the planes of the crystal lattice of the metal were observed. The frequency of occurrence of gold with this structure on primary ore objects varied from several units to several tens of percent. According to the authors, the findings of native gold with the structures of the ordering of its grains as part of accretions or aggregates of microcrystallites were a sign of the extreme proximity of this gold to its root source, which was important at predicting of gold content and searching for gold deposits.

Keywords: native gold, X-ray diffraction (Debye-Scherrer method), Kyvvozhskoye gold-placer field, Middle Timan.

Введение

При прогнозировании коренной золотоносности, как известно (Петровская, 1973), используется оценка степени механической изношенности исходных форм и поверхности самородного золота как показатель его удалённости от коренного источника. Считается, что в процессе транспортировки золото утрачивает свою исходную угловатую, сложную (рудную) форму и становится более округлым, окатанным. Для определе-

ния показателя степени механической окатанности обычно используется глазомерная балльная оценка (Методика..., 1992; Николаева и др., 2015).

Эффективность этого подхода имеет определённые ограничения. Сложности возникают уже в терминологическом определении характеризующих золото окатанности и его округлости. Округлость и окатанность (под которой нередко подразумевают округлость) на самом деле понятия разные. Механически округлые

Для цитирования: Глухов Ю. В., Макеев Б. А., Сокерин М. Ю., Ефанова Л. И. Типоморфизм рентгеноструктурных характеристик золота (на примере россыпей и рудопроявлений Тимано-Североуральского региона) // Вестник геонаук. 2023. 8(344). С. 3–16. DOI: 10.19110/geov.2023.8.1

For citation: Glukhov Yu. V., Makeev B. A., Sokerin M. Yu., Efanova L. I. Typomorphism of x-ray structural characteristics of gold (exemplified by placers and ore occurrences of the Timan-Northern Ural region). Vestnik of Geosciences, 2023, 8(344), pp. 3–16, doi: 10.19110/geov.2023.8.1

формы, известные как формы окатывания у золота, — это формы приспособления к условиям динамичной среды, формирующиеся у золота в механических и водных потоках, волноприбойных условиях, в эверзионных котлах или при ветровой деятельности. Типичные механические формы с плавными округлыми очертаниями (дисковидные, тороидальные, включая формы с эквипотенциальной поверхностью, такие как эллипсоидальные и сферические) возникают у золота при стохастическом его соударении с обломками пород и главным образом с песчаными частицами при различных видах механических воздействий в экзогенных обстановках (Филиппов, Никифорова, 1998), среди которых водная и ветровая деятельность традиционно определяются как главные.

Важно отметить, что у механических форм округления-окатывания есть отдельные морфологические элементы, позволяющие уверенно диагностировать механические формы у золота и определять это золото как механически окатанное. Характерными элементами окатанного золота являются наклёпы, торцевые валики, специфичный бугорчато-ямчатый микро рельеф, импрегнация поверхности микрочастицами кварца (бомбардирующие частицы), специфичные плёночно-пористое строение, пустотелость и центральные внутренние перегородки.

Однако в природных проявлениях золота встречаются его округлые формы, происхождение которых никоим образом не связано с механическим воздействием динамических сред. Так, в россыпных объектах встречается сферическое золото. По одним данным, оно может являться последствием химического выветривания (Никифорова и др., 2020). Сферические минеральные формы находят в осадочных и метаосадочных формациях (Никулова и др., 2018), они образуются в различных магматических процессах (включая рудообразование) и импактных событиях (Лукин, 2013). По нашим представлениям, сферическое золото, оказывающееся в молодых россыпях, может исходно образоваться в результате плавления в техногенных условиях (Сокерин и др., 2023b, Техногенез-2023).

Другой пример золота с округлыми очертаниями — находка округлых отдельных частиц аутигенного золота и их сложных агломератов в рифейских песчаниках Кыввожского золотороссыпного поля, сформировавшихся, по-видимому, при заполнении пространства округлых пор и полостей в этих породах (Сокерин и др., 2023a).

Наконец, ещё одна сложность оценки степени механической окатанности как показателя удалённости золота от его коренного источника обусловлена его способностью повторно деформироваться в осадках россыпи. При этом округлая морфология золота, приобретённая им в экзогенных обстановках динамичных сред, регрессирует к угловатым «псевдорудным» (т. е. похожим на первичные эндогенные рудные) формам. Причиной повторной деформации, по мнению некоторых авторов (Филиппов, Никифорова, 1998), может быть литостатическое сдавливание золотоносного осадка или тектонические межпластовые подвижки. По нашему мнению, значительная часть примеров золота с повторными деформациями обусловлена гляциогенной их природой, гляциотектоническими движениями, охватывающими золотоносные осадки (Глухов и

др., 2006). Поэтому золото с повторными деформациями характерно для ареалов ледниковой деятельности. Разумеется, в природе могут реализовываться и другие способы повторной деформации окатанного золота, например в результате гофрировки золотоносных пластов при оползневых процессах, при морозобойном воздействии и т. п. Однако наличие повторной деформации у окатанного золота, очевидно, затрудняет применение балльной оценки окатанности. Вследствие этого возникают и уже описаны в литературе случаи некорректной оценки удалённости коренных источников (Филиппов, Никифорова, 1998).

Механическое модифицирование золота порой такое значительное, что возникает сложность однозначного определения принадлежности золота к исходным рудным или механически модифицированным формам. Последние бывают столь причудливы, что глазомерно ошибочно принимаются за ростовые формы золота типа кристалломорфных, дендритовидных и т. п.

В связи с описанной проблематикой оценки степени удалённости золота от коренного источника нами проведены рентгеноструктурные исследования коллекций самородного золота из объектов россыпного и коренного типов Среднего Тимана.

Полученные результаты позволили получить объективные структурные характеристики неперемещённого аутигенного (рудного) золота объектов коренного типа, а также структурные особенности аллотигенного золота, типичного для россыпей.

Объекты и методика исследования

Лабораторные исследования золота проводились на базе ЦКП «Геонаука» Института геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН. Изучались коллекции среднетиманского самородного золота Среднекыввожского золотороссыпного поля (Вымская горст-антиклинорная структура; Кыввожская, Среднекыввожская, Димтэмъельская россыпи) и Центрально-Четласского редкоземельного рудного узла (золото-редкоземельно-ториевое проявление Исток). В качестве объектов сравнения использовались коллекции самородного золота россыпей проявления Бездубово (Сысольская мульда, северо-восток Восточно-Европейской платформы) и рудопрооявления Нияхойское-2 (Нияюский золоторудный узел, Полярный Урал).

Отбор золота из шлиховых концентратов и его морфологическое описание проводилось при помощи оптического микроскопа МБС-9. Фотоизображения золота получены при помощи цифрового фотоаппарата Sony Cyber-shot DSC-W830 (20 Мпикс). Красновато-коричневый тон изображений золотин обусловлен наклонной подсветкой лампой накаливания (8 В, 20 Вт) для усиления контраста рельефа их поверхности. Детали микро рельефа и состав золота изучались на сканирующем электронном микроскопе Tescan VEGA 3 LMN (Чехия) с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 450 X-MAX 50 mm2 (EDS) Oxford Instruments при ускоряющем напряжении 20 кВ, размере пучка 180 нм, области возбуждения до 5 мкм; давление в камере составило 0.02 Па; накопление импульсов ~ 600 000 и время накопления — 1–2 минуты для составов в точке, накопление импульсов ~ 200 000–400 000 и 3–5 минут



для средних составов по площади зерна. Средний состав у золота определялся при помощи ПО Aztec Advance Oxford instruments с использованием функционала «Частица». Средняя пробность золота (‰) рассчитывалась по формуле $C_{Au} / (C_{Au} + C_{пр}) * 1000$, где C_{Au} — среднее содержание золота, $C_{пр}$ — среднее содержание примесных элементов. Для получения изображений форм золота и его зональности также применялся сканирующий электронный микроскоп Axia ChemiSEM компании Thermo Fischer Scientific (Чехия): ускоряющее напряжение — 20 кВ (10–15 кВ для получения изображений), размер пучка — 180 нм, область возбуждения — до 5 мкм; давление в камере — 0.05 Па, время накопления импульсов — 1–2 минуты для составов в точке и 5–20 минут для средних составов по площади зерна и распределений элементов (карта характеристического рентгеновского излучения).

Рентгеноструктурные исследования золота проводились методом Дебая – Шеррера (монокристаллическая фотографическая регистрация без растривания золота; АРОС, Fe-анод, ток — 10 mA, напряжение — 30 kV, фильтрация не проводилась, камера Дебая–Шеррера с радиусом 28.65 мм). Критический размер золотин для получения кондиционных дифрактограмм составляет ~ 0.1 мм. Величина межплоскостных расстояний (d) определялась по формуле Брегга – Вульфа $2d \sin(\theta) = n \lambda$, где θ — угол скольжения (брегговский угол), n — порядок дифракционной линии, λ — длина волны. Ввиду естественных ограничений по количеству анализов рентгеноструктурному исследованию подверглись лишь выборочные золотины, относящиеся к россыпным и рудным разновидностям. Предпочтительно для анализа отбирались золотины аутигенного (рудного) облика, которые в ряде случаев отличались своими дебаграммами от окатанных золотин россыпного типа. Аналогично также выборочно производилось структурное сравнение царской водкой поверхности пришлифованных препаратов золота. Протравленные поверхности золота изучались при помощи оптического микроскопа Nikon Eclipse LV100ND (цифровая камера DS-L3).

Результаты исследований

Кыввожское золотороссыпное поле

Золото на Кыввожском золотороссыпном поле концентрируется в аллювиальных нелигифицированных конглобрекчиевых псефитах, которые представлены обломками местных и транзитных пород. Больше всего золота находится в сланцевых ловушках (щётках, разборном плотике россыпи), представляющих собой выветрелую неровную трещиноватую кровлю метаморфизованного складчатого докембрийского фундамента. Учитывая данные, приведённые В. А. Дударом (1986), примерный возраст базальных золотоносных псефитов (возраст палеодолины) можно нестрого принять как палеоген-досреднечетвертичный (Р – Q_{II}). В составе самых древних псефитов присутствуют в основном слабоокатанные обломки местных рифейских сланцев и песчаников, погружённых в глинисто-суглинистый наполнитель.

В средней и верхней частях разреза четвертичных аллювиальных отложений (Q_{III}–Q_{IV}), в которых также содержится золото, наблюдается чередование

песчаных и галечно-валунных слоев. Наполнитель псефитов — песчаный-алевропесчаный. Крупные транзитные обломки валунной размерности состоят из пород, характерных для Тимана (песчаники, кремни и др., в том числе редкие обломки магматических пород, типа габбро), которые обычно встречаются в ледниковых отложениях. Золото практически повсеместно присутствует в шлиховых пробах голоценового конглобрекчиевого грубообломочного аллювия (Q_{IV}) современных водотоков. Наполнитель псефитов — суглинисто-песчаный. Наибольшие концентрации золота также приурочены к сланцевым ловушкам.

Золото Кыввожского участка (коллекция 511 знаков) встречалось в мелком гранулометрическом классе крупности (рис. 1, а1–а5). При этом попадались экзemplары и из других гранулометрических классов (крупное, среднее, весьма мелкое, тонкое). Золото оценивается в целом как слабо- и среднеокатанное (баллы окатанности — 1, 2; здесь и далее — БО). Для него типичен бугорчато-ямчатый микрорельеф, пористость и следы растворения (рис. 2, а, d). У золотин отмечается красно-коричневый нацвет. Есть примеры встречаемости золота с красно-бурыми и чёрными корковыми агрегатами (рубашками) железо- и марганецсодержащих оксигидроксидов (рис. 1, а3), аналогичными встреченным нами ранее на Среднекыввожском участке (Глухов и др., 2018b). Для золота характерны повторные деформации в виде конвертообразных изгибов, розетчатых форм сдавливания, разрывов и прорывов сплошности. Сочетание специфичного неровного рельефа и угловатого (псевдорудного) облика позволяют выделять золото Кыввожского участка (Кыввожской россыпи) в самостоятельный кыввожский морфотип.

Специфическая особенность внутреннего строения золота Кыввожского участка — широкая распространённость золотин, имеющих трещинно-блоковую (трещинно-мозаичную) структуру (рис. 2, h). Золото с таким строением доминирует в самых древних частях золотоносных псефитов в их основании.

Тип золота с трещинно-блоковой структурой обнаружился нами на Среднекыввожском участке (Глухов и др., 2018a). Данный тип представляет собой пример трансформации золота в россыпи, сопровождающейся его перекристаллизацией и перераспределением примесей. На Тимане он описывался как золото с неоднородным внутренним строением, обусловленным отгонкой серебра в межзерновое пространство (Майорова, 1996). При изучении крупных россыпных объектов азиатской части России этот тип выделялся как золото со структурами дезинтеграции и грануляции (Николаева, Яблокова, 2007; Герасимов, 2022). Отмечался он и в других россыпных золотоносных районах мира. Судя по данным, которые приводятся в работе (Chapman et al., 2021) золото с парными выделениями золота и серебра в поздних микропрожилках и золото с зональными доменами — это всё тот же тип золота с трещинно-блоковой структурой.

В отличие от золота с гомогенным составом твёрдых растворов, содержащего примесь серебра, золотины кыввожского морфотипа из самых древних (приплотиковых) уровней одноименной россыпи нередко представляют собой золотосеребряные агрегаты (табл. 1). В них есть и золото с небольшой примесью серебра (матричная исходная область золотины, охва-

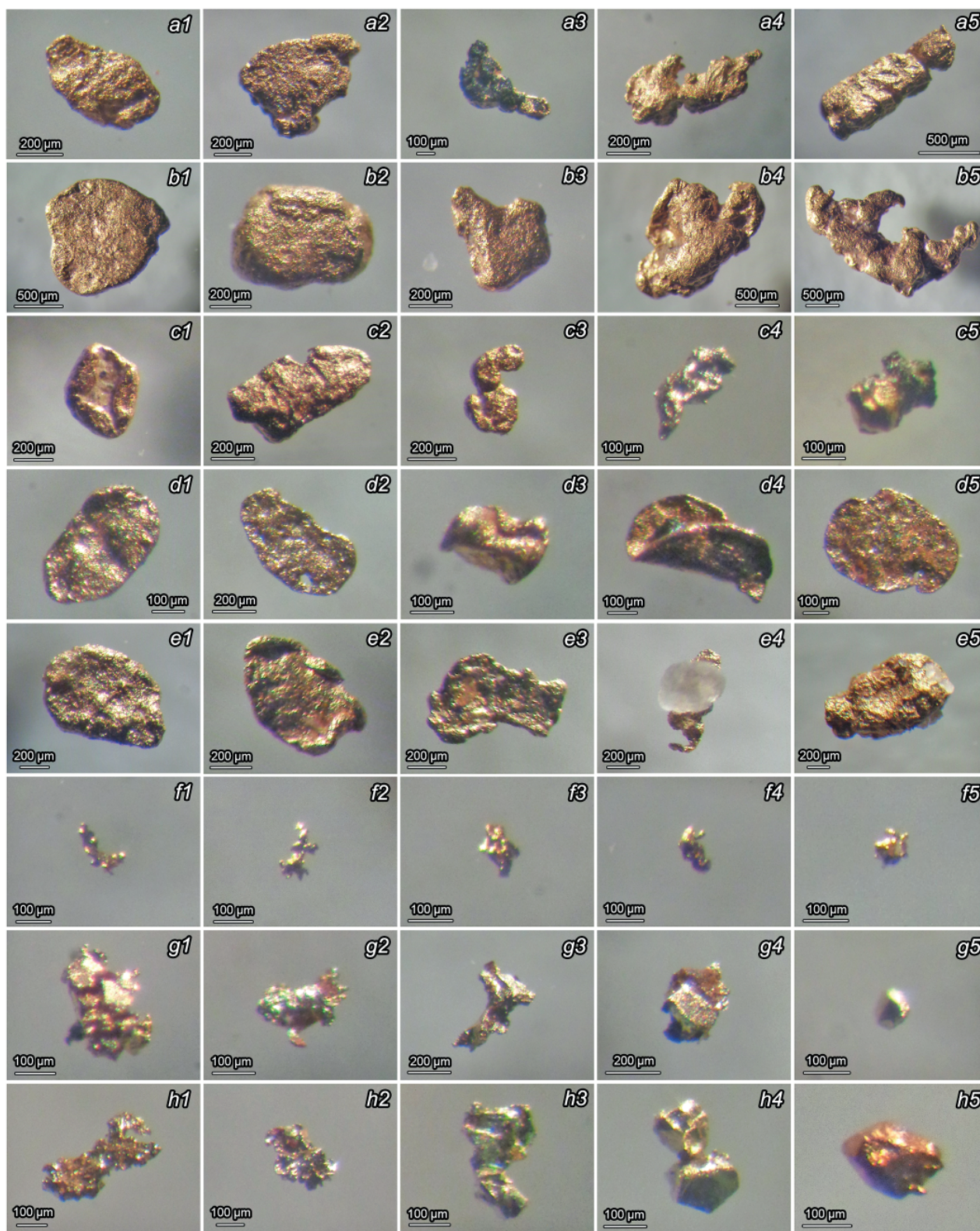


Рис. 1. Характерные морфотипы золота из различных рудопоявлений и россыпей Тимано-Североуральского региона: a1–c5 — Кыввожское золото-россыпное поле (Вымский горст, Средний Тиман), a1–a5 — Кыввожская россыпь, b1–b5 — Среднекыввожская россыпь, c1–c5 — Димтэмьельский участок; d1–d5 — россыпепоявление Бездубово (Сысольская мульда, северо-восток Восточно-Европейской платформы); e1–e5 — Ичетьюское золото-россыпное поле (Средний Тиман); f1–f5 — золотоносные рифейские песчаники (правый борт долины руч. Средний Кыввож); g1–g5 — золото-редкоземельно-редкометалльное рудопоявление Исток на Мезени (Четласское поднятие); h1–h5 — рудопоявление Нияхойское-2 (Нияйское золоторудное поле, Полярный Урал)

Fig. 1. Characteristic morphotypes of gold from various ore occurrences and placers of the Timan-Northern Ural region: a1–c5 — Kyvvozhskoye gold placer field (Vym horst, Middle Timan), a1–a5 — Kyvvozh placer, b1–b5 — Sredny Kyvvozh placer, c1–c5 — Dimtemyol placer; d1–d5 — placer occurrence Bezdubovo (Sysola mold, north-east of the East European Platform); e1–e5 — Ichetyu gold-placer field (Middle Timan); f1–f5 — gold-bearing Riphean sandstones (right valley slope of the stream Sredny Kyvvozh); g1–g5 — gold-rare-earth-thorium ore occurrence Istok (Chetlas uplift); h1–h5 — Niyakhoy-2 ore occurrence (Niyayu gold-ore cluster, Polar Urals)

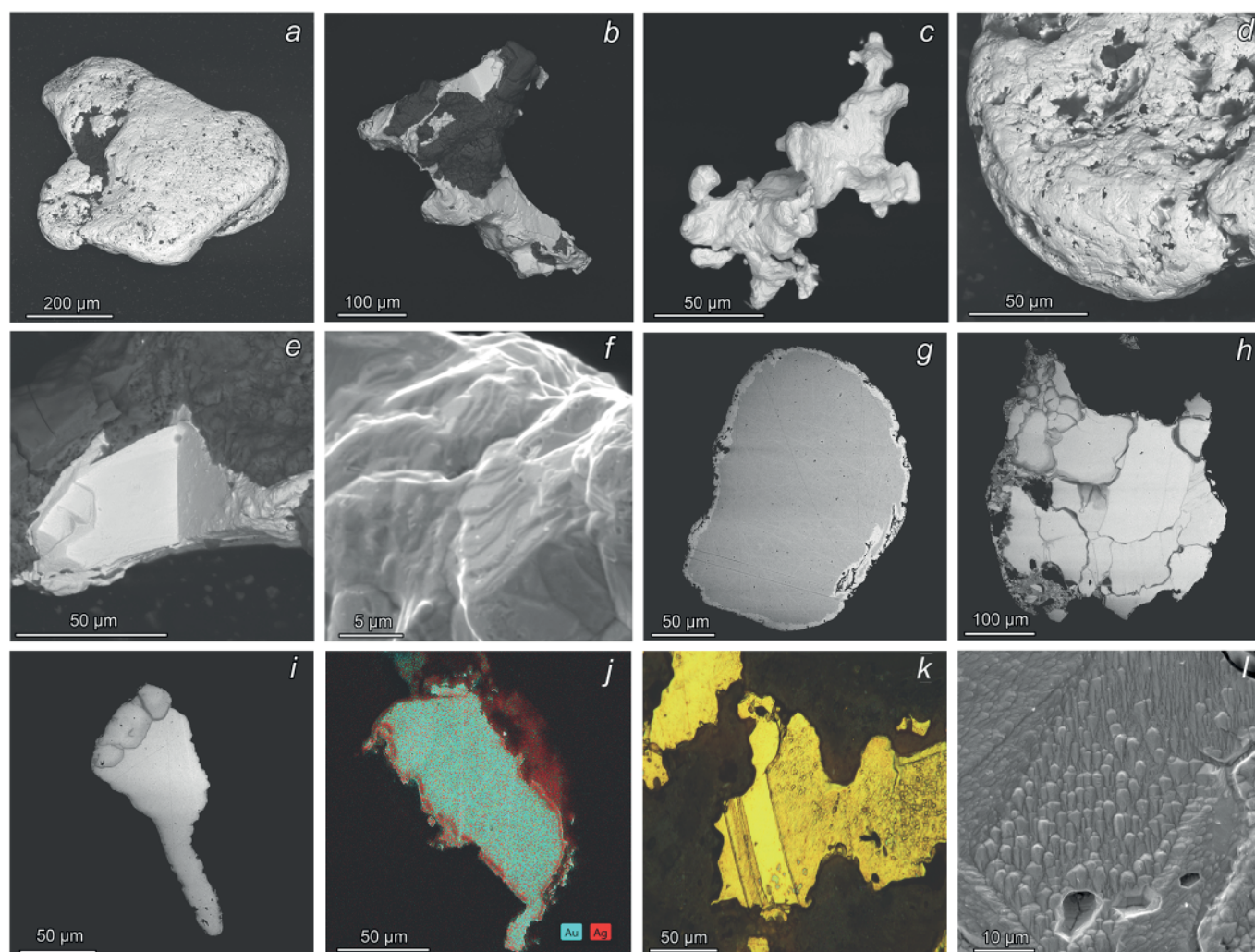


Рис. 2. Основные черты морфологии (а–с), деталей микрорельефа (d–f) и внутреннего строения (g, h) золота из россыпей и рудопоявлений Тимано-Североуралья: а — окатанное аллотигенное золото, пр. 2902в-СКЫ-18/201, руч. Средний Кыввож; б — угловатое аутигенное золото (светлое) в сростании гётитовыми агрегатами (тёмное), пр. 5405-04-2/17, рудопоявление Исток; в — округло-комковатое агрегатное аутигенное золото, пр. 5310-9/2, рифейские песчаники долины руч. Средний Кыввож; d — эрозионный бугорчато-ямчатый микрорельеф поверхности аллотигенного золота, пр. 2902в-СКЫ-18/201, руч. Средний Кыввож; e — гладкая ростовая поверхность золота из рудных агрегатов (светлое), пр. 5405-04-2/17, рудопоявление Исток; f — ступенчатая ростовая поверхность аутигенного золота, пр. 5310-9/2, рифейские песчаники долины руч. Средний Кыввож; g — аллотигенное золото с эпигенной каймой облагораживания и однородной внутренней частью, пр. 2019д-ДИМ-18, руч. Димтэмьель; h — трещинно-блоковая структура агрегата серебра (тёмно-серое) и золота (светлое) на полированном срезе аллотигенной золотины, пр. 29076-КЫБ-18/300, Кыввожская россыпь; i — золото с участком блочности, пр. 5405-03, приток руч. Димтэмьель; j — осеребрённое по краям аутигенное золото, пр. 5405-04-2/35, рудопоявление Исток; k, l — полированная поверхность золота после структурного травления (фрагменты детализации), пр. КТ-20-3-1, Среднекыввожская россыпь, k — структура двойникования, l — субориентированные микрокристаллиты в микродомене. а–i, l — сканирующий электронный микроскоп Tescan VEGA 3 LMN, j — Axia ChemiSEM: а–e, g–i — обратнорассеянные электроны, f и l — вторичные электроны, j — характеристическое рентгеновское излучение Ag и Au; k — оптический микроскоп Nikon Eclipse LV100ND

Fig. 2. Main features of morphology (a–c), details of microrelief (d–f) and internal structure (g–h) of gold from placers and ore occurrences of the Timan-Northern Ural region. a — rolled allotigenic gold, sp. 2902в-СКЫ-18/201, Sredny Kyvvozsh str.; b — angular autigenic gold (light) in accretion with goethite aggregates (dark), sp. 5405-04-2/17, ore occurrence Istok; c — rounded-lumpy aggregate autigenic gold, sp. 5310-9/2, Riphean sandstones of valley slope of the Sredny Kyvvozsh stream; d — erosive lumpy-pitted microrelief of the surface of allotigenic gold, sp. 2902в-СКЫ-18/201, Sredny Kyvvozsh stream); e — plane growth surface of gold from ore aggregates (light), sp. 5405-04-2/17, ore occurrence Istok; f — stepped growth surface of autigenic gold, sp. 5310-9/2, Riphean sandstones of valley slope of the Sredny Kyvvozsh stream; g — allotigenic gold with an epigenic border of refinement and a homogeneous inner part, sp. 2019д-ДИМ-18, Dimtemyol stream; h — crack-block structure of the aggregate of silver (dark gray) and gold (light) on the polished slice of allotigenic gold, sp. 29076-КЫБ-18/300, Kyvvozsh placer; i — gold with a blocky area, sp. 5405-03, tributary of the Dimtemyol stream; j — silvered at the edges autigenic gold, sp. 5405-04-2/35, Istok ore occurrence; k, l — polished surface of gold after structural etching (fragments of detail), sp. КТ-20-3-1, Sredny Kyvvozsh placer, k — twinning structure, l — suboriented microcrystallites in the microdomain. a–i, l — scanning electron microscope Tescan VEGA 3 LMN, j — Axia ChemiSEM: a–e, g–i — backscattered electrons, f and l — secondary electrons, j — characteristic X-ray emission of Ag and Au; k — optical microscope Nikon Eclipse LV100ND



Таблица 1. Элементный состав самородного золота из объектов россыпного и коренного типов (мас. %)

Table 1. Elemental composition of native gold from placer and primary types of ore objects (wt. %)

Номер анализа Analysis number	Область анализа в зерне Microprobe position in grain	Содержания элементов, мас. % Composition of the elements, wt. %				Средняя пробность, ‰ Average fineness, ‰
		Hg	Ag	Au	Сумма / Sum	
Кыввожское золотороссыпное поле (Средний Тиман) / Kyvvozhskoye goldplacer field (Middle Timan) Кыввожская россыпь / Kyvvozhskaya placer						
1	ЦМ	0.00	0.57	99.21	99.77	940
2	ПО	0.00	18.42	80.24	98.46	
3	СП	0.00	42.38	58.21	100.59	
4	КО	0.00	0.84	98.63	99.47	
5	Це	0.00	12.01	87.72	99.73	923
6	Пе	0.00	11.89	86.81	98.70	
7	Ка	0.00	0.00	100.78	100.78	
Среднекыввожская россыпь / Sredny Kyvvozh placer						
8	ЦМ	0.00	2.16	99.31	101.47	981
9	СП	0.00	37.68	64.08	101.76	
10	Ка	0.00	0.00	99.65	99.65	
11	Це	0.00	6.88	93.07	99.95	943
12	Пе	0.00	7.21	93.17	100.38	
13	Ка	0.00	0.00	100.00	100.00	
Димтэмьельская россыпь / Dimtemyol placer						
14	Це	0.00	11.80	88.28	100.08	964
15	Пе	0.00	11.54	87.41	98.95	
16	Ка	0.00	0.45	101.17	101.62	
17	ЦМ	0.00	1.37	99.73	101.00	985
18	СП	0.00	42.10	58.42	100.52	
19	Ка	0.00	0.00	98.31	98.31	
20	Це	0.00	3.25	96.18	99.43	953
21	СК	0.00	9.80	90.11	99.91	
22	ЦМ	0.00	0.00	99.38	99.38	
23	ПО	0.00	7.89	91.78	99.67	
24	СП	0.00	23.34	76.87	100.21	
Рифейские золотоносные песчаники Среднекыввожского участка (правый борт долины руч. Средний Кыввож) Riphean gold-bearing sandstones of the Sredny Kyvvozh region (right valley slope of the Sredniy Kyvvozh stream)						
25	Це	0.00	8.17	91.10	99.27	915
26	СК	0.00	14.26	87.05	101.31	
27	НЗ	0.00	0.00	101.88	101.88	
28	Це	0.00	7.43	91.38	98.81	899
29	СК	0.00	17.43	83.17	100.60	
30	НЗ	0.00	0.00	101.16	101.16	
Россыпепроявление Бездубово (Сысольская мульда) / Bezdubovo placer occurrence (Sysola mold)						
31	РО	0.00	1.16	96.84	98.00	999
32	ОО	0.00	0.00	100.42	100.42	
33	ОО	0.00	0.00	100.79	100.79	1000
34	ОО	0.00	0.00	99.33	99.33	
Ичетьюское алмаз-золото-редкометалльное россыпное поле (Средний Тиман) Ichetyu diamond-gold-rare-metal placer field (Middle Timan). Участок К-100 / K-100 mine						
35	ЦМ	0.00	0.00	101.51	101.51	981
36	ПО	0.00	9.67	91.51	101.18	
37	СП	0.00	17.19	84.33	101.52	

В таблице приведены наиболее типичные составы золота из исследованных объектов.
The table shows the most typical compositions of gold from the studied objects.



Окончание Таблицы 1 / End of Table 1

Номер анализа Analysis number	Область анализа в зерне Microprobe position in grain	Содержания элементов, мас. % Composition of the elements, wt. %				Средняя пробность, ‰ Average fineness, ‰
		Hg	Ag	Au	Сумма / Sum	
Участок Золотой Камень / Zolotoy Kamen Mine						
38	ЦМ	0.00	0.00	101.12	101.12	980
39	ПО	0.00	5.71	94.63	100.34	
40	СП	0.00	8.64	90.48	99.12	
Золото-редкоземельно-ториевое рудопроявление Исток (Центрально-Четласский рудной узел, Четласское поднятие) Gold-rare-earth-thorium Istok ore occurrence (Central Chetlas ore claster, Chetlas uplift)						
41	Це	0.00	8.90	91.06	99.96	901
42	СК	0.00	16.55	84.95	101.50	
43	Це	0.00	9.29	91.94	101.23	898
44	СК	0.00	24.79	73.65	98.44	
45	СП	0.00	46.23	54.53	100.76	
46	ЗП	0.00	0.00	99.44	99.44	
Проявление Нияхойское-2 (Нияхуйский золоторудный узел, Полярный Урал) Ore occurrence Niyakhoyskoye-2 (Niyayu gold ore cluster, Polar Urals)						
47	Це	3.40	17.95	78.21	99.56	782
48	Пе	3.46	18.61	78.87	100.94	
49	КО	0.00	1.49	97.36	98.85	
50	Це	7.29	21.61	72.67	101.57	709
51	Пе	7.36	22.18	70.02	99.56	

Условные сокращения областей (точек) микроанализа: ЦМ — обессеребряная перекристаллизацией околосредней область (матрица), СП — высокосеребристая прожилка, ПО — переходная перекристаллизованная зона между матрицей и высокосеребристой прожилкой, КО — краевая область локального обогащения («прерывистая точечная высокопробная кайма»), Це — центральная область (геометрический центр), Пе — периферийная область, Ка — краевая кайма обогащения (высокопробный ободок), РО — реликтовая серебросодержащая область, ОО — область полного обогащения, СК — краевая кайма осеребрения, НЗ — наросты высокопробного золота («прерывистая штриховая высокопробная кайма»), ЗП — прожилка высокопробного золота.

Номера анализов и соответствующие номера образцов (зёрен): 1–4 — 29076-КЫВ-18/300, 5–7 — 3035-КЫВ-22/3; 8–10 — 2902В-СКИ-18/201, 11–13 — 2902В-СКИ-18/200; 14–16 — 2919Д-ДИМ-18/1, 17–19 — 29186-ДИМ-18/1, 20–24 — 5405-03; 25–27 — 5310-9/2, 28–30 — 5310-9/3; 31–32 — 1792-БЕЗ-02/19, 33–34 — 1792-БЕЗ-02/26; 35–37 — 2571-ИЧЕ-12/3, 38–40 — 2575-ЗОЛ-12/7; 41–42 — 5405-04-2/13, 43–46 — 5405-04-2/14; 47–49 — 19002/1-3, 50–51 — 19002/1-200.

Conventional abbreviations of areas (points) of microanalysis: ЦМ — a pericentral site (matrix) desilverized by recrystallization; СП — a high-silver veinlet, ПО — a transitional recrystallized zone between the matrix and a high-silver veinlet; КО — marginal area of local refinement («intermittent dotted high-grade rim»), Це — central area (geometric center), Пе — peripheral area; Ка — marginal border of refinement (high-grade rim), РО — relict silver-containing area, ОО — area of complete refinement, СК — marginal rim of silvering; НЗ — growths of high-grade gold («intermittent dashed high-grade border»); ЗП — veinlet of high-grade gold.

Microprobe analysis numbers and corresponding sample numbers (grains): 1–4 — 29076-КЫВ-18/300, 5–7 — 3035-КЫВ-22/3; 8–10 — 2902В-СКИ-18/201, 11–13 — 2902В-СКИ-18/200; 14–16 — 2919Д-ДИМ-18/1, 17–19 — 29186-ДИМ-18/1, 20–24 — 5405-03; 25–27 — 5310-9/2, 28–30 — 5310-9/3; 31–32 — 1792-БЕЗ-02/19, 33–34 — 1792-БЕЗ-02/26; 35–37 — 2571-ИЧЕ-12/3, 38–40 — 2575-ЗОЛ-12/7; 41–42 — 5405-04-2/13, 43–46 — 5405-04-2/14; 47–49 — 19002/1-3, 50–51 — 19002/1-200.

тывающая, как правило, большую часть золотины, впоследствии перекристаллизованная и значительно очищенная от серебра), и серебро с примесью золота, обособившееся в трещинах, краевых частях блоковых агрегатов и вблизи контура золотины (межфазовом пограничье). Помимо золотосеребряных агрегатов есть и агрегаты золота и серебросодержащих твёрдых растворов (золото-электрум). Проведённое структурное травление показывает, что блоки состоят из идиоморфных субориентированных микрокристаллитов. Причём кристаллографическая ориентировка микрокристаллитов у разных блоков не совпадает.

Наконец, ещё одной важной минералогической особенностью золота Кыввожского участка оказалась частая встречаемость включений специфичной ми-

крорудной ассоциации. В состав этой ассоциации входят следующие минералы: кварц, альбит, слюда (фазы мусковитового состава), карбонат (фазы доломит-анкеритового состава), сульфиды свинца, меди (галенит, халькопирит) сульфиды арсениды никеля, кобальта, (герсдорфит, кобальтин), сурьмяные минералы (ауростибит), сульфосоли (галенобисмутит), самородный висмут (Глухов и др., 2020). Данные микроминералы встречаются главным образом в золоте с неоднородной трещинно-блоковой структурой. Значительная их часть (в особенности сульфиды арсениды, сульфосоли и самородный висмут) сформировались в золоте, в процессе его перекристаллизации в «период покоя» в россыпи.

В верхней, самой молодой, части разреза золотоносных отложений на Кыввожском участке и в аллю-

виальных голоценовых псефитах за его пределами были находки также окатанного, но более редкого золота, имеющего однородное внутреннее строение, гомогенное по содержанию серебра (рис. 2, г). У обоих типов золота с однородной и неоднородной структурой внутреннего строения имеются маломощные (до 8–10 мкм) прерывистые или сплошные высокопробные каймы (пробность ~ 1000‰).

Рентгеноструктурное исследование золота Кыввожского участка дало одинаковый результат для золота, независимо от вариаций примесей серебра, микроминеральных включений, структур внутреннего строения (включая данные структурного травления) и возрастной принадлежности золотоносных псефитов. На всех фотодебаграммах золота ($n = 14$, n здесь и далее — количество рентгеноструктурных анализов) фиксировались непрерывные толстые концентрические кольцевые линии (рис. 3, а) отражающих плоскостей (рефлексов) с характерными для типичного золота показателями соответствующих межплоскостных расстояний D_{hkl} (Å): 2.35 (111), 2.04 (200), 1.44 (220), 1.23 (311), 1.18 (222).

На Среднекыввожском участке в выборку вошло всё золото (коллекция более 450 знаков), найденное в голоценовых аллювиальных псефитах промышленной россыпи и верховий основного водотока одноименной долины, а также золото (24 знака), обнаруженное в рифейских песчаниках в правом борту долины Среднего Кыввожа.

Золото из голоценовых отложений Среднекыввожского участка (рис. 1, b1–b5) обычно локализовано в сланцевых ловушках (щётках) и в целом чаще встречается в мелком гранулометрическом классе. Реже это золото характеризовалось другой гранулометрической крупностью (крупное, среднее, весьма мелкое).

Отмечаются многочисленные находки угловатого золота кыввожского морфотипа сложной формы с характерной бугорчато-ямчатой поверхностью и невысокими баллами окатанности (БО — 1, 2). Также нередко встречаются уплощённые, хорошо окатанные золотины (БО — 3). Распределение золота по баллам окатанности неравномерное. Однако при этом есть общая тенденция, выраженная в том, что хорошо окатанные уплощённые частицы золота с отчётливыми торцевыми валиками чаще встречаются в верховьях Среднего Кыввожа и верхних частях золотоносных аллювиальных отложений. Угловатое золото кыввожского морфотипа чаще встречается в нижнем течении Среднего Кыввожа (в восточной части промышленной россыпи) и приплотиковой части золотоносных псефитов. На некоторых золотилах отмечался красно-коричневый нацвет. Локально встречалось золото с красно-бурыми и чёрными рубашками железо- и марганецсодержащих оксигидроксидов. Поверхность золота, как правило, пористая, со следами растворения. Повторные деформации видны у золота кыввожского морфотипа и у хорошо окатанных золотинов.

В случае с золотом из голоценовых аллювиальных отложений Среднекыввожского участка отмечаются оба типа структур внутреннего строения, обнаруженных в золоте Кыввожской россыпи, с подобным распределением примесей серебра (табл. 1). Причём золотины с гомогенным строением, в отличие от золота Кыввожской россыпи, встречались в целом чаще, чем экземпляры с трещинно-блоковой структурой. Последние имели несколько иной состав микровключений. Помимо кварца и карбонатов анкерит-сидеритового состава отмечались сульфиды, среди которых были выявлены только халькопирит и галенит.

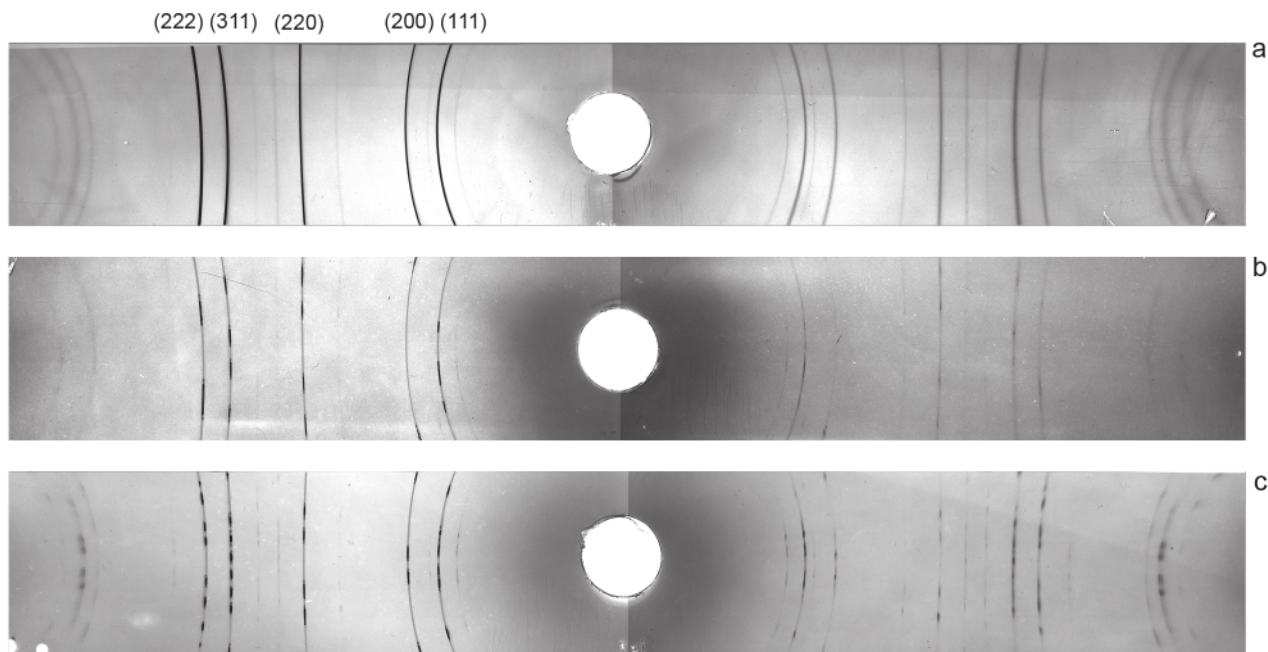


Рис. 3. Фотодебаграммы золота из объектов коренного и россыпного типов: а — Кыввожская россыпь (Средний Тиман); б, с — рудопроявление Нияхойское-2 (Полярный Урал). Слева на фотодебаграммах схематически показаны (ретушированы в графическом редакторе) основные рефлексы. Соответствующие им плоскости кристаллической решётки золота приведены сверху (цифры в круглых скобках)

Fig. 3. Photodebaagrams of gold from objects of primary ore and placer types: а — the Kyvvozh placer (Middle Timan); б, с — the Niyakhoy-2 ore occurrence (Polar Urals). The main reflexes are schematically shown (retouched in a graphic editor) in the photodebaagrams on the left. The corresponding planes of the gold crystal lattice are shown above (numbers in parentheses)



Как и в примере с Кыввожской россыпью, у золотин с разными типами внутреннего строения имеются маломощные прерывистые или сплошные высокопробные каймы.

Рентгеноструктурное исследование россыпного механически окатанного золота из голоценовых аллювиальных псефитов Среднекыввожского участка продемонстрировало тот же самый результат, что и для золота Кыввожской россыпи. Точно так же, независимо от места пробоотбора, флуктуаций содержания примеси серебра, включений микроминералов, типов структур внутреннего строения и структур, выявляемых при травлении, во всех примерах на фотодебаграммах ($n = 12$) наблюдались сплошные концентрические линии отражений плоскостей решётки золота.

Аутигенное золото из песчаников лунвожской свиты (R_3ln), обнаруженное недавно М. Ю. Сокериным и его коллегами (Сокерин и др., 2023а), является золотом из источника коренного типа. Гранулометрически оно относится к весьма мелкому и тонкому классам. Золото имеет серебристый цвет и специфичный облик в виде сложных комковатых ветвистых (интерстициальных) агрегатов (рис. 1, f1–f5, рис. 2, с). Прекрасно видна гладкая («литая») без видимых следов механического воздействия, ступенчатая ростовая поверхность золотин (рис. 2, f). Несмотря на внешнее морфологическое разнообразие, внутреннее строение у всех золотин практически одинаковое. Центральная часть содержит относительно небольшое количество серебра (единицы мас. %, табл. 1). Концентрация серебра плавно нарастает к периферии. По краю размещается тонкая (~ 1 мкм), обогащённая серебром кайма. Содержание серебра здесь в 1.5–2 раза больше, чем в центре золотины. При осмотре под электронным микроскопом низкопробная кайма осеребрения, как правило, малозаметна, но она хорошо видна на кривых профилях микроанализа. Аутигенное золото с аналогичной низкопробной каймой было обнаружено в рудах редкоземельно-редкометалльного Новобобровского месторождения (Глухов и др., 2017). Для аутигенного золота из рифейских песчаников лунвожской свиты в целом характерна пробность, находящаяся на границе между умеренно-высокопробным и высокопробным золотом (899–915 ‰).

В результате рентгеноструктурного изучения аутигенного золота из рифейских песчаников Среднего Кыввожа было установлено, что почти на всех фотодебаграммах ($n = 8$) наблюдаются прерывистые штриховые линии рефлексов золота, что не было характерно для экземпляров россыпного (аллотигенного) золота этого же золотоносного участка. На фотодебаграммах также видно, что на штриховые линии наложены еле заметные, весьма тонкие концентрические линии. В одном случае из-за малых размеров частицы не удалось точно установить тип рефлексов на дебаграмме.

Коллекция золота (~ 30 знаков) из голоценовых аллювиальных псефитов Димтэмьельского участка охватывает лишь верховья одноименного водотока. Редкое мелкое золото здесь обнаруживалось в сланцевых ловушках (рис. 1, c1–c5). Золото имело жёлтый цвет, иногда с тёмным и темно-бурым корковым налётом (рис. 1, c5). Золотины хорошо окатаны (доминирую-

щий БО — 3). Торцевые валики — частый элемент таких лепёшковидных механических форм золота (рис. 1, c1), имеющих бугорчато-ямчатый микрорельеф, сопровождающийся пористостью и признаками растворения. Весьма редкие угловатые, аутигенного облика частицы (БО-1), тоже обнаруживались (рис. 1, c5). Однородная структура распределения серебра во внутренней области является характерным типом внутреннего строения золота Димтэмьельского участка (табл. 1). Были единичные находки золота с высокопробными прожилками, похожие на золото с трещинно-блоковой структурой. Как и на других объектах Кыввожского золотороссыпного поля, у золотин отмечаются небольшой толщины прерывистые или сплошные высокопробные каймы. Имеются находки однородных, полностью облагороженных золотин (средняя пробность ~ 1000 ‰). В целом по пробности золото Кыввожского золотороссыпного поля варьирует в пределах составов весьма высокопробного и высокопробного золота (табл. 1).

Рентгеноструктурное изучение механически окатанного золота из голоценовых аллювиальных псефитов Димтэмьельского участка показывает, что практически во всех случаях оно характеризуется фотодебаграммами ($n = 7$) со сплошными утолщёнными концентрическими линиями рефлексов плоскостей решётки золота.

Неожиданный результат был получен при проведении поискового шлихового опробования на пиропы, проведённого в верховьях руч. Димтэмьель в районе выраженной геоморфологически кольцевой структуры, находящейся на пересечении тектонических нарушений. Так, в двух шлиховых пробах псефитов, отобранных со дна русловой части водотока и из основания пойменного аллювия, было обнаружено 4 знака мелкого и весьма мелкого золота. В пробах из четвертичных пойменных псефитов оказались хорошо окатанные аллотигенные золотины жёлтого цвета с различимыми торцевыми валиками и повторными деформациями. Золотины из пробы 5405-03, взятой из русла, оказались сложной формы. Одна золотина выделялась своим серебристым цветом, сложной, аутигенного (рудного) вида морфологией, «литой» поверхностью и отсутствием следов механического воздействия (рис. 1, c4). Следует отметить, что в составе грубообломочной фракции исходной шлиховой пробы отмечался не только галечный, но и угловатый щебнистый материал. По особенностям внутреннего строения золотина является гибридным образованием (рис. 2, i). На одной стороне у золота имеется неоднородный участок трещинно-блокового строения с неравномерным распределением серебра (агрегат золото-электрум). У другой стороны золотины прослеживается зональное строение, которое проявлено плавным увеличением серебра от центра к краевым частям (табл. 1).

Рентгенодифрактометрически было установлено, что у золотины аутигенного облика, найденной в шлиховой пробе, отобранной в русле притока руч. Димтэмьель, фотодебаграмма аналогична той, которая была получена в примере с аутигенным золотом из рифейских песчаников правого борта долины руч. Средний Кыввож. Она также содержит прерывистые штриховые линии отражений плоскостей решётки зо-

лота, на которых наложены едва заметные тонкие концентрические линии тех же рефлексов.

Золотоносное россыпепроявление Бездубово, Сысольская структура

Мезозойские межформационные отложения платформенного чехла Восточно-Европейской платформы известны своей золотоносностью (Глухов и др., 2006). Золото россыпепроявления Бездубово (Сысольская мульда, Койгородский р-н Республики Коми) концентрируется в среднеюрских базальных галечных псефитах сысольской свиты (I_{2ss}). В составе галечных обломков доминирует кварц, кремни и кварцитопесчаники. Наполнитель галечников песчано-глинистый. В составе глины, как правило, преобладает каолинит. В приплотиковой части много монтмориллонита. Золото (коллекция ~ 1500 знаков) гранулометрически относится к мелкому классу крупности (рис. 1, d1–d5). Золото имеет жёлтый цвет. Для него весьма характерны уплощённые лепёшковидные золотины с высокой окатанностью (типичный БО-3). В большинстве случаев у этого аллотигенного золота наблюдаются отчётливые торцевые валики, бугорчато-ямчатый микрорельеф и механические примеси в виде микрозёрен кварца. Морфологической спецификой окатанного золота является широкое распространение гляциогенных повторных деформаций (Глухов и др., 2006).

Основная масса золотин, как правило полностью лишённых примесей (средняя пробность ~ 1000 ‰), относится к весьма высокопробному золоту (табл. 1). Внутреннее его строение однородное. Изредка отмечаются локальные области (реликтовые «ядрышки»), содержащие серебро.

Рентгеноструктурное изучение показало наличие у фотодиаграмм окатанных и повторно деформированных золотин из россыпепроявления Бездубово сплошных кольцевых линий рефлексов кристаллической решётки золота. В коллекции золота россыпепроявления Бездубово также были обнаружены редкие золотины (встречаемость около 1 %) с признаками недавнего высвобождения из рудных агрегатов (Глухов и др., 2007). В одной из них оказались включения халькопирита. Рентгеноструктурное их изучение не проводилось.

Ичетъюское золото-алмаз-редкометалльное россыпное поле, Средний Тиман

Золото Ичетъюского золото-алмаз-редкометалльного россыпного поля локализуется преимущественно в среднедевонских внутриформационных слаболицифицированных кварцевых конглобрекциях пижемской свиты ($D_2 pg$). Отмечается оно и в современных рыхлых аллювиальных грубообломочных отложениях Печорской Пижмы и её притоков (Плякин, Ершова, 2012). Древние золотоносные псефиты Среднего Тимана, по мнению А. А. Константиновского, представляют собой зрелые субстраты, связанные с размывом формаций выветривания (Константиновский, 2003). Помимо доминирующего жильного кварца в составе обломков встречаются кварцитопесчаники. Наполнитель псефитов песчано-глинистый. Глина имеет каолиновый состав.

Золото (коллекция 596 знаков), в том числе из участков «К-100», «Золотой камень», «Сидоровский»,

относится к мелкому гранулометрическому классу (рис. 1, e1–e5). Золото имеет высокую окатанность (наиболее частый БО — 2, 3). Для данного золота весьма характерны повторные деформации (Филиппов, Никифорова, 1998). По мнению этих же авторов, в формировании облика золота большую роль сыграли золотые процессы. Микрорельеф поверхности бугорчато-ямчатый, пористый, со следами растворения.

Внутреннее строение в подавляющем числе примеров — неоднородное, трещинно-блоковое, в чём есть сходство с золотом Кывожского золотороссыпного поля, где подобное золото отмечается в самых древних долинных аллювиальных комплексах (табл. 1). Есть и отчётливые отличия. Практически нигде не наблюдаются пятна или каймы облагораживания у поверхности золотин. Зато внутренние матричные области (светлые пятна и полигональные участки в режиме обратнорассеянных электронов) в результате выноса серебра практически нацело очищены от него (средняя пробность ~ 1000 ‰). Повышенные содержания серебра в блоках и прожилках тем не менее нигде не достигают 50 ат. %. Встречается некоторое количество агрегатов, которые можно определить как золото-электрум. В целом для Ичетъюского россыпного поля характерно весьма высокопробное золото (табл. 1).

При рентгеноструктурном изучении на всех фотодиаграммах золотин Ичетъюского золотороссыпного поля ($n = 11$) наблюдались уширенные сплошные концентрические линии отражений кристаллической решётки золота.

Золото-редкоземельно-ториевое рудопоявление Исток, Центрально-Четласский рудной узел, Четласское поднятие

Золото (коллекция 154 знака) из зоны окисления рудоносной залежи золото-редкоземельно-ториевого рудопоявления Исток широко варьирует по размерам и относится к нескольким гранулометрическим классам крупности — тонкому, весьма мелкому и мелкому (рис. 1, g1–g5). Золото неокатанное или слабоокатанное (БО — 0 и 1). Для золота характерен серебристо-жёлтый цвет. Формы выделений сложные, в виде агрегатных сростаний и сростков золота с другими минералами. Чаще всего это сростания с бурым окисленным пиритом — гётитом (рис. 2, b). Отмечается много золотин с неровными краями, изометричных, комковатых и пластинчатых. Встречаются агрегаты золота с гладкими плоскими ростовыми поверхностями (рис. 2, e). Встречаются и единичные гемиморфные золотины с индукционными ступенчатыми поверхностями. При осмотре агрегатных сростков золота и гётита под электронным микроскопом видно, что в гётитовой массе присутствует тонкое и пылевидное золото в виде лентовидных прожилок, петель, завитков (фестонов) и микроскопических вкраплений. В некоторых примерах чистое, без минеральных примесей золото, по-видимому до этого находившееся в агрегатных сростаниях с гётитом, характеризуется специфичной неровной фестончатой поверхностью с разнообразными и механически изогнутыми наростами (завитками).

Значительная часть поверхности золотин гладкая, без следов механического воздействия. Внутреннее строение у подавляющего числа золотин одинаковое



и весьма похожее на то, которое наблюдалось у аутигенного золота Среднего Киввожа из рифейских песчаников и золота из руд Новобобровского месторождения (табл. 1). Центральная область незначительно обогащена серебром (единицы мас. %). Концентрация серебра плавно нарастает от центра к периферии. Вдоль самого края располагается маломощная (~ 1–2 мкм) прерывистая кайма с повышенным содержанием серебра (рис. 2, j). Содержание серебра здесь примерно в 1.5–2 раза больше, чем в центре золотины, и достигает первые десятки мас. %. Осеребрение в краевых частях золотин иногда неравномерное (асимметричное). В некоторых случаях наблюдались высокосеребристые (содержания серебра — десятки мас. %) и одновременно высокопробные прожилки. В золоте обнаружены микрометровые включения галенита, кобальтина и висмутита. Как и в примере с аутигенным золотом из рифейских песчаников лунвожской свиты руч. Средний Киввож, для золота рудопоявления Исток характерны составы, находящиеся по пробности на пограничье значений для высокопробного и умеренно высокопробного золота (табл. 1).

В трех случаях на дебаграммах ($n = 12$) были выявлены штриховые линии отражений плоскостей решетки золота. В одном примере у золотины, имеющей гемидиоморфный облик, вместе с штриховыми линиями были видны также тонкие концентрические линии тех же рефлексов. В остальных многочисленных примерах на фотодебаграммах золотин рудопоявления Исток обнаруживались сплошные концентрические линии отражений кристаллической решетки золота.

Проявление Нияхойское-2, Нияюский золоторудный узел, Полярный Урал, хребет Манитанырд

Золото (коллекция 122 знака) из зоны окисления золото-мышьяковистого рудопоявления Нияхойское-2 весьма широко варьирует по размерам (Майорова, Ефанова, 2019). Значительная часть относится к пылевидному, тонкому, весьма мелкому и мелкому гранулометрическому классам (рис. 1, h1–h5). Реже золото встречается в среднем классе крупности. Золото желто-серебристого цвета, чаще всего неокатанное, реже слабоокатанное (БО — 0 и 1). Характерны типично рудные формы золота — сложные, угловатые, пластинчатые. Встречаются гемидиоморфные золотины с различными плоскими ростовыми поверхностями, иногда в виде агрегатных сростаний.

У подавляющей части золотин поверхность гладкая, практически без следов механического износа. Внутреннее строение золота в целом однородное (табл. 1). Во внешней части некоторых золотин отмечаются околосмикрометровые локальные пятна обогащения. Внутри также встречаются микроскопические высокопробные линзочки-прожилки. Основными постоянными примесями в золоте являются ртуть (от 1 до 8 мас. %) и серебро (от 7 до 22 мас. %). Внутри золота обнаружено включение арсенипирита. Золото в целом можно охарактеризовать как относительно низкопробное (табл. 1).

У двух кристалломорфных золотин с выраженными ростовыми поверхностями на дебаграммах ($n = 10$) были выявлены узлы и штриховые линии отражений

плоскостей решетки золота (рис. 3, b, c). В одном примере с агрегатным сростанием идиоморфных выделений золота наблюдались только концентрические линии рефлексов, как и в других случаях с заметными следами механического обминания. При этом на детализированных изображениях было видно, что края у этой морфологически сложной золотины также слегка округлены механическим внешним воздействием.

Обсуждение результатов

Проведенное при помощи рентгеноструктурного метода Дебая–Шеррера исследование золота Тимано-Североуральского региона из объектов коренного типа и россыпей продемонстрировало его отчетливое отличие по характеру дифракции рентгеновских лучей в зависимости от принадлежности к типу золотоносного объекта.

Так, фотодебаграммы образцов типичного аллотигенного самородного золота россыпей и россыпе-проявлений в целом однообразны. Для них характерны сплошные концентрические (кольцевые) линии отражений рентгеновского излучения от систем кристаллографических плоскостей образцов золота. Как видно из проведенных наблюдений, данный тип дебаграмм, характерный для россыпного золота, не связан с возрастом вмещающей россыпи, морфологией, степенью механического окатывания (ненулевыми баллами окатанности), внутренним строением, структурами травления, примесным составом золота и минеральными включениями. Исходя из стандартных теоретических представлений об использованном рентгенодифрактометрическом методе, можно утверждать, что данный результат однозначно определяет изученное россыпное золото Среднего Тимана и северо-востока Восточно-Европейской платформы в целом как поликристаллические агрегаты с хаотически ориентированными микрокристаллитами.

Основная причина возникновения такой микро-структуры у россыпного золота, по нашему мнению, обусловлена его механическим модифицированием (окатыванием) в экзогенных условиях динамических сред (механические и водные потоки, ветровая деятельность и т. п.). Экспериментальное, путём механического воздействия получение золота со структурой хаотического распределения микрокристаллитов, выявляемое рентгеновской дифракцией, продемонстрировано в работе (Rakovan et al., 2009). По результатам работы М. Ф. Резниченко (Reznichenko et al., 2008) видно, что структуры хаотического распределения микрокристаллитов могут быть получены также в условиях быстрого охлаждения кристаллизующихся фаз. Аналогичным хаотическим распределением микрокристаллитов, к примеру, характеризуются бразильские карбонады (Петровский и др., 2003). На фотодебаграммах этой микрополикристаллической алмазной разновидности, возникшей, как предполагается, в результате быстрой кристаллизации, обычно присутствуют сплошные кольцевые линии кристаллической решетки алмаза.

Любопытно, что сплошные кольца на фотодебаграммах фиксировались даже у золота из россыпей (с упомянутой трещинно-блоковой структурой), у которых при структурном травлении всё же определён-но

проявлялись структуры упорядочения микрокристаллитов в блоках (доменах) (рис. 2, 1). В этом случае можно предположить, что сильное насыщение механическими деформациями поверхности такого золота (в сравнении с внутренними областями) играет роль маскирующего фактора, не позволяющего дифрактометрически отслеживать внутренние структуры упорядочения микрозёрен (текстурированность). Не исключено, что этот маскирующий эффект механической измятой поверхности золота можно отчасти нивелировать её растворением при подборе соответствующих реактивов.

Среди дебаеграмм аутигенного золота из объектов коренного типа удалось обнаружить экземпляры, которые оказались в целом не характерны для типичных россыпных объектов. Так, в примерах с аутигенным золотом из рифейских песчаников Среднего Киввожа и рудной залежи четласского рудопроявления Исток в дебаеграммах было зафиксировано присутствие прерывистых (штриховых) линий рефлексов.

У идиоморфных золотин рудопроявления Нияхойское-2 дифрактометрические фоторегистрограммы помимо штриховых линий содержали и рефлексы в виде жирных точек (узлов), которые делали их похожими на дебаеграммы сростков нескольких кристаллов или монокристаллических образцов.

Тип дебаеграмм со штриховыми линиями рефлексов позволяет уверенно полагать, что изучаемое золото в этом случае представляет собой текстурированный поликристаллический агрегат, в котором микрокристаллиты кристаллографически субориентированы. Примечательно, что такой же тип рентгенограммы был выявлен у одной неокатанной, аутигенной облика золотины из русла левого притока верховий руч. Димтэмьель. Очевидно, что при отборе шлиховой пробы помимо обломков аллювиальных голоценовых отложений со дна водотока был также захвачен и материал из глубокорасположенной элювизированной кровли рифея, являющейся коренным источником золота, в котором находилась упомянутая золотина.

Несмотря на рудный облик, относительно частую встречаемость ростовых поверхностей, на фотодебаеграммах золотины объектов коренного типа порой обнаруживали только сплошные концентрические линии отражений плоскостей кристаллической решётки золота. Отмечаются они и как едва заметные линии на фотодебаеграммах, где одновременно присутствуют штриховые линии. Это, по нашему мнению, обусловлено высокой ковкостью золота, которое легко механически сминается. Кольцевые линии отражений соответствуют механически смятому золоту. В самом деле, частота встречаемости фотодебаеграмм со штриховыми линиями на объектах коренного типа Исток и Нияхойское-2 (с учётом распространённости золотин, визуально определяемых как механически деформированные) находится в интервале от нескольких единиц до первых десятков процентов. Высокая встречаемость в нескольких десятках процентов типов дебаеграмм со штриховыми линиями была отмечена у золота в примере золотоносных рифейских песчаников Среднего Киввожа. В этом контексте понятно, что даже слабая окатанность (обмятость), например у золота элювизированных золоторудных залежей, по видимому, всё равно слишком значительное механи-

ческое воздействие, в результате которого образуется структура хаотически ориентированных микрокристаллитов золота. В примере с золотом рудопроявления Исток очевидно, что этому способствует декор из тонких ленточно-фестончатых микронаросов на золотилах, который является весьма легкосминаемым металлом.

Необходимо отметить, что золото изученной коллекции с выявленной дифрактометрически структурой упорядочения микрокристаллитов, характерной для объектов коренного типа, обнаруживалось практически только в малоразмерных гранулометрических классах $+0.1-0.25$ и $+0.05-0.1$ мм. По нашему мнению, это обусловлено не столько меньшей способностью золота мелкого размера окатываться, сколько тем, что в случае попадания в шлиховой поток свежих порций рудного золота, недавно освободившегося из рудных агрегатов, оно с большей вероятностью окажется из гранулометрических классов весьма мелкого и тонкого золота. Это связано с тем, что, судя по гранулометрическим распределениям золота из коренных объектов Тимана и Урала, весьма мелкое и тонкое золото преобладает в них по частоте встречаемости. Золото россыпей напротив сортировано. Мелкоразмерные его частицы смыты водными потоками. Эти закономерности подчёркивают важность минералогического изучения золота мелких размеров в районах поиска его коренных источников.

Выводы

Структурные характеристики у самородного золота Тимано-Североуральского региона, выявляемые регистрацией дифракции рентгеновских лучей по методу Дебая – Шеррара, различаются в зависимости от природы золотоносных объектов. Для аллотигенного золота россыпей, независимо от морфологии, примесного состава и внутреннего строения, характерна структура с хаотическим распределением микрокристаллитов. Наличие данной структуры у золота выражено на фотодебаеграммах в виде сплошных кольцевых линий рефлексов плоскостей кристаллической решётки золота. Появление такой микрокристаллической структуры у золота обусловлено механическими деформациями, возникшими в нём в экзогенных условиях, в особенности в результате его пребывания в динамических средах (водная и ветровая деятельность).

У аутигенного золота рудопроявлений выявлены экземпляры с зернистой структурой, характеризующейся субориентированным упорядочением кристаллов (текстурированностью). На фотодебаеграммах такого золота присутствуют прерывистые штриховые линии и узлы отражений от плоскостей кристаллической решётки золота. Частота встречаемости золота с такой структурой на объектах коренного типа варьирует от нескольких единиц до нескольких десятков процентов. Однако даже незначительные механические деформации у такого золота приводят к формированию структуры с хаотическим распределением микрокристаллитов и появлению на фотодебаеграммах сплошных колец рефлексов плоскостей кристаллической решётки. Тем не менее даже единичные находки самородного золота со структурами упорядочения его зёрен в составе сростков или агрегатов микро-



крокриталлитов следует рассматривать как признак крайней близости этого золота к рудоносной залежи, коренному телу, что несомненно важно при прогнозировании региональной золотоносности и поисков коренных источников золота.

Авторы благодарны работникам Института геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН: Р. И. Шайбекову, К. Г. Пархачёвой, С. К. Кузнецову, С. И. Исаенко, Г. В. Игнатьеву, Д. А. Шушкову, А. Н. Пархачёву, П. Е. Шмырову, А. Е. Шмырову, А. Н. Калмыкову, А. И. Морохину (активное участие и помощь при полевых работах), Т. Н. Бушневой, Н. Х. Хачатурян, Н. Г. Шабановой, З. С. Двойниковой (выделение монофракций золота из концентратов тяжёлой фракции), А. С. Шуйскому, Е. М. Тропникову, В. А. Радаеву (электронная микроскопия сканирующего типа, микрозондовый анализ).

Исследования проводились в рамках научной темы Института геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН «Фундаментальные проблемы минералогии и минералообразования, минералы как индикаторы петро- и рудогенеза, минералогия рудных районов и месторождений Тимано-Североуральского региона и арктических территорий»; ГР № 122040600009-2.

Литература / References

- Герасимов Б. Б. Внутреннее строение зёрен россыпного золота как поисковый признак при прогнозировании коренных источников северо-востока Сибирской платформы // Записки РМО. 2022. Т. 151. № 4. С. 33–55. DOI: 10.31857/S0869605522030042
- Gerasimov B. B. Internal structures of placer gold grains as prospecting indicators of primary gold sources in the north-east of the Siberian platform. Proceedings of the Russian Mineralogical Society, 2022, V. 151, No. 4, pp. 33–55. DOI: 10.31857/S0869605522030042 (in Russian)
- Глухов Ю. В., Кузнецов С. К., Савельев В. П., Котречко Е. Ю. Золото из аллювиальных отложений Среднего Киввожа (Вольско-Вымская гряда, Тиман) // Известия Коми НЦ УрО РАН. 2018а. № 1 (33). С. 49–59.
- Glukhov Yu. V., Kuznetsov S. K., Savel'yev V. P., Kotrechko E. Yu. Gold from alluvial sediments of the Middle Kivvozh (Volsko-Vymskaya ridge, Timan). Proc. of the Komi Sci. Centre, Ural Branch, RAS, 2018a, No. 1 (33), pp. 49–59. (in Russian)
- Глухов Ю. В., Макеев Б. А., Исаенко С. И. Чёрные марганцевые корки на поверхности золота Среднекиввожской россыпи: особенности минерального состава и типоморфизм // Минералогия техногенеза-2018. Миасс: ИМин УрО РАН, 2018b. С. 132–145.
- Glukhov Yu. V., Makeev B. A., Isaenko S. I. Black manganese crusts on the surface of gold grains from Sredny Kivvozh placer: features of mineral content and typomorphism. The mineralogy of technogenesis-2018. Miass: Inst. of mineralogy UB RAS, 2018b, pp. 132–145. (in Russian)
- Глухов Ю. В., Сокерин М. Ю., Шайбеков Р. И., Пархачёва К. Н. Особенности внутреннего строения золота Киввожского района (Средний Тиман) // Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения – 2020): Материалы рос. конф. с междунар. участием. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2020. С. 30–31.
- Glukhov Yu. V., Sokerin M. Yu., Shaybekov R. I., Parhacheva K. N. Features of the internal structure of gold in the Kivvozh region (Middle Timan). Proceedings of conference «Modern problems of theoretical, experimental and applied mineralogy (Yushkin Readings – 2020)», Syktivkar, Institute of geology Komi SC UB RAS, 2020, pp. 30–31. (in Russian)
- Глухов Ю. В., Удоратина О. В., Филиппов В. Н., Исаенко С. И. Находка самородного аутигенного золота на Новобобровском редкометалльно-редкоземельном рудном поле (Четласский камень, Средний Тиман) // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2017. № 11. С. 22–27. DOI: 10.19110/2221-1381-2017-11-22-27
- Glukhov Yu. V., Udotatina O. V., Filippov V. N., Isaenko S. I. Finding of authigenous native gold in Novobobrovskoe rare-metal and rare-earth deposit (Chetlassky Kamen, Middle Timan). Vestnik IG Komi SC UB RAS, 2017, No. 11, pp. 22–27. DOI: 10.19110/2221-1381-2017-11-22-27 (in Russian)
- Глухов Ю. В., Филиппов В. Н., Исаенко С. И., Макеев Б. А. Редкое золото палеороссыпи Бездубово с признаками недавнего высвобождения // ЗРМО. 2007. Т. 136. № 4. С. 51–62.
- Glukhov Yu. V., Filippov V. N., Isaenko S. I., Makeev B. A. The rare gold from paleo-placer Bezdubovo with indices of its recent release). Proceedings of the Russian Mineralogical Society, 2007, V. 136, No. 4, pp. 51–62. (in Russian)
- Глухов Ю. В., Филиппов В. Н., Исаенко С. И., Макеев Б. А., Терентьев А. В., Бушнев В. Н., Патова В. А. Гляциогенные деформации золота из псефитов Сысольской мульды // ЗРМО. 2006. Т. 135. № 3. С. 65–77.
- Glukhov Yu. V., Filippov V. N., Isaenko S. I., Makeev B. A., Terent'ev A. V., Bushenev V. N., Patova V. A. Glaciogenic deformations of gold from psephites of Sysolskaya syncline. Proceedings of the Russian Mineralogical Society, 2006, V. 135, No. 3, pp. 65–77. (in Russian)
- Дудар В. А. Россыпи Среднего Тимана // Руды и металлы. 1996. № 4. С. 80–90.
- Dudar V. A. Placers of Middle Timan. Ores and Metals, 1996, No. 4, pp. 80–90. (in Russian)
- Константиновский А. А. Эпохи формирования алмазных россыпей в докембрии и фанерозое // Литология и полезные ископаемые. 2003. № 6. С. 622–640.
- Konstantinovskii A. A. Epochs of diamond placer formation in the Precambrian and Phanerozoic. Lithology and mineral resources, 2003, No 6, pp. 622–640. (in Russian)
- Лукин А. Е. Минеральные сферы — индикаторы специфического флюидного режима рудообразования и нафтидогенеза // Геофизический журнал. 2013. Т. 35. № 6. С. 10–53.
- Lukin A. E. Mineral Spheres — indicators of a specific fluid regime of ore formation and naftidogenesis. Geophysical Journal, V. 35, No. 6, pp. 10–53. <https://doi.org/10.24028/gzh.0203-3100.v35i6.2013.116450> (in Russian)
- Майорова Т. П. Минералогия и типоморфизм золота кайнозойских россыпей севера Урала и Тимана // Руды и металлы. 1996. № 4. С. 45–55.
- Mayorova T. P. Mineralogy and typomorphism of gold in Cenozoic placers of the Northern Urals and Timan. Ores and Metals, 1996, No. 4, pp. 45–55. (in Russian)
- Майорова Т. П., Ефанова Л. И. Проявление золотомышьяковистого типа Нияхойское-2 на Полярном Урале

- (кряж Манитаньрд) // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2019. № 8. С. 33–41. DOI: 10.19110/2221-1381-2019-8-33-41
- Mayorova T. P., Efanova L. I. Occurrence of the gold-arsenic type Niyakhoy-2 in the Polar Urals (Manitanyrd ridge). Vestnik IG Komi SC UB RAS, 2019, No 8, pp. 33–41. DOI: 10.19110/2221-1381-2019-8-33-41 (in Russian)
- Методика разведки россыпей золота и платиноидов / Под ред. И. Б. Флерова и В. И. Куторгина. М.: ЦНИГРИ, 1992. 288 с.
- Exploration technique of placers with gold and platinum-group metals. Ed. I. B. Fljorov, V. I. Kutorgin. Moscow: TsNIGRI, 1992, 288 p. (in Russian)
- Никифорова З. С., Калинин Ю. А., Макаров В. А. Эволюция самородного золота в экзогенных условиях // Геология и геофизика. 2020. Т. 61. № 11. С. 1514–1534. DOI: 10.15372/GiG2020109
- Nikiforova Z. S., Kalinin Yu. A., Makarov V. A. Evolution of native gold under exogenous conditions. Geology and geophysics, 2020, V. 61, No. 11, pp. 1514–1534. DOI: 10.15372/GiG2020109 (in Russian)
- Николаева Л. А., Гаврилов А. М., Некрасова А. Н., Яблокова С. В., Шатилова Л. В. Самородное золото рудных и россыпных месторождений России: атлас / Отв. ред. Б. К. Михайлов. М.: Акварель, 2015. 200 с.
- Nikolaeva L. A., Gavrilov A. M., Nekrasova A. N., Yablokova S. V., Shatilova L. V. Native gold of ore and placer deposits of Russia: atlas. Managing ed.: B. K. Mikhailov. Moscow: Akvarel Publ., 2015, 200 p. (in Russian)
- Николаева Л. А., Яблокова С. В. Типоморфные особенности самородного золота и их использование при геолого-разведочных работах // Руды и металлы. 2007. № 6. С. 41–57.
- Nikolaeva L. A., Yablokova S. V. Timophoric features of native gold and their use in geological exploration. Ores and Metals, 2007, No. 6, pp. 41–57. (in Russian)
- Никулова Н. Ю., Бурцев И. Н., Филиппов В. Н., Мяндин А. С. Рудные и рудно-силикатные микросферы в рифейских песчаниках Южного Тимана // Записки РМО. 2018. Т. 147. № 2. С. 35–44. DOI: 10.30695/zrmo/2018.1472.02
- Nikulova N. Yu., Burtsev I. N., Filippov V. N., Myandin A. S. Ore and ore-silicate microspheres in South Timan Riphean sandstones. Proceedings of the Russian Mineralogical Society, 2018, V. 147, No. 2, pp. 35–44. DOI: 10.30695/zrmo/2018.1472.02 (in Russian)
- Петровская Н. В. Самородное золото. Общая характеристика, типоморфизм, вопросы генезиса. М.: Наука, 1973. 347 с.
- Petrovskaya N. V. Native gold. General characteristics, typomorphism, questions of genesis. Moscow: Nauka, 1973, 347 p. (in Russian)
- Петровский В. А., Мартинс М., Каблис Г. Н., Лютеев В. П., Глухов Ю. В., Исаенко С. И., Сухарев А. Е. Поликристаллические алмазные образования из россыпей бассейна реки Макаубас (Бразилия) // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2003. № 9. С. 2–6.
- Petrovsky V. A., Martins M., Kablis G. N., Lutoev V. P., Glukhov Yu. V., Isaenko S. I., Sukharev A. E. Polycrystalline diamond formations from placers of the Macaubas River basin (Brazil). Vestnik IG Komi SC UB RAS, Syktyvkar: Geoprint, 2003, No. 9, pp. 2–6. (in Russian)
- Плякин А. М., Ершова О. В. Золото Тимана. История открытия и изучения // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2012. № 12. С. 20–22.
- Plyakin A. M., Ershova O. V. Timan Gold. The history of the discovery and study. Vestnik IG Komi SC UB RAS, 2012, No. 12, pp. 20–22. (in Russian)
- Сокерин М. Ю., Глухов Ю. В., Макеев Б. А., Пархачева К. Г., Салдин В. А., Симакова Ю. С., Сокерина Н. В. Типоморфизм аутигенного золота рифейских песчаников Кыввожского золотороссыпного поля (Вольско-Вымская гряда, Средний Тиман) // Записки РМО. 2023а. Т. 152. № 1. С. 50–61. DOI: 10.31857/S0869605522060065
- Sokerin M. Yu., Glukhov Yu. V., Makeev B. A., Parkhacheva K. G., Saldin V. A., Simakova Yu. S., Sokerina N. V. Typomorphism of autigenic gold in Riphean sandstones of the Kyvvozhskoye goldfield (Volsko-Vymskaya ridge, Middle Timan). Proceedings of the Russian Mineralogical Society, 2023a, V. 152, No. 1, pp. 50–61. DOI: 10.31857/S0869605522060065 (in Russian)
- Сокерин М. Ю., Глухов Ю. В., Шайбеков Р. И., Макеев Б. А. Сфероидальное золото Среднекыввожской россыпи, Средний Тиман // Минералогия техногенеза — 2023. Миасс: Инст. Мин. ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, 2023б. С. 26–29.
- Sokerin M. Yu., Glukhov Yu. V., Shaibekov R. I., Makeev B. A. Spheroidal gold of the Srednekyvvozhskaya placer, Middle Timan. Mineralogy of technogenesis — 2023. Miass: Inst. of mineralogy SU FRC MG UB RAS, 2023b, pp. 26–29 (in Russian)
- Филиппов В. Е., Никифорова З. С. Формирование россыпей золота при воздействии эоловых процессов / Отв. ред. Б. В. Олейников; Рос. акад. наук, Сиб. отд-ние, Якут. ин-т геол. наук. Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1998. 160 с.
- Filippov V. Ye., Nikiforova Z. S. Formation of gold placers under the influence of eolian processes. Ed. B. V. Oleinikov; Yakutian Inst. of Geol. SB RAS, Novosibirsk: Nauka, 1998, 160 p. (in Russian)
- Chapman R. J., Banks D. A., Styles M. T., Walshaw R. D., Piazzolo S., Morgan D. J., Grimshaw M. R., Spence-Jones C. P., Matthews T. J., Borovinskaya O. Chemical and physical heterogeneity within native gold: implications for the design of gold particle studies. Miner. Deposita, 2021, Vol. 56, pp. 1563–1588. DOI.org/10.1007/s00126-020-01036-x
- Rakovan J., Gasbarro N., Nakotte H., Kothapalli K., Vogel S. C. Characterization of Gold Crystallinity by Diffraction Methods. Rocks & Minerals, 2009, V. 84 (1), 54–61. DOI: 10.3200/RMIN.84.1.54-62
- Reznichenko M. F., Kuchumov B. M., Koretskaya T. P., Alexeyev A. V., Gromilov S. A. Bismuth telluride-based materials obtained by rapid quenching process. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2008, Vol. 69, pp. 680–684. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.07.091

Поступила в редакцию / Received 22.05.2023



Пигментные холелиты

Е. В. Машина

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

В статье приведены результаты комплексных исследований черных пигментных холелитов жителей Республики Коми. Показано, что в составе образцов, по данным инфракрасной спектроскопии и рентгенодифракционного анализа, установлены органическая и минеральная компоненты — билирубинат кальция, карбонат кальция (кальцит, арагонит), фосфат кальция. Согласно термическому анализу, термоокислительная деструкция углеродистого органического вещества пигментных холелитов приходится на высокотемпературную область (500 °C и более). В химическом составе исследованных образцов, по данным атомно-эмиссионной спектроскопии, отмечено доминирование кальция. Микропримеси минерального состава, согласно рентгеноспектральному микрозондовому анализу, представлены классами оксидов, хлоридов, силикатов, карбонатов и оксалатов. В результате использования атомно-силовой зондовой микроскопии удалось выявить особенности строения пигментных камней. Показано, что наноструктура изучаемых объектов образована глобулоподобными частицами. В представленной работе впервые выявлено, что пигментные холелиты по ряду свойств имеют сходство с природными органическими углеродсодержащими минералоидами.

Ключевые слова: холелиты, желчные камни, пигмент, билирубин, биоминерал, минералоид.

Pigment gallstones

E. V. Mashina

Institute of Geology Komi Science Centre UB RAS, Syktyvkar

The study of the processes and products of biomineral formation in various organs and tissues is of general scientific interest for solving practical issues related to the physiological functioning of living organisms.

The object of the study was multiple pigment gallstones removed from the gallbladder in people living in the Komi Republic. The purpose of the work was a comprehensive study of the composition and structure of pigment gallstones, as well as a comparative analysis of the studied samples with natural organic carbon-containing mineraloids.

The following methods were used during the study methods: X-ray diffraction (Shimadzu XRD-6000), IR-spectroscopic (InfraLum FT-02), thermal (TGA/DSC 3+), mass spectrometry (Elan-6100), chemical (EA-1110), atomic emission (Optima-4300 DV). The cleavages of the samples were studied by a scanning electron microscope with an X-Max energy-dispersive attachment (VEGA3 TESCAN) and atomic force microscope (Ntegra Prima (NT-MDT)).

As a result of the studies, it was established that pigment gallstones contained an amorphous organic and mineral component - calcium bilirubinate, calcium carbonate (calcite, aragonite), calcium phosphate (magnesium-containing hydroxylapatite). Thermal-oxidative destruction of samples occurred in the high-temperature region (500 °C and above). Pigment gallstones belonged to formations with low carbon content. Microminerals in the samples were represented by classes of oxides, chlorides, silicates, carbonates and oxalates. Detailed studies of the nanostructure of pigment gallstones showed that it was represented by globule-like particles, the size and order of which varies. We newly revealed that pigment gallstones, according to a number of criteria, were similar to natural organic carbon-containing mineraloids.

Keywords: gallstones, pigment, bilirubin, biomineral, mineraloid.

Введение

Исследование минералообразования в живых организмах является одной из важнейших задач биоминералогии. Холелиты (желчные камни) относятся к одному из объектов ее изучения. В целом считается, что холелитиаз — многофакторное заболевание, характеризующееся образованием желчных камней в гепатобилиарной системе человека холестеринового или пигментного состава. Частота встречаемости пигментного холелитиаза составляет порядка 20 % случаев относительно холестеринового камнеобразования. Проблема образования холелитов достаточно остро стоит во многих странах мира, в том числе и Российской Федерации. Генезис пигментных холелитов остается не до конца понятным процессом патологической биоминерализа-

ции в организме человека, поэтому такие исследования представляют фундаментальный и практический интерес. Большая часть научных исследований в медицине посвящена изучению факторов риска развития пигментного холелитиаза: ускоренного обмена гемсодержащих веществ, воспалительных заболеваний, бактериальной инфекции (Diehl et al., 1995; Brink et al., 1999; Premawardhena et al., 2001; Stewart et al., 2002; Vitek, Carey, 2003; Chaar et al., 2005; Shaffer, 2005). Исследование не только факторов, но и самих холелитов является важным, поскольку именно они являются главным источником информации о камнеобразующей среде. Полученные знания о специфике состава и строения холелитов будут важны для понимания механизмов их образования и могут способствовать раз-

работке мер по лечению и профилактике холелитиаза.

Предполагается, что твердые черные пигментные холелиты формируются в процессе окисления, полимеризации и кальцинирования (Vitek, Carey, 2012). На данный момент для черных пигментных камней методами рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии установлено, что они аморфны и состоят из билирубина кальция (Raman, Selvaraju, 2008; Cariati, 2015; Weerakoon et al., 2015; Bakthavatchalam et al., 2019). Механизм образования билирубината кальция, согласно современным представлениям, обусловлен процессом комплексообразования билирубина и кальция, где реакция металлокомплекса сопровождается генерацией активных форм кислорода (Vitek, Carey, 2012). В организме билирубин образуется в результате окисления порфиринов в геме и по своей химической структуре представляет собой тетрапиррол с открытой цепью (Березов, Коровкин, 1998). Исследования химического состава пигментных желчных камней разными методами (рентгенофлуоресцентный, атомно-абсорбционный, рентгеновского излучения, индуцированного протонами) показывают, что кальций в них является основным металлом (Ashok 2003; Olusegun et al., 2010; Khan et al., 2017; Bakthavatchalam et al., 2019). Точная структура пигментных агрегатов не установлена. Предполагается, что они представляют собой сшитые или сетчатые полимеры, где вероятными мостиками между карбоксильными группами выступает кальций, а сетка образована главным образом за счет полимеризации виниловых групп (Black et al., 1982). Между тем на сегодняшний день мы не располагаем данными о надмолекулярной структуре пигментных желчных камней. Их термическому поведению посвящены единичные работы (Ganapathi, Selvaraju, 2009). Данные термического анализа свидетельствуют, что экстремум основного экзоэффекта пигментных холелитов приходится на низкотемпературную область (до 400 °C). Несмотря на изученность черных пигментных камней, знания о их составе и структуре пока еще довольно ограничены.

Одной из важных задач в изучении биоминеральных взаимодействий является сравнительный анализ

биологических и минеральных систем, поиски сходства и различий между ними (Юшкин, 2002). В минеральном мире можно подобрать любой аналог биоструктуры. По мнению Н. П. Юшкина, например, ярко выраженная структурообразующая тенденция твердых углеводородов — глобуляция — является типичной для биологических структур всех уровней. Сходства могут проявляться в самых разных критериях, не только в структуре, но и составе, свойствах и др. В природе тетрапиррольные соединения — порфирины, или органические пигменты, структурно родственные билирубину, обнаружены в нефти, угле, сланцах, асфальтенах, сапропелитах и углистых хондритах (метеоритах).

Целью работы явилось комплексное изучение пигментных холелитов с использованием традиционных для минералогии методов исследования, позволяющих выявить генетические особенности холелитов, а также проведение сравнительного анализа изученных образцов с природными органическими углеродсодержащими минералоидами.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования послужили множественные пигментные холелиты жителей Республики Коми. Все образцы имели черный цвет и принадлежали лицам старше 55 лет. По морфологии пигментные камни были представлены образованиями угловатой, почковидной и округлой форм. На рис. 1 приведены фотографии внешнего вида некоторых из изученных холелитов. В ходе исследования применялись методы: рентгеноструктурный (Shimadzu XRD-6000), ИК-спектроскопия поглощения («ИнфраЛюм ФТ-02»), термический (TGA/DSC 3+), масс-спектрометрия индуктивно связанной плазмы (ИСП-МС, Elan-6100), химический (EA-1110), атомно-эмиссионный (АЭС, Optima-4300 DV). Сколы образцов изучены с помощью аналитического сканирующего электронного микроскопа VEGA3 TESCAN с энергодисперсионной приставкой X-Max и атомно-силового микроскопа (АСМ, Ntegra Prima (NT-MDT)). Всего проанализировано тридцать образцов.

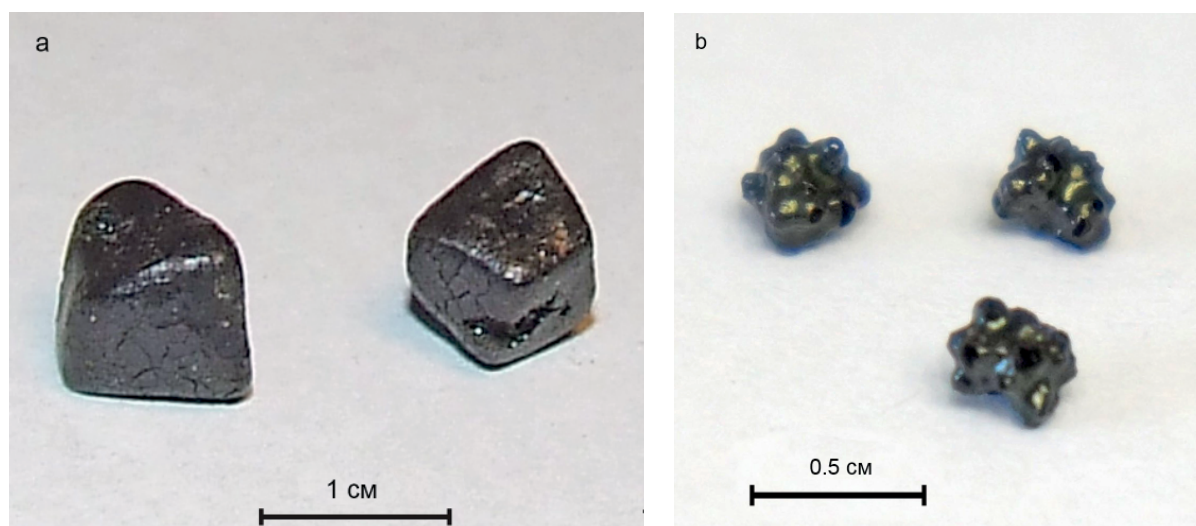


Рис. 1. Внешний вид пигментных камней угловатой (обр. 55 — а) и почковидной (обр. 79 — б) формы

Fig. 1. Appearance of pigment gallstones of angular (No. 55 — a) and kidney (No. 79 — b) shape



Рентгеновскую съемку осуществляли при $\text{CuK}\alpha$ 40 kV, 30 mA, шаге сканирования 0.02° , скорости съемки 0.5 гр/мин. Для изучения холелитов ИК-фурье спектроскопией был выбран средний диапазон в области от 4000 до 400 см^{-1} с шагом 4 см^{-1} , который часто применяется для биологических исследований и является классическим для характеристики желчных камней. Экспериментальная работа по термическому поведению образцов проводилась в воздушной среде при нагревании до 800°C со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Для исследования сколов холелитов АСМ использовались стандартные кремниевые кантилеверы жесткостью 0.1 Н/м^2 и радиусом закругленного кончика $5\text{--}10\text{ нм}$. Съемка проводилась в полуконтактном режиме при комнатных условиях.

Результаты исследований

Исследования методом рентгеноструктурного анализа показали, что вещество пигментных черных камней рентгеноаморфно. Для некоторых образцов на рентгенограммах регистрируются отражения, отвечающие кристаллическим минеральным компонентам — арагониту и кальциту (рис. 2). Параметры элементарной ячейки арагонита: $a_0 = 4.96\text{ \AA}$, $b_0 = 7.95\text{ \AA}$, $c_0 = 5.74\text{ \AA}$, кальцита $a_0 = 4.98\text{ \AA}$, $c_0 = 17.05\text{ \AA}$.

На ИК-спектрах, полученных от исследуемых образцов, наблюдались пики при $3398\text{--}3264\text{ см}^{-1}$, характерные для колебания связей N--H , O--H . Полосы поглощения $2929, 2866\text{--}2851\text{ см}^{-1}$ — для валентных колебаний C--H в CH_2 и CH_3 алифатических групп. Триплет в области $1667\text{--}1661, 1628\text{--}1624, 1576\text{--}1567\text{ см}^{-1}$ указывает на валентные колебания кратных связей $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, а дуплет $1448\text{--}1403\text{ см}^{-1}$ — на деформационные колебания C--H в CH_2 и CH_3 алифатических соединений. Полосы при $1249\text{--}1248\text{ см}^{-1}, 1172\text{--}690\text{ см}^{-1}$ связаны с валентными и деформационными колебаниями простых связей C--O , C--C , C--N , C--H см^{-1} (рис. 3). Согласно данным ИК-спектроскопии, в состав всех образцов входит билирубинат кальция. На присутствие в отдельных образцах фосфата кальция указывает четкий дуплет $604, 593\text{ см}^{-1}$, соответствующий деформационным колебаниям фосфатной группы $[\text{PO}_4]$ в гидроксилпатите.

В ходе настоящего исследования удалось установить, что для холелитов наблюдаются небольшой эндотермический эффект в области $15\text{--}110^\circ\text{C}$ и экзотермические эффекты в области $200\text{--}650^\circ\text{C}$ с тремя основными экстремумами при $306\text{--}310, 420\text{--}425, 500\text{--}520^\circ\text{C}$ (рис. 4). Первый интервал, отвечающий низкотемпературной области, связан с процессами дегидратации, т. е. удалением слабосвязной воды с потерей массы навески до 5 %. Далее до 200°C образцы не претерпевают превращений, приводящих к изменению массы. С дальнейшим повышением температуры более 300°C начинается термоокислительная деструкция вещества. Данный процесс на термограммах отображается изменением массы со ступенчатой потерей веса. Процесс сопровождается, по-видимому, постепенным разрывом изначально наиболее слабых химических связей (C--O , C--H и др.), а затем наиболее прочных связей ($\text{C}=\text{C}$ и пр.). Максимум основного экзотермического эффекта приходится на высокотемпературную область $500\text{--}523^\circ\text{C}$. Термоокислительная деструкция органического вещества завершается при температуре $580\text{--}615^\circ\text{C}$. В ходе нагрева степень выгорания образцов составила $85\text{--}93\%$ (в среднем 90%).

Исследования показали, что содержания углерода и водорода пигментных камней составляют $54\text{--}56\%$ и $7\text{--}6\%$ соответственно. В них также присутствует сера (до 2 %). Атомное соотношение H/C колеблется в пределах $1.4\text{--}1.5$.

В результате проведенного химического анализа в изученных образцах методами ИСП-МС, АЭС установлено, что основными элементами, содержание которых более 10^{-4} мас. %, являются (в порядке убывания): Ca , Na , Mg , Cu , K , Mn , Fe , Al , Zn , Ti , Pb , V , Sr и Ba . Среди элементов присутствуют и редкоземельные элементы, где кумуляция легких элементов значительно выше, чем тяжелых. Содержания La и Ce в изученных образцах значительно выше относительно других редкоземельных элементов, самые низкие значения характерны для Eu .

Суммируя данные проведенных анализов, отметим, что исследованные образцы подразделяются на три основных типа: пигментные, пигментные с карбонатом кальция, пигментные с фосфатом кальция. Характеристики трех типичных из них, полученных

Таблица 1. Характеристика пигментных холелитов

Table 1. Characteristics of pigmented gallstones

Номер образца Sample No.	Рентгенографические фазы X-ray phases	Данные ИК-спектроскопии IR-spectrum phases	Термические свойства Thermal properties		Элементный состав Elemental composition		
			$T, ^\circ\text{C}$ начала термоокисления $T, ^\circ\text{C}$ start of thermal oxydation	$T, ^\circ\text{C}$ экзотермический экстремум $T, ^\circ\text{C}$ exothermal maximum	$\text{C}, \%$	$\text{H}, \%$	H/C (atm.)
68	—	билирубинат кальция bilirubinate calcium	210	500	55.3	6.5	1.4
55	—	билирубинат кальция, фосфат кальция bilirubinate calcium, calcium phosphate	230	511	54.1	6.6	1.5
79	карбонат кальция (арагонит) / calcium carbonate (aragonite)	билирубинат кальция bilirubinate calcium	220	523	55.9	6.4	1.4

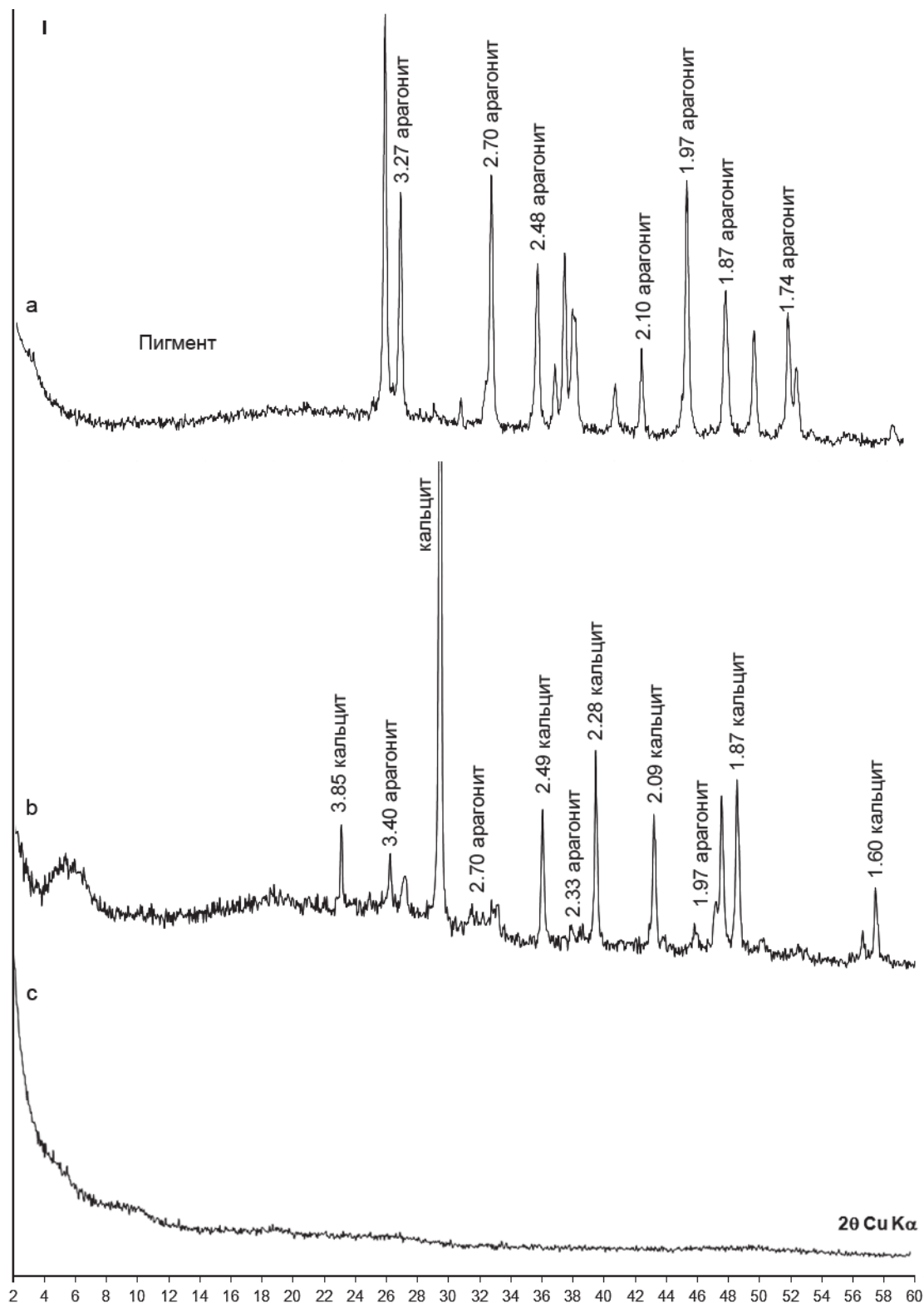


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы пигментных холелитов с минеральной (обр. 79 — а, обр. 80 — b) и безминеральной (обр. 68 — c) составляющей

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of pigment gallstones with mineral (No. 79 — a, No. 80 — b) and mineral (No. 68 — c) components

методами ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, термического и элементного анализов, представлены в табл. 1.

Методом сканирующего электронного микроскопа и микрозондового анализа подробно проведены исследования морфологии и состава пигментных камней. На РЭМ-изображениях фосфат кальция представлен глобулярными образованиями размером порядка

1 мкм. Микрозондовым анализом в частицах фосфата кальция, определены примеси магния, атомное соотношение Ca/P не соответствует стандартному значению гидроксилапатита (1.67) и составляет 1.61. Нестехиометричность и присутствие магния могут говорить об изоморфном замещении кальция в структуре гидроксилапатита. От центра с фосфатом кальция отходят ритмичные слои, образуя пластинчато-ступенча-

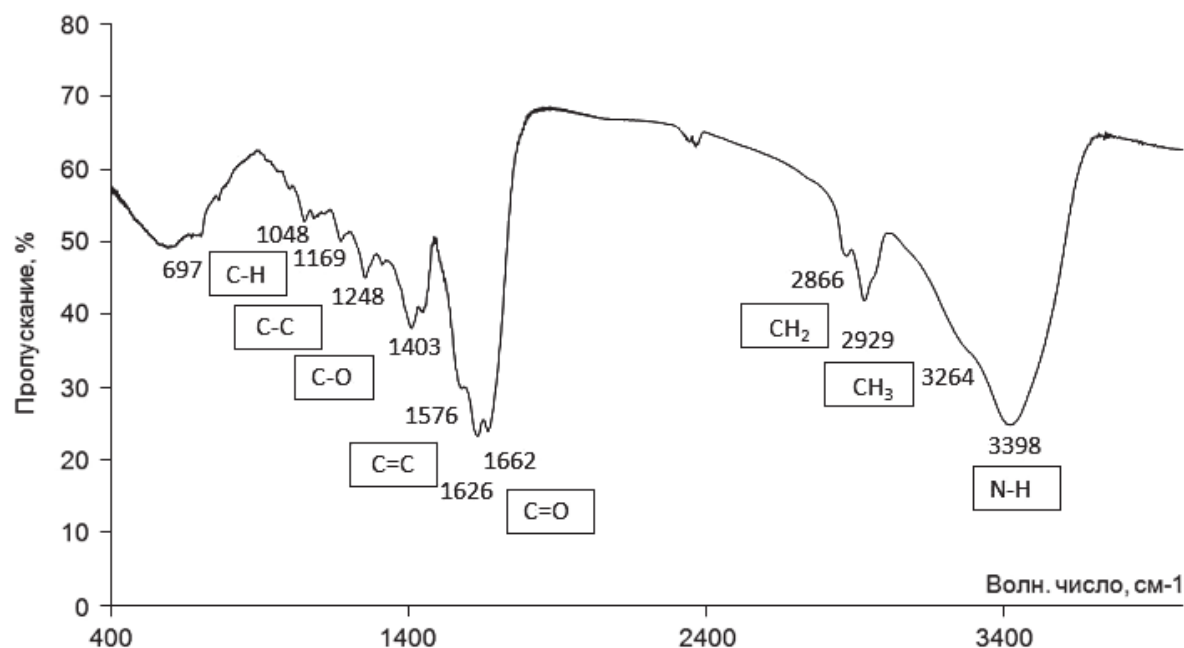


Рис. 3. ИК-спектр пигментного холелита (обр. 68)

Fig. 3. IR-spectrum of pigment gallstones (No. 68)

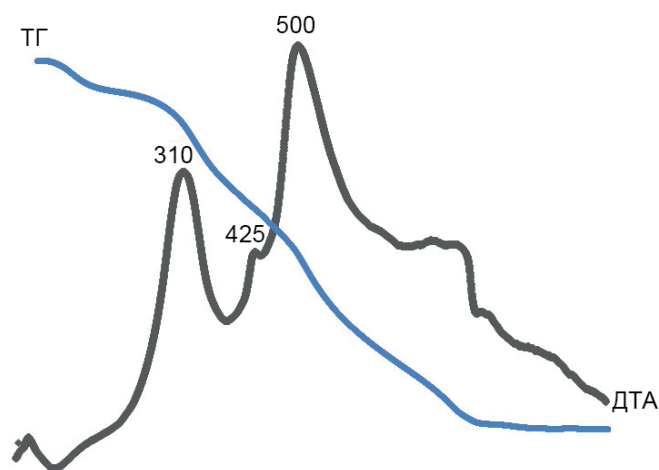


Рис. 4. ДТА-кривая нагревания и ТГ-кривая потери веса пигментного камня (обр. 68)

Fig. 4. DTA heating curve and TG mass loss curve of pigment gallstone (No. 68)

тую поверхность (рис. 5, а). Шаг ступеней составляет порядка 100 мкм (рис. 5, b). Каждая ступень состоит из субмикроскопических слоев.

Исследования методом РЭМ показали, что образцы, содержащие карбонатную группу, различаются по своему строению. В одних образцах минеральная компонента образует слоистость вокруг органического ядра (рис. 5, с), а в других отмечается чередование органической и минеральной составляющих (рис. 5, d). Карбонат кальция наблюдается в виде игольчатых и пластинчатых кристаллов. Среди минеральной составляющей выявлены округлые образования, средний размер которых составляет порядка 15–20 мкм. Согласно данным микрозондового анализа, в них присутствуют следы кальция и серы. Полагаем, что данные образования представляют собой колонии микробиоты.

В образцах без карбонатной и фосфатной компонент поверхность в одних случаях представляет собой гладкую стекловидную массу с раковистым изломом (рис. 5, е), в других имеет концентрически зональное строение (рис. 5, f, g), где зоны формируют «лестничную» структуру с шириной 10–20 мкм. Зональность образуется вокруг ядра, состоящего из органического вещества, агрегированного из частиц размером менее 1 мкм. В его составе определены примеси кальция, серы, фосфора, калия, натрия.

Было установлено, что наибольшей частотой встречаемости в образцах характеризуются соединения Cu и Fe. Для меди установлены самые разные ее формы: оксидная, сульфидная, самородная. А кроме того, она встречается в виде включений латунного состава (медно-цинковые соединения) и других интерметаллических соединений с тяжелыми металлами Ni, Pb, Zn, Fe. Среди соединений Fe встречается никелистое железо и его оксидная форма. Для висмута установлены соединения Bi–Pb, Bi–Nb. Из единичных металлов микронных размеров можно выделить Ag. Помимо металлических включений в образцах были диагностированы различные микроминеральные фазы (аналоги природных минералов): калиево-натриевые полевые шпаты (альбит $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$), микроклин $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, карбонат кальция и магния (доломит $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$), хлорид калия (сильвин KCl), уэдделлит ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), хлорид натрия (галит NaCl), оксид кремния (кварц или его некристаллический химический аналог) (рис. 6, а–f). Размеры всех установленных микрофаз в пигментных камнях в целом не превышают 20 мкм.

На АСМ-изображениях вещество черных пигментных холелитов представлено частицами овально-округлой формы, размер которых составляет от 30 до 100 нм (рис. 7). В свою очередь, они агрегируются в более крупные образования порядка 400–500 нм. Атомно-силовая съемка показала, что микрорельеф образован изогнутыми цепочечными ветвлениями, визуально напоми-

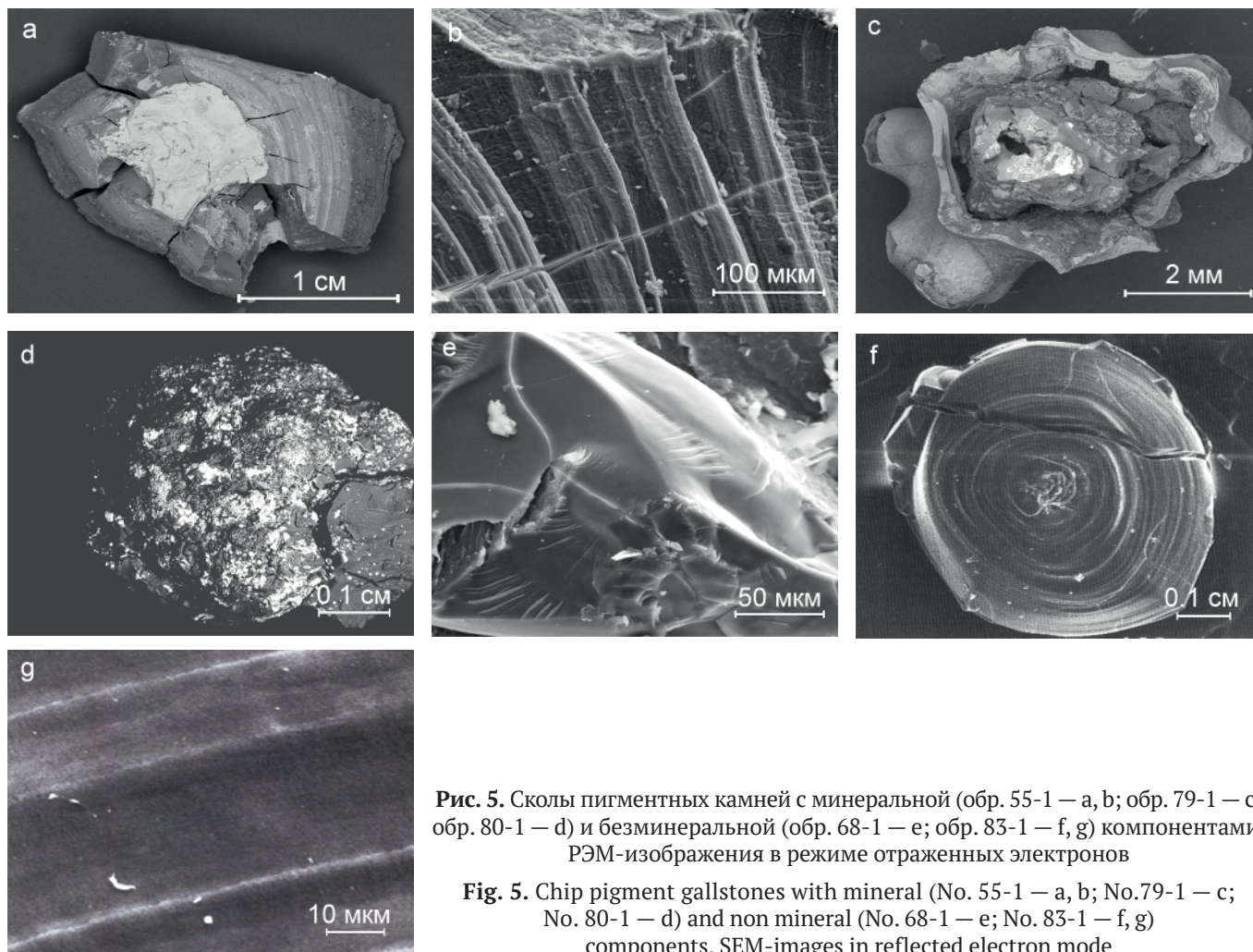


Рис. 5. Сколы пигментных камней с минеральной (обр. 55-1 – а, b; обр. 79-1 – с; обр. 80-1 – d) и безминеральной (обр. 68-1 – е; обр. 83-1 – f, g) компонентами. РЭМ-изображения в режиме отраженных электронов

Fig. 5. Chip pigment gallstones with mineral (No. 55-1 – a, b; No. 79-1 – c; No. 80-1 – d) and non mineral (No. 68-1 – e; No. 83-1 – f, g) components. SEM-images in reflected electron mode

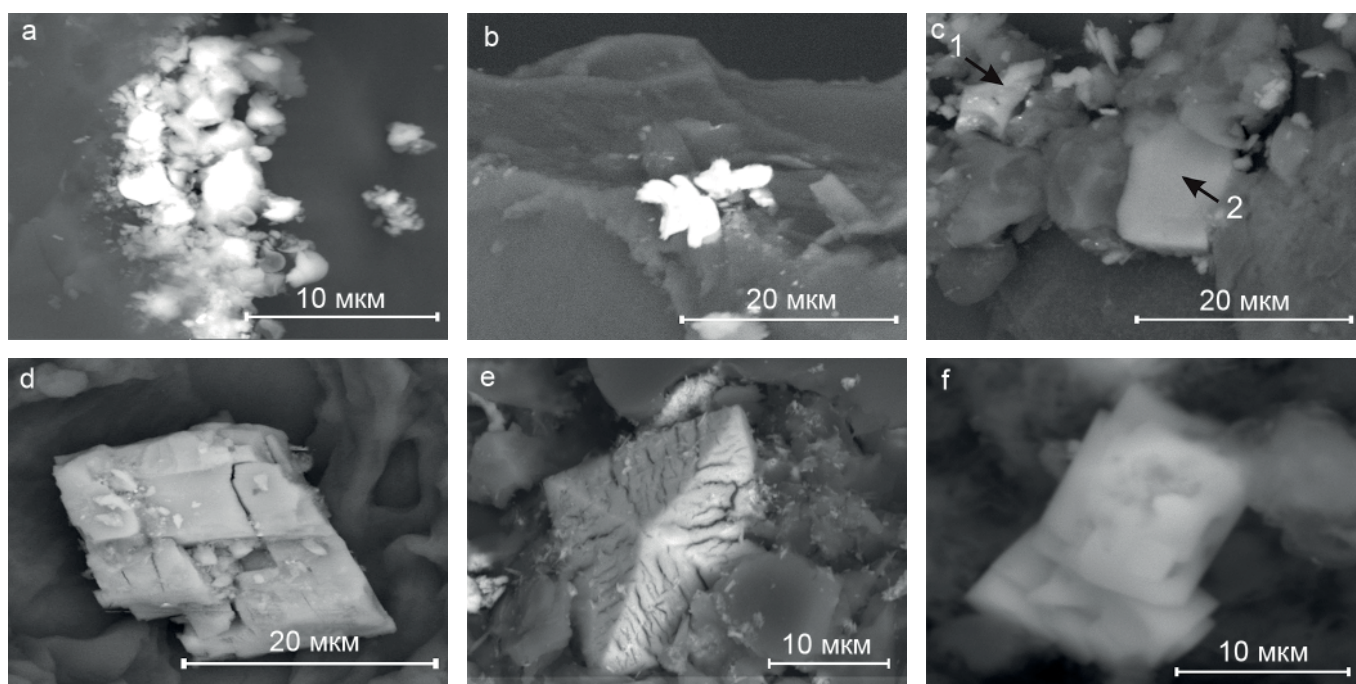


Рис. 6. Включения в пигментных камнях: а – Fe (обр. 68-1); b – Cu (обр. 55-1); с – альбит (1), микроклин (2) (обр. 55-1); d – доломит (Обр. 79-1); e – уэдделит (обр. 80-1); f – галит (обр. 79-1). РЭМ-изображения в отраженных электронах

Fig. 6. Microinclusions in pigment gallstones: a – Fe-Ni (No. 68-1); b – Cu (No. 55-1); c – albite (1), microcline (2) (No. 55-1); d – dolomite (No. 79-1); e – weddelite (No. 80-1); f – halite (No. 79-1). SEM-images in elastically reflected electrons

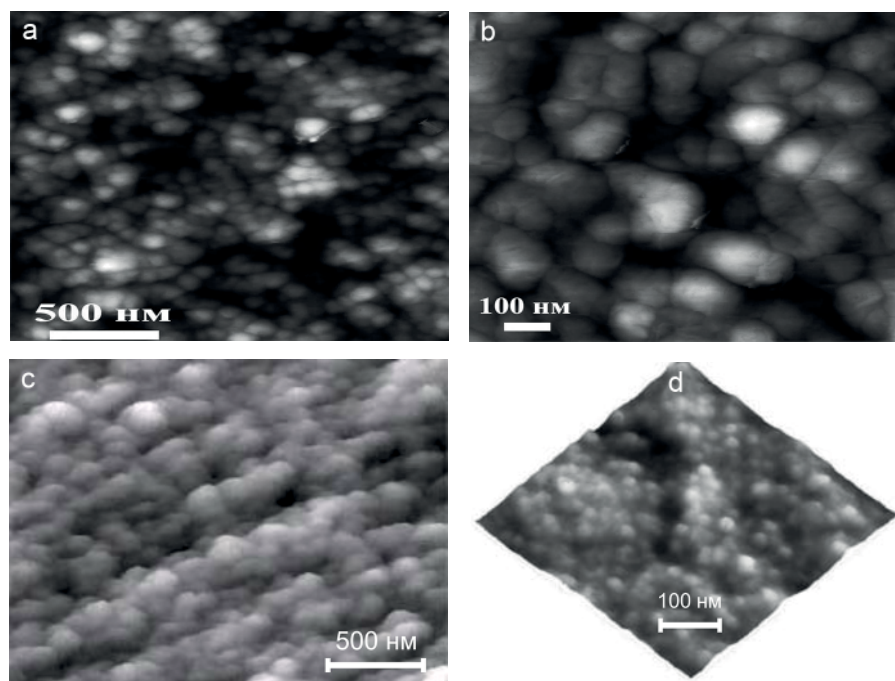


Рис. 7. АСМ-изображения надмолекулярной структуры пигментных холелитов (а — обр. 55; б — обр. 68); сукцинита — (с) (Мартиросян, 2006), асфальтита — (д) (Мартиросян, 2006)

Fig. 7. AFM images of the supramolecular structure of pigmented gallstones (а — No. 55; б — No. 68); succinite — (с) (Martirosian, 2006), asphaltite — (д) (Martirosian, 2006)

нающими сетку. Влияние различных физико-химических условий, протекающих в желчи при формировании пигментных холелитов, сказалось на структурной упорядоченности и размере частиц.

Обсуждение результатов

Как известно, молекула билирубина состоит из четырех ароматических пиррольных колец, соединенных метиновыми мостиками, а также имеет четыре метильные группы, две карбоксильные группы в составе пропионовой кислоты и два виниловых радикала. По проведенным в настоящей работе исследованиям можно констатировать, что билирубинат кальция является компонентом всех пигментных холелитов. Об этом свидетельствует основной характерный на ИК-спектрах триплет в области $1667\text{--}1567\text{ см}^{-1}$, означающий, что карбоксильная группа билирубина ионизирована или связана с ионами кальция, согласно авторам (Raman, Selvaraju, 2008; Vitek, Carey, 2012). Вероятно, что установленное нами отсутствие на ИК-спектрах полос поглощения в области $988\text{--}995\text{ см}^{-1}$, свойственных деформационным колебаниям боковых виниловых радикалов ($\text{RCH}=\text{CH}_2$) в молекуле билирубина, свидетельствует о расхождении виниловых групп в процессе полимеризации пигментных холелитов. Тем самым пигментные агрегаты могут действительно представлять собой сшитые или сетчатые полимеры, где вероятными мостиками между карбоксильными группами выступает кальций, а сетка образована главным образом за счет полимеризации виниловых групп, как это предполагалось (Black et al., 1982).

Установлено, что для изученных образцов характерно доминирование кальция в составе. Его преобладание связано в первую очередь с присутствием билирубината кальция, основного компонента холелитов.

Следует отметить, что пигментные холелиты являются накопителями тяжелых металлов, из которых следует выделить соединения меди и железа. В норме слизистая желчного пузыря поглощает элементы и способствует низкому уровню их в желчи, как это следует из заключения авторов (Verma et al., 2002; Khan et al., 2017). Можно предположить, что вероятными источниками металлов в желчных камнях являются металлоферменты или металлобелки, как например, медьсодержащий белок церулоплазмин, супероксиддисмутаза, железосодержащие — ферритин, гем, каталаза и др. В образцах установлены и редкоземельные элементы. Основной путь выведения редкоземельных элементов в организме: кровь — желчь — желудочно-кишечный тракт (Ершов, Плетенева, 1989). Поступление микроэлементов происходит при употреблении воды, пищи, лекарственных препаратов.

По нашему мнению, по таким критериям, как рентгеноаморфность, термическое поведение, надмолекулярная структура, пигментные холелиты имеют сходство с природными органическими минералоидами с низкой структурной упорядоченностью, например битумами и ископаемыми смолами (янтарь, янтареподобные смолы). Сравнительный анализ пигментных холелитов с углеводородами (данные для сравнения взяты из работы Мартиросян, 2006) показал, что по соотношению атомов Н/С и термическим свойствам изученные объекты близки к битумам — асфальту и асфальтиту, а среди смол — к гедано-сукциниту, сукциниту, румэзиту (рис. 8). В качестве основных критериев термической устойчивости были выбраны температуры начала термоокисления и экстремума выгорания углеродного вещества (Силаев, 2009). Кроме того, проведенными исследованиями пигментных холелитов методом АСМ показано, что агрегация надмолекулярных частиц в них аналогична нанострукту-

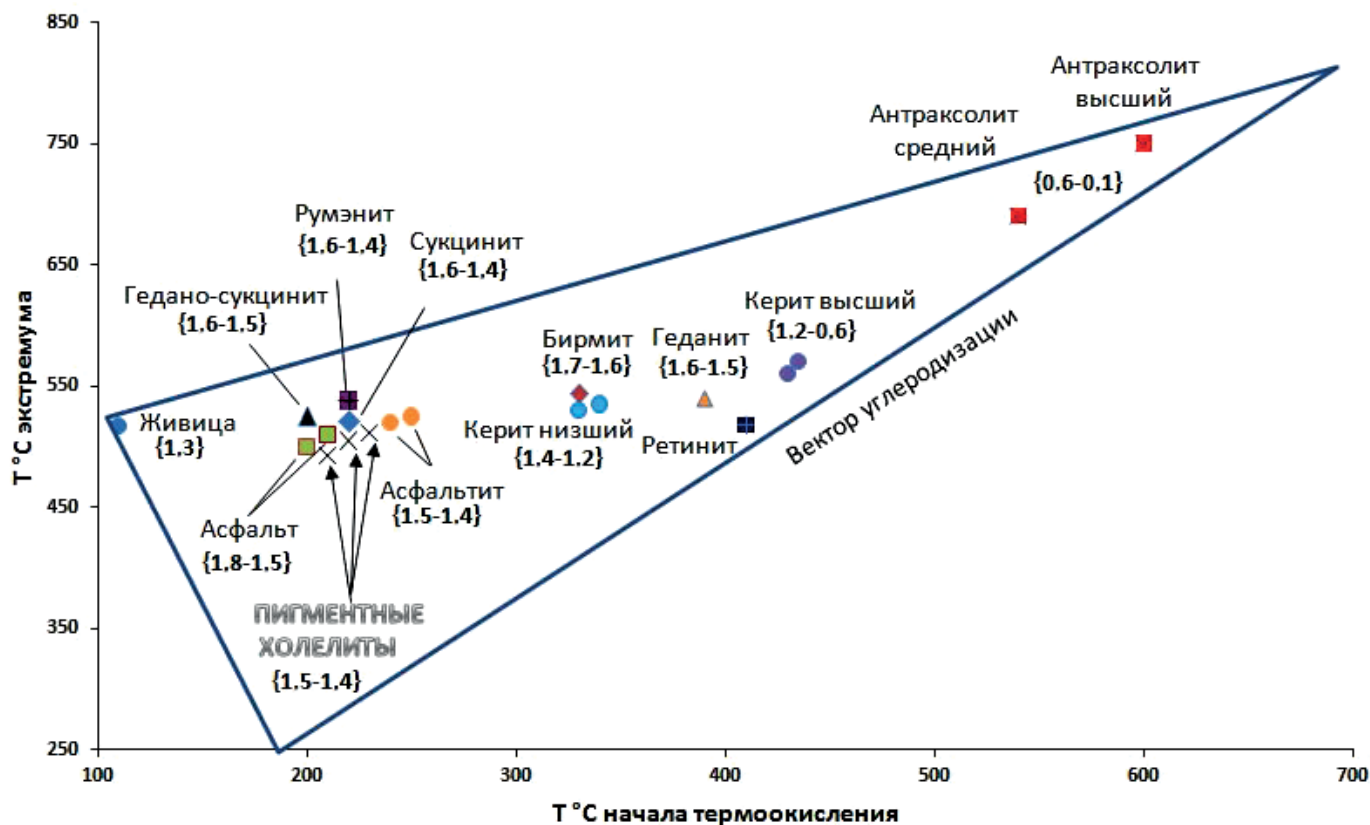


Рис. 8. Диаграмма термической устойчивости и отношения Н/С (атм.) черных пигментных камней относительно природных твердых углеводородов

Fig. 8. Diagram of thermal stability and H/C ratio (atm.) of black pigment gallstones against natural solid hydrocarbons

ре естественных природных полимеров (ископаемые смолы, битумы) (рис. 7, с, d) (Голубев, 2006; Мартиросян, 2006). На основании вышеизложенного можно сказать, что прослеживается подобие минеральных структур и структур, образующихся в биологическом живом организме.

Заключение

На основе широкого комплекса современных методов были показаны особенности черных пигментных холелитов жителей Республики Коми. По рентгенографическим свойствам исследованные образцы можно разделить на два типа. Первый тип характеризуется рентгеноаморфностью. Ко второму типу относятся образцы, содержащие как рентгеноаморфный так и кристаллический минеральный компонент — арагонит, кальцит. Согласно данным ИК-спектроскопии, в состав всех образцов входит билирубинат кальция, а в некоторых фиксируется фосфат кальция. Результаты изучения термических свойств пигментных холелитов свидетельствуют, что экстремум основного экзоэффекта термоокислительной деструкции углеродистого органического вещества приходится на высокотемпературную область. По данным элементного состава, пигментные камни — низкоуглеродизированные образования. Установлено, что микровключения минерального состава в холелитах представлены классами оксидов, хлоридов силикатов, карбонатов и оксалатов. По исследованиям структурных особенностей строения холелитов, следует отметить, что им свой-

ственна слоистость и однородность. Детальное изучение наноструктуры пигментных камней показало, что она представлена глобулоподобными частицами, размер которых варьирует.

По нашему мнению, по многим своим критериям пигментные холелиты можно отнести к органическим минералоидам, как к истинным, так и содержащим минеральное вещество. Можно заключить, что минералоиды образуются не только в природной геологической среде, но и в организме человека в результате патологических процессов.

Автор выражает благодарность сотрудникам ЦКП «Геонаука» Б. А. Макееву, Е. М. Тропникову, М. Ф. Само-толковой, В. А. Радаеву за проведение аналитических исследований.

Работа выполнена в рамках темы НИР ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (ГР № 122040600009-2).

Литература / References

- Березов Т. Т., Коровкин Б. Ф. Биологическая химия. М.: Медицина, 1998. 704 с.
 Berezov T. T., Korovkin B. F. Biological chemistry. Moscow: Medicine, 1998, 704 p. (in Russian)
 Голубев Е. А. Надмолекулярные структуры природных рентгеноаморфных веществ. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2006. 155 с.
 Golubev E. A. Supermolecular structures of natural x-ray amorphous substances. Ekaterinburg: UD RAS, 2006, 155 p. (in Russian)



- Ершов Ю. А., Плетенева Т. В. Механизмы токсического действия неорганических соединений. М.: Медицина, 1989. 272 с.
- Ershov Yu. A., Pleteneva T. V. Mechanisms of toxic action of inorganic compounds. Moscow: Medicine, 1989, 272 p. (in Russian)
- Мартыросян О. В. Факторы и механизмы структурной эволюции органических минералов и минералоидов. Екатеринбург: УрО РАН, 2012. 241 с.
- Martirosyan O. V. Factors and mechanisms of structural evolution of organic minerals and mineraloids. Yekaterinburg: UB RAS, 2012, 241 p. (in Russian)
- Силаев В. И. «Лестница сгорания» Шарля Жерара, или шкала термической устойчивости углеродистых веществ в приложении к геологии // Матер. III Рос. совещ. по орган. минер. Сыктывкар: Геопринт. 2009. С. 42–47.
- Silaev V. I. «Combustion ladder» by Charles Gerard or the scale of thermal stability of carbonaceous substances as applied to geology. Proc. of conference III Russ. meeting by organ. miner., Syktyvkar: Geoprint, 2009, pp. 42–47. (in Russian)
- Юшкин Н. П. Твердое некристаллическое вещество литосферы // Материалы международного минералогического семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2001. С. 6–7.
- Yushkin N. P. Solid non-crystalline matter of the lithosphere. Proc. of the international mineralogical seminar. Syktyvkar: Geoprint, 2001, pp. 6–7. (in Russian)
- Юшкин Н. П. Биоминеральные взаимодействия. М.: Наука, 2002. 60 с.
- Yushkin N. P. Biomineral interactions. Moscow: Nauka, 2002, 60 p. (in Russian)
- Ashok M., Rautray T., Nayak P., Vijayan V., Jayanthi V., Kalkura S. Energy dispersive X-ray fluorescence analysis of gallstones // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2003. V. 257. No. 2. pp. 333–335.
- Bakhavatchalam M., Venkataraman J., Ramana R., Jain M., Singh B., Thanigai A., Velyoudam V., Neethirajan S., Tiwari M., Agarwal A., Kalkura N. Morphological and elemental mapping of gallstones using synchrotron microtomography and synchrotron X-ray fluorescence spectroscopy // JGH Open. 2019. V.3. No. 5. pp. 381–387.
- Black B., Carr S., Ohkubo H., Ostrow J. Equilibrium swelling of pigment gallstones: evidence for network polymer structure // Biopolymers. 1982. V. 21. No. 3. pp. 601–610.
- Brink M., Slors J., Keulemans Y., Mok K., De Waart D., Carey M., Groen A., Tytgat G. Enterohepatic cycling of bilirubin: a putative mechanism for pigment gallstone formation in ileal Crohn's disease // Gastroenterology. 1999. V. 166. No. 6. pp. 1420–1427.
- Catiati A. Gallstone Classification in Western Countries // Indian Journal Surg. 2015. V. 77. pp. 376–380.
- Chaar V., Keclard L., Diara J., Leturdu C., Elion J., Krishnamoorthy R., Clayton J., Romana M. Association of UGT1A1 polymorphism with prevalence and age at onset of cholelithiasis in sickle cell anemia // Haematologica. 2005. V. 90. No. 2. pp. 188–199.
- Diehl A. K., Schwesinger W. H., Holleman D. R., Chapman J. B., Kurtin W. E. Clinical correlates of gallstone composition: distinguishing pigment from cholesterol stones // Gastroenterol. 1995. V. 90. pp. 967–972.
- Ganapathi R., Selvaraju R. Thermal analysis of human gallstone // International Journal of ChemTech Research. 2009. V. 1 No. 4. pp. 1291–1296.
- Khan M., Kazi T., Afridi H., Bilal S., Akhtar A., Khan S., Kadar S. Variation of calcium, copper and iron levels in serum, bile and stone samples of patients having different types of gallstone // Clinica Chimica Acta. 2017. V. 471. pp. 254–262.
- Alatise O., Obiajunwa E., Lawal O., Adesunkanmi A. Particle-Induced X-ray emission (PIXE) analysis of minor and trace elements in gallstones of Nigerian patients // Biol Trace Elem Res. 2010. V. 134. pp. 13–24.
- Premawardhena A., Fisher C., Fathi F., Silva S., Perera W., Peto T., Olivieri N., Weatherall D. Genetic determinants of jaundice and gallstones in haemoglobin E beta thalassaemia // Lancet. 2001. V. 357. pp. 1945–1946.
- Raman R., Selvaraju R. FTIR spectroscopic analysis of human gallstones // BIOPHYS. 2008. V. 18. No. 4. pp. 309–316.
- Shaffer E. A. Epidemiology and risk factors for gallstone disease: has the paradigm changed in the 21st century? // Curr. Gastroenterol Rep. 2005. V. 7. No. 2. pp. 132–40.
- Stewart L., Oesterle A. L., Erdan I., Griffiss J. M., Way L. W. Pathogenesis of pigment gallstones in Western societies: the central role of bacteria // J. Gastrointest Surg. 2002. V. 6. No. 6. pp. 891–904.
- Verma G. R., Pandey A. K., Bose S. M., Prasad R. Study of serum calcium and trace elements in chronic cholelithiasis // Journal Surgery. 2002. V. 72. pp. 596–599.
- Vitek L., Carey M. Enterohepatic cycling of bilirubin as a cause of black pigment gallstones in adult life // Eur. J. Clin. Invest. 2003. V. 33. pp. 799–810.
- Vitek L., Carey M. New pathophysiological concepts underlying pathogenesis of pigment gallstones // Clin. Res. Hepatol. Gastroenterol. 2012. Vol. 36. № 2. pp. 122–129.
- Weerakoon H., Navaratne A., Ranasinghe S., Sivakanesan R., Galketiya K., Rosairo S. Chemical characterization of gallstones: an approach to explore the aetiopathogenesis of gallstone disease in Sri Lanka // PLoS ONE. 2015. V. 10. № 4. pp. 1–12.

Поступила в редакцию / Received 04.07.2023

Упорядочение катионов в минералах сложного состава: *P3*-сергеванит — второй представитель группы эвдиалита с примитивной ячейкой

Р. К. Расцветова

Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва
rast@crys.ras.ru

На основе полученных ранее дифракционных данных выполнено повторное уточнение кристаллической структуры минерала сергеванита с идеализированной формулой $(\text{Na}_{12}\text{KH}_3\text{O})[\text{Ca}_3(\text{Mn}_2\text{Ca})](\text{Na}_2\text{Fe})\text{Zr}_3\text{Ti}_{0.5}\text{Si}_{25.5}\text{O}_{72}\text{OH}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ — низкокальциевого минерала группы эвдиалита из Ловозерского щелочного комплекса. Параметры элементарной ячейки: $a = 14.2179(1)$, $c = 30.3492(3)$ Å, $V = 5313.1(1)$ Å³. Кристаллическая структура из 174 позиций уточнена в рамках тригональной пространственной группы *P3* до итогового фактора расхожимости $R = 4.7$ % с использованием 5613 усредненных независимых рефлексов с $F > 3\sigma(F)$. Установлено более детальное, приближенное к реальному распределение катионов по позициям. Изученный в настоящей работе сергеванит является вторым минералом группы эвдиалита, в котором установлено понижение симметрии от ромбоэдрической (*R3*) до тригональной (*P3*).

Ключевые слова: сергеванит, группа эвдиалита, кристаллическая структура, изоморфизм, ключевые позиции, примитивная ячейка.

Cations ordering in minerals with complex composition: *P3*-sergevanite — the second representative of eudialyte group with primitive cell

R. K. Rastsvetaeva

Shubnikov Institute of Crystallography FSRC «Crystallography and Photonics» RAS, Moscow

Sergevanite with idealized formula $(\text{Na}_{12}\text{KH}_3\text{O})[\text{Ca}_3(\text{Mn}_2\text{Ca})](\text{Na}_2\text{Fe})\text{Zr}_3\text{Ti}_{0.5}\text{Si}_{25.5}\text{O}_{72}\text{OH}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ($Z = 3$) — a low calcium eudialyte group mineral from Lovozero alkaline complex was investigated repeatedly using obtained earlier the X-ray diffraction data. Its crystal structure with 174 sites was refined in the frame of trigonal primitive cell to $R = 4.7$ % on the base of 5613 averaged independent reflections with $F > 3\sigma(F)$. The unit-cell parameters were: $a = 14.2179(1)$, $c = 30.3492(3)$ Å, $V = 5313.1(1)$ Å³, space group *P3*. More detailed, close to real, cations distribution on sites was established. Studied sergevanite was the second mineral of eudialyte group with lowering symmetry from rhombohedral (*R3*) to trigonal (*P3*).

Keywords: sergevanite, eudialyte group, crystal structure, isomorphism, key sites, primitive cell.

Введение

Со времени открытия цирконосиликата эвдиалита 200 лет назад (Sjöqvist, 2019) он не перестает быть объектом интенсивных исследований, что обусловлено его уникальным кристаллохимическим многообразием. Эвдиалит образует группу минералов, которая регулярно пополняется и в настоящее время насчитывает 31 минеральный вид. Только за последние годы были открыты пять новых минералов — илюхинит (Расцветова и др., 2017), сиудаит (Chukanov et al., 2018), сергеванит (Chukanov et al., 2020), одихинчаит (Gritsenko et al., 2020) и селсуртит (Chukanov et al., 2023). Кроме того, недавно была сделана попытка синтезировать эвдиалит в лабораторных условиях (Kovalskaya et al., 2023).

Минералы группы эвдиалита — не только одни из самых сложных по составу, поскольку в них могут присутствовать более 25 элементов таблицы Менделеева (от легкого водорода до тяжелого тантала), но и уникальны по сложности структуры. Структуры этих три-

гональных минералов содержат кольцевые фрагменты — тетраэдрические кольца Si_3O_9 и Si_9O_{27} , плоские диски $\text{Si}_{10}\text{O}_{28}$ и $\text{Si}_{10}\text{O}_{27}(\text{OH})$, кольца реберно-связанных октаэдров Ca_6O_{24} , $\text{Ca}_3\text{Mn}_3\text{O}_{24}$ и $\text{Na}_3\text{Mn}_3\text{O}_{24}$, которые обусловлены осями третьего порядка с координатами $[0\ 0\ z]$, $[2/3\ 1/3\ z]$ и $[1/3\ 2/3\ z]$. За счет *R*-трансляции эти оси взаимозависимы, и катион-анионный состав вокруг оси $[0\ 0\ z]$ повторяется трижды со сдвигом вдоль $(z+0.33)$ и $(z+0.66)$ соответственно.

Широкие вариации химического состава, а также различные особенности распределения катионов по структурным позициям и способы их упорядочения обуславливают большое разнообразие минеральных видов, разновидностей и твердых растворов данной группы, в том числе отличающихся по симметрии (Расцветова и др., 2012; Johnsen et al., 1999; Rastsvetaeva, Chukanov, 2020; Rastsvetaeva et al., 2020). Симметрия эвдиалита зависит и от условий кристаллизации. Минералы, формирующиеся на ранней стадии кристаллизации при высоких температурах, характеризу-

Для цитирования: Расцветова Р. К. Упорядочение катионов в минералах сложного состава: *P3*-сергеванит — второй представитель группы эвдиалита с примитивной ячейкой // Вестник геонаук. 2023. 8(344). С. 26 — 30. DOI: 10.19110/geov.2023.8.3

For citation: Rastsvetaeva R. K. Cations ordering in minerals with complex composition: *P3*-sergevanite — the second representative of eudialyte group with primitive cell. Vestnik of Geosciences, 2023, 8(344), pp. 26 — 30, doi: 10.19110/geov.2023.8.3



ются центросимметричной пространственной группой (далее — пр. гр.) $R\bar{3}m$. С понижением температуры в условиях более медленной кристаллизации состав в эвдиалитах упорядочивается в рамках ацентричной пр. гр. $R3m$. Если присутствуют оба фактора (специфический состав и низкая температура), возможно упорядочение с дальнейшим понижением симметрии и переходом в осевую пр. гр. $R3$.

Первые структурные расшивки минералов группы эвдиалита были выполнены в рамках центросимметричной пр. гр. (Гольшев и др., 1972, Giuseppetti et al., 1971) с локализацией и уточнением 37 позиций (27 в каркасе и 10 внекаркасных), что оправдано экспериментальными методами того периода времени. С усовершенствованием техники эксперимента и программного обеспечения появилась возможность получать более детальную информацию о распределении элементов в структурах эвдиалитовых минералов (аналогично другим минералам с цеолитоподобными микропористыми гетерополиэдрическими структурами) с большим числом внекаркасных позиций при их расщеплении и частичной заселенности. Поэтому большинство эвдиалитовых структур характеризуются пр. гр. $R3m$, а центросимметричная группа используется в основном при описании эвдиалитов с удвоенным c -параметром ячейки (Расцветаева и др., 2012). Более низкосимметричная пр. гр. $R3$ характерна для гидратированных представителей (аквалит и другие) и главным образом для низкокальциевых эвдиалитов с упорядоченным распределением катионов в октаэдрах шестичленного кольца при замещении Ca на Mn, Fe и ряд других элементов (структурные типы онейллита и раслакита и промежуточные члены их твердых растворов).

Детали строения с уточненным составом расщепленных позиций очень важны и могут быть полезны для решения кристаллохимических, генетических, петрографических и технологических задач. В этом отношении показательным может быть недавнее исследование ряда гидратированных эвдиалитов (включая аквалит $(H_3O)_8(Na,K,Sr)_5Ca_6Zr_3Si_{26}O_{66}(OH)_9Cl$), с применением рамановских спектров, которые оказались значительно более чувствительными к присутствию гидратированных форм, чем ИК-спектры (Chukanov et al., 2022). Использование этого метода стало возможным благодаря тому, что в структурах эвдиалитов в результате их гидролитического преобразования присутствуют расщепленные позиции, статистически заполненные оксидом, молекулами воды и гидроксильными группами.

Хотя десятки структурно изученных минералов группы эвдиалита описаны в рамках R -решетки (Расцветаева и др., 2012; Johnsen et al., 1999), возможно и дальнейшее понижение симметрии их структуры с нарушением R -трансляции. При этом в пространственной группе $P3$ из всех элементов симметрии сохраняется только ось третьего порядка (не считая, конечно, трансляций вдоль параметров ячейки). Как следствие, три оси — $[00z]$, $[1/3\ 2/3\ z]$ и $[2/3\ 1/3\ z]$ — становятся независимыми и вся структура распадается на три фрагмента, а связывающие их трансляции $[1/3\ 2/3\ 2/3]$ и $[2/3\ 1/3\ 1/3]$ становятся псевдотрансляциями. Конечно, переход в примитивную ячейку, связанный с трехкратным увеличением числа независимых позиций, требует и соответствующего увеличения коли-

чества экспериментальных отражений, среди которых должны присутствовать отражения, не отвечающие законам погасания R -решетки. Такие рефлексы нередко фиксировались в эвдиалитовых экспериментах и ранее, но они были малочисленны и относительно слабы. Кроме того, работа со структурой, содержащей более 150 независимых позиций, сопряжена с дополнительными трудностями, что не стимулировало исследователей.

Первый переход в примитивную ячейку был выполнен нами при исследовании низкокальциевого и высокоциркониевого образца эвдиалита $Na_{15}Ca_3(Mn,Fe)_3Zr_3[Na_2Zr][Si_{26}O_{72}](OH)_3Cl \cdot H_2O$ ($Z = 3$), найденного в ультраапатитовом пегматите на горе Аллуайв (Ловозерский щелочной комплекс) и принадлежащего системе твердых растворов сергеванит – раслакит – онейллит [Расцветаева, Чуканов, 2021]. В $P3$ -структуре этого минерала было локализовано и уточнено до $R = 4.9\%$ в изотропно-анизотропном приближении атомных смещений 165 позиций с использованием 5620 независимых рефлексов с $F > 3\sigma(F)$.

В настоящей статье приведены результаты исследования сергеванита — второго представителя группы эвдиалита с симметрией $P3$.

Объект, методы и результаты исследования

Сергеванит найден Н. В. Чукановым на горе Карнасурт Ловозерского щелочного массива (Кольский полуостров). Его химический состав определен методом локального рентгеноспектрального микроанализа и соответствует эмпирической формуле, рассчитанной на 25.5 атомов кремния (число формульных единиц $Z = 3$): $H_{14.46}Na_{13.64}K_{0.92}Ca_{4.22}Ce_{0.27}La_{0.17}Nd_{0.12}Pr_{0.06}Sm_{0.02}Mn_{1.81}Fe^{2+}_{0.58}Ti_{0.46}Zr_{2.67}Hf_{0.04}Nb_{0.38}Si_{25.50}S_{0.30}Cl_{0.20}O_{81.35}$ (Chukanov et al., 2020).

Экспериментальный набор дифракционных данных получен в полной сфере обратного пространства с использованием монокристалльного дифрактометра Xcalibur Oxford Diffraction (MoK α -излучение), оснащенного CCD-детектором, а измеренные параметры элементарной ячейки составили: $a = 14.2179(1)$, $c = 30.3492(3)$ Å, $V = 5313.1(7)$ Å³. Первоначальное рентгеноструктурное исследование минерала было выполнено на образце № 8210 в рамках пространственной группы $R3$ с использованием ограниченного числа независимых отражений ($2688\ I > 7\sigma(F)$) (Расцветаева и др., 2010). На основе этого же эксперимента в более полном объеме ($5235\ I > 3\sigma(I)$) структура минерала была исследована повторно и минерал был утвержден в качестве нового минерального вида $[Na_{12}K(H_3O)_2]Ca_3(Mn_2Ca)(Na_2Fe)Zr_3Ti_{0.5}Si_{25.5}O_{72}(OH)_3 \cdot H_2O$ под названием «сергеванит» (Chukanov et al., 2020). Однако структура, полученная и описанная в этой работе, является лишь обобщенной моделью, содержащей нерасщепленные позиции со смешанным составом. Это послужило стимулом для дальнейшего поиска и уточнения кристаллической структуры сергеванита (Rastsvetaeva, 2022) с использованием тех же экспериментальных данных и в рамках той же симметрии. В результате число локализованных и уточненных позиций составило 80 и увеличилось на 20 внутрикаркасных позиций, что позволило установить ряд дополнительных кристаллохимических особенностей этого минерала.



При этом по-прежнему часть расщепленных позиций оставалась смешанно-заселенной.

Вместе с тем опыт понижения симметрии с переходом к пр. гр. $P3$ в исследованной ранее разновидности сергеванита (Расцветаева, Чуканов, 2021) из того же Ловозерского комплекса давал основание считать, что и сергеванит может обладать такой же симметрией, тем более что в том же массиве дифракционных данных из 80 000 отражений 1.25 % рефлексов нарушали R -симметрию. Это предположение послужило основанием для нового исследования сергеванита с использованием этих дифракционных данных, но с включением в них рефлексов, не отвечающих R -центрированной ячейке. Модель структуры в рамках пр. гр. $P3$ с использованием усредненных $5613 F > 3\sigma(F)$ была получена с помощью процедуры коррекции фаз, разработанной в рамках программы AREN (Андрианов, 1987). В качестве исходного фрагмента использованы 35 координат атомов каркаса $R3$ -сержеванита (Rastsvetaeva, 2022). Внекаркасные позиции найдены из серии разностных синтезов электронной плотности. В результате получены 170 позиций, отвечающих модели $P3$ -структуры сергеванита с R -фактором 32 %. Распределение элементов по позициям в соответствии с данными химического состава и дальнейшее уточнение структуры в изотропно-анизотропном приближении атомных смещений снизило R -фактор до 4.7 %. Все расчеты выполнены с использованием системы кристаллографических программ AREN (Андрианов, 1987). Уточненные структурные параметры в некоторых ключевых позициях каркаса и характеристики координационных полиэдров в них приведены в таблицах 1 и 2.

Обсуждение результатов

Распределение катионов по позициям P -структуры сергеванита в целом соответствует найденному в рамках R -структуры (Rastsvetaeva, 2022), но понижение симметрии выявило некоторые детали, позволяющие

получить информацию о структуре сергеванита, приближенную к реальной, и проследить особенности распределения состава в позициях обоих $P3$ -эвдиалитов (рис. 1).

Распределение Hf в Z -октаэдрах структуры показывает, что этот тяжелый элемент является примесью только в одном из трех независимых октаэдров циркония (рис. 1), а значит, как и в предыдущем случае (Расцветаева, Чуканов, 2021), его распределение является одной из причин нарушения R -центрированности ячейки. Атомы Nb располагаются вместе с Zr в $Zr3$ -позиции с меньшим по размеру полиэдром (среднее $Zr3-O = 2.06 \text{ \AA}$), чем октаэдр, занятый целиком цирконием (среднее $Zr2-O = 2.11 \text{ \AA}$).

В позиции октаэдра шестичленного кольца сергеванита содержится $2/3$ атомов Ca и $1/3$ Mn. При этом атомы Ca и Mn в рамках R -ячейки распределены либо в одной позиции смешанного состава (пр. гр. $R3m$ или $R-3m$), либо по двум независимым позициям в октаэдрах, которые чередуются друг с другом (пр. гр. $R3$). С переходом в P -ячейку каждая из этих двух позиций утраивается, при этом атомы Mn распределены по трем октаэдрам в позициях $M1.1-M1.3$ не равномерно, а дифференцированно с нарушением R -центрировки: один октаэдр они занимают целиком, второй совместно с кальцием, а в третьем Ca доминирует (рис. 1). Можно отметить также, что в октаэдре со смешанной заселенностью расщепление позиции $M1.1$, впервые установленное нами в $R3$ -сержеваните (Rastsvetaeva, 2022), сохраняется и в его P -ячейке ($M1.1a-M1.1b = 0.47(1) \text{ \AA}$).

Третья важная ключевая микрообласть $M2$ находится между двумя ребрами октаэдров $M1O_6$, принадлежащих соседним шестичленным кольцам, и занята атомами Fe и Na при доминировании последнего. Атомы Na находятся в позициях «квадрата», дополненного OH-группой до пятивершинников со средними расстояниями в них $Na-O = 2.20$ и $2.48 \text{ \AA}$ соответственно (табл. 2). Атомы железа с примесью натрия достраивают свой квадрат двумя OH-группами до окта-

Таблица 1. Координаты, параметры изотропных атомных смещений ($B_{\text{изо}}$, $\text{\AA}^2$), заселенность (q) и кратность позиций Q в главных ключевых позициях структуры $P3$ -сержеванита

Table 1. Atom coordinates, isotropic atomic displacement parameters (B_{iso} , $\text{\AA}^2$), site occupancies (q) and site multiplicities (Q) in the main key-sites of the $P3$ -sergevanite crystal structure

Позиция Site	x	y	z	$B_{\text{экв}}$ B_{eq}	q	Q
Zr1	-0.0034(1)	0.5014(1)	0.4999(1)	0.65(2)	1	3
Zr2	0.1610(1)	0.3406(1)	0.8335(1)	0.99(2)	1	3
Zr3	0.3470(1)	0.1695(1)	0.1655(1)	1.21(3)	1	3
M1.1a	0.2431(1)	0.2435(1)	0.0000(1)	0.63(3)	0.8	3
M1.1b	0.2758(18)	0.2763(19)	0.0000(6)	2.72(7)	0.2	3
M1.2	0.3991(1)	0.3340(1)	0.3328(1)	0.69(3)	1	3
M1.3	0.3343(2)	0.4124(2)	0.6668(1)	0.76(5)	1	3
M1.4	0.0013(2)	0.2599(2)	0.0001(1)	0.98(4)	1	3
M1.5	0.6662(1)	0.6052(1)	0.3330(1)	0.67(2)	1	3
M1.6	0.5728(2)	0.6667(2)	0.6734(1)	0.45(4)	1	3
M2.1	0.9622(3)	0.4812(3)	-0.0033(1)	1.89(9)	1	3
M2.2	0.1617(4)	0.3204(4)	0.3333(2)	1.43(6)	1	3
M2.3	0.4307(17)	0.2175(14)	0.6695(4)	1.95(18)	1	3

Таблица 2. Состав катионов ($Z = 1$) в главных ключевых позициях и характеристики их координационных полиэдров

Table 2. Cationic composition ($Z = 1$) in the main key sites and characteristics of their coordination polyhedra

Позиция Site	Состав Composition	КЧ CN	Расстояния катион – анион (Å) Cation – anion distances (Å)		
			Минимальное Minimal	Максимальное Maximal	Среднее Mean
Zr1	$Zr_{2.96}Hf_{0.04}$	6	1.96(1)	2.09(1)	2.05
Zr2	Zr_3	6	1.96(1)	2.30(1)	2.11
Zr3	$Zr_{2.6}Nb_{0.4}$	6	1.90(1)	2.26(1)	2.06
M1.1a	$Mn_{1.8}Ca_{0.6}$	6	2.32(1)	2.51(7)	2.43
M1.1b	$Ca_{0.6}$	6	2.13(2)	2.62(3)	2.38
M1.2	Mn_3	6	2.09(2)	2.43(1)	2.31
M1.3	Ca_3	6	2.28(1)	2.49(1)	2.42
M1.4	Ca_3	6	2.07(1)	2.47(1)	2.26
M1.5	$Ca_{2.7}Ce_{0.3}$	6	2.21(2)	2.46(1)	2.32
M1.6	$Ca_{2.7}Ce_{0.3}$	6	2.28(5)	2.49(7)	2.42
M2.1	Na_3	5	2.09(1)	2.36(2)	2.20
M2.2	$Fe_{2.1}Na_{0.9}$	6	1.80(6)	2.41(1)	2.15
M2.3	Na_3	5	2.20(2)	2.71(3)	2.48

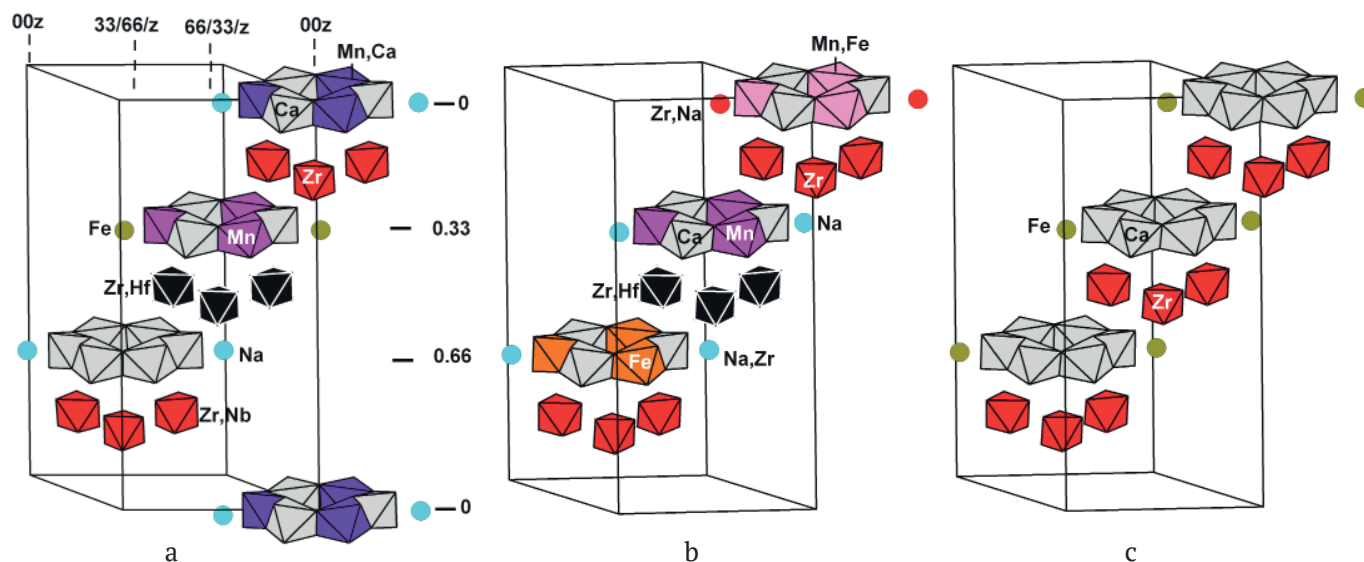


Рис. 1. Распределение катионов по ключевым Zr-, M1- и M2-позициям вокруг трех кристаллографически независимых осей третьего порядка в структурах P3-сергеванита (а), высокоциркониевой разновидности сергеванита (Расцветаева, Чуканов, 2021) (b) и гипотетического P3-эвдиалита с максимальным количеством Ca и Fe (c)

Fig. 1. Distribution of cations in the key-sites Zr-, M1- and M2 around three crystallographical independent axes 3 in the P3-sergevanite structure (a), Zr-rich sergevanite variety structure (Rastsvetaeva, Chukanov, 2021) (b) and hypothetical P3-eudialyte with maximal content of Ca and Fe (c)

эдра со средним расстоянием $M2.2-O = 2.15 \text{ \AA}$. Оба Na-полиэдра разместились вокруг двух осей третьего порядка на высоте $z = 0$ и 0.66 , в то время как Fe-доминантный октаэдр находится между ними на высоте $z = 0.33$ (рис. 1).

Выводы

Настоящее исследование сергеванита показало, что структурная модель этого минерала адекватно описывается как в рамках пр. гр. $R3$ (с разной степенью детализации), так и пр. гр. $P3$, и распределение катионов по позициям P -структуры в целом соответствует найденному в рамках R -структуры. Однако иссле-

дование с понижением симметрии позволило установить ряд новых закономерностей катионного упорядочения не только во внутрикаркасных, но и в каркасных позициях сергеванита.

Сергеванит является вторым примером минералов группы эвдиалита, в котором методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа установлено понижение симметрии от ромбоэдрической до тригональной с переходом в примитивную P -ячейку. Можно предположить, что оба минерала из ловозерского щелочного комплекса (сергеванит и его высокоциркониевая разновидность) имеют позднепегматитовое происхождение и формировались в специфических условиях медленной кристаллизации при низких тем-

пературах и уменьшении скорости процесса кристаллизации на последних стадиях остывания остаточного расплава.

Факт нарушения *R*-центрировки, зафиксированный в двух исследованных минералах группы эвдиалита, указывает на то, что, возможно, реальная структура и в некоторых других эвдиалитах не ромбоэдрическая, а тригональная с примитивной решеткой. А причиной понижения симметрии в них является в первую очередь упорядочение относительно тяжелых элементов, в то время как вклад в понижение симметрии более легких внутрикаркасных атомов несущественен.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

Литература / References

- Андреанов В. И. AREN-85 — система кристаллографических программ РЕНТГЕН на ЭВМ NORD, CM-4 и EC // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 1. С. 228–232.
- Andrianov V. I. AREN-85 — system of crystallographical programs RENTGEN for EVM NORD, SM-4 and EC. Crystallography Reports, 1987, V. 32, No. 1, pp. 228–232. (in Russian)
- Гольшев В. М., Симонов В. И., Белов Н. В. Кристаллическая структура эвдиалита // Кристаллография. 1972. Т. 17. № 6. С. 1119–1123.
- Golishev V. M., Simonov V. I., Belov N. V. Crystal structure of eudialyte. Crystallography Reports, 1972, V. 17, No. 6, pp. 1119–1123. (in Russian)
- Расцветова Р. К., Аксенов С. М., Чуканов Н. В. Кристаллическая структура Mn-аналога раслакита — нового представителя группы эвдиалита // Доклады АН. 2010. Т. 431. № 2. С. 201–206.
- Rastsvetaeva R. K., Aksenov S. M., Chukanov N. V. Crystal structure of raslakite analogue — a new representative of eudialyte group. Doklady Earth Sciences, 2010, V. 431, No. 2, pp. 201–206. (in Russian)
- Расцветова Р. К., Розенберг К. А., Чуканов Н. В., Аксенов С. М. Кристаллическая структура илюхинита — нового минерала группы эвдиалита // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 1. С. 69–74.
- Rastsvetaeva R. K., Rozenberg K. A., Chukanov N. V., Aksenov S. M. Crystal structure of ilyukhinite, a new mineral of the eudialyte group. Crystallography Reports, 2017, V. 62, No. 1, pp. 60–65. DOI: 10.1134/S1063774517010199. (in Russian)
- Расцветова Р. К., Чуканов Н. В., Аксенов С. М. Минералы группы эвдиалита: кристаллохимия, свойства, генезис. Нижний Новгород: Изд-во НГУ. 2012. 230 с.
- Rastsvetaeva R. K., Chukanov N. V., Aksenov S. M. Eudialyte-Group Minerals: Crystal Chemistry, Properties, and Genesis. Editorial House of the Nizhny Novgorod State Univ., Nizhny Novgorod, 2012, 230 pp. (in Russian)
- Расцветова Р. К., Чуканов Н. В. Кристаллическая структура первого представителя группы эвдиалита с примитивной ячейкой // Кристаллография. 2021. Т. 66. № 6. С. 884–893. DOI: 10.31857/S0023476121060308.
- Rastsvetaeva R. K., Chukanov N. V. Crystal structure of the first representative of eudialyte group with primitive cell. Kristallografiya, 2021, V. 66, No. 6, pp. 884–893. DOI: 10.31857/S0023476121060308. (in Russian)
- Chukanov N. V., Rastsvetaeva R. K., Kruszewski L., Aksenov S. M., Rusakov V. S., Britvin S. N., Vozchikova S. A. Siudaite, $\text{Na}_8(\text{Mn}^{2+}_2\text{Na})\text{Ca}_6\text{Fe}^{3+}_3\text{Zr}_3\text{NbSi}_{25}\text{O}_{74}(\text{OH})_2\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, a new eudialyte-group mineral from the Khibiny alkaline massif, Kola Peninsula // Physics and Chemistry of Minerals. 2018. V. 45. No. 8. pp. 745–758. DOI: 10.1007/s00269-018-0959-9.
- Chukanov N. V., Aksenov S. M., Pekov I. V., Belakovskiy D. I., Vozchikova S. A., Britvin S. N. Sergevanite, $\text{Na}_{15}(\text{Ca}_3\text{Mn}_3)(\text{Na}_2\text{Fe})\text{Zr}_3\text{Si}_{26}\text{O}_{72}(\text{OH})_3\cdot \text{H}_2\text{O}$, a new eudialyte-group mineral from the Lovozero alkaline massif, Kola Peninsula // Canadian Mineralogist. 2020. V. 58. pp. 421–436. DOI: 10.3749/canmin.2000006.
- Chukanov N. V., Aksenov S. M., Kazheva O. N., Pekov I. V., Varlamov D. A., Vigasina M. F., Belakovskiy D. I., Vozchikova S. A., Britvin S. N. Selsurtite, $(\text{H}_3\text{O})_{12}\text{Na}_3(\text{Ca}_3\text{Mn}_3)(\text{Na}_2\text{Fe})\text{Zr}_3\text{Si}_{24}\text{O}_{69}(\text{OH})_3(\text{OH})\text{Cl}\cdot \text{H}_2\text{O}$, a new eudialyte-group mineral from the Lovozero alkaline massif, Kola Peninsula // Mineralogical Magazine. 2023. V. 87, pp. 241–251. DOI: 10.1180/mgm.2022.136.
- Chukanov N. V., Vigasina M. F., Rastsvetaeva R. K., Aksenov S. M., Mikhailova J. A., Pekov I. V. The evidence of hydrated proton in eudialyte-group minerals based on Raman spectroscopy data // J. Raman Spectrosc. 2022. V. 53. pp. 1188–1203. DOI: 10.1002/jrs.6343.
- Giuseppetti G., Mazzi F., Tadini C. The crystal structure of eudialyte. Tshermaks Mineral. Petrogr. Mitt. 1971. V. 16, pp. 105–127.
- Gritsenko Y. D., Chukanov N. V., Aksenov S. M., Pekov I. V., Varlamov D. A., Pautov L. A., Vozchikova S. A., Ksenofontov D. A., Britvin S. N. Odikhinchaitite, $\text{Na}_9\text{Sr}_3[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Na}]\text{Ca}_6\text{Mn}_3\text{Zr}_3\text{NbSi}(\text{Si}_{24}\text{O}_{72})\text{O}(\text{OH})_3(\text{CO}_3)\cdot \text{H}_2\text{O}$, a new eudialyte-group mineral from the Odikhincha intrusion, Taimyr Peninsula, Russia // Minerals. 2020. V. 10. Paper 1062. DOI: 10.3390/min10121062.
- Johnsen, O.; Grice, J. D.; Gault, R. A. The crystal chemistry of the eudialyte group. Canad. Mineral, 1999, V. 37(4), pp. 865–891.
- Kovalskaya T. N., Ermolaeva V. N., Chukanov N. V. et al. Synthesis of Fe-deficient eudialyte analogues: Relationships between the composition of the reaction system and crystal-chemical features of the products // Mineralogical Magazine. 2023. V. 87, pp. 233–240. <https://doi.org/10.1180/mgm.2023.1>.
- Rastsvetaeva R. K., Chukanov N. V. New data on the isomorphism in eudialyte-group minerals. 2. Crystal-chemical mechanisms of blocky isomorphism at the key sites (a review) // Minerals 2020, 10(8), 720. P. 87–102. doi.org/10.3390/min10080720.
- Rastsvetaeva R. K., Chukanov N. V., Pekov I. V., Schäfer Ch., Van K. V. New data on the isomorphism in eudialyte-group minerals. 1. Crystal chemistry of eudialyte-group members with Na incorporated into the framework as a marker of hyperagpaitic conditions // Minerals. 2020. V. 10(7), 587. 16 pp. DOI: 10.3390/min10070587.
- Rastsvetaeva R. K. New Data on the Structure of Eudialyte-Group Mineral Sergevanite. Ordered and Disordered Structures of Minerals with Complex Composition. Crystallography Reports, 2022, V. 67, No. 7, pp. 1105–1113. DOI: 10.1134/S1063774522070471.
- Sjöqvist A. S. L. The Tale of Greenlandite: Commemorating the Two-Hundredth Anniversary of Eudialyte (1819–2019). Minerals, 2019, V. 9(8), pp. 497–510, DOI: 10.3390/min9080497.



Из архива профессора Д. П. Григорьева: к 250-летию Горного музея

Ю. Л. Войтеховский

Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена, Санкт-Петербург

Российское минералогическое общество, Санкт-Петербург

vojtekhovskij@herzen.spb.ru

Статья продолжает цикл по истории геологии и посвящена естественно-научному музею Санкт-Петербургского горного университета, точнее его минеральному собранию. Из писем, найденных автором в архиве профессора Д. П. Григорьева, хранящемся в Российском минералогическом обществе, можно узнать интересные факты об обстоятельствах приобретения тех или иных коллекций и экспонатов и о людях, достойных остаться в истории минералогии. Одновременно выясняются широкие связи Д. П. Григорьева с производственными и академическими организациями, его активная деятельность по созданию и распространению учения об онтогении минералов, ставшего в итоге разделом университетского курса минералогии. Письма сопровождаются фотографиями из того же архива. Цель статьи — максимально полное освещение истории отечественной минералогии, в том числе роли организаций и отдельных лиц, воссоздание деталей их биографий. Некоторые проблемы, обсуждаемые в письмах, актуальны до сего дня. Внимание читателя должны привлечь упоминаемые в одном контексте имена государственных деятелей — князя Г. Орбелиани, премьер-министра Индии Дж. Неру, императора Эфиопии Х. Селассие, минералогов А. Е. Ферсмана, Г. Н. Вертушкова, Ю. С. Кобышева, названия уральских исторических месторождений Гумешевка и Ватиха, предприятия «Русские самоцветы». Статья приурочена к 250-летию Горного музея.

Ключевые слова: Д. П. Григорьев, Санкт-Петербургский горный университет, Горный музей, личные архивы, история минералогии.

From Professor D. P. Grigoriev's archive. The 250th anniversary of the Mining Museum

Yu. L. Voytekhovsky

A. I. Herzen Russian State Pedagogical University, Saint Petersburg

Russian Mineralogical Society, Saint Petersburg

The article continues the series on the history of geology and is devoted to the Natural Science Museum of the St. Petersburg Mining University, namely its mineral collection. From the letters found by the author in the archive of Professor D. P. Grigoriev's archive, kept in the Russian Mineralogical Society we can learn, interesting information about the circumstances of the acquisition of certain collections and exhibits, and about people worthy to remain in the history of mineralogy. At the same time, wide connections of D. P. Grigoriev with industrial and academic organisations and his active work on the creation and dissemination of the doctrine of mineral ontogeny, which eventually became a section of the university course of mineralogy, were revealed. The letters were accompanied by photographs from the same archive. The aim of the article was to cover the history of Russian mineralogy as fully as possible, including the role of organisations and individuals, and to reconstruct details of their biographies. Some of the problems discussed in the letters are still relevant today. The reader's attention should be attracted by the names of statesmen Prince G. Orbeliani, Prime Minister of India J. Nehru, Emperor of Ethiopia H. Selassie, mineralogists A. E. Fersman, G. N. Vertushkov, Yu. S. Kobyshev, name of the Ural historical deposits Gumeshevka and Vatikha, enterprise «Russian precious stones» mentioned in one context. The article is timed to coincide with the 250th anniversary of the Mining Museum.

Keywords: D. P. Grigoriev, St. Petersburg Mining University, Mining Museum, personal archives, history of mineralogy.

Введение

Статья продолжает цикл по истории геологии и посвящена 250-летию музея Санкт-Петербургского горного университета (далее — Горный музей). История университета хорошо известна. «Горный институт основан всего на 7 лет позже Фрейбергской горной академии, первой не только высшей горной, но вообще высшей технической школы, и, таким образом, является одним из древнейших в мире рассадников технического образования» (В память..., 1923, с. 655). А музей фактически создан при нем тем же указом Екатерины II от 21 октября (1 ноября н. ст.) 1773 г.:

«Вступаемые же впредь от рудопромышленников уступленные ими, также и остающиеся от содержания учеников деньги употреблять на заведение для учащихся горного, металлического и минерального кабинетов» (Об учреждении..., 1830, с. 841; В память..., 1923, с. 660). История Горного музея за первые 150 лет подробно описана в юбилейном выпуске «Горного журнала» (В память..., 1923, с. 698–704). Экспозиции музея всегда были вплетены в преподавание, а лекции пополнялись стараниями геологов в местах активной горнопромышленной деятельности, преподавателей, выпускников, попечителей и богатых по-

Для цитирования: Войтеховский Ю. Л. Из архива профессора Д. П. Григорьева: к 250-летию Горного музея // Вестник геонаук. 2023. 8(344). С. 31–39. DOI: 10.19110/geov.2023.8.4

For citation: Voytekhovsky Yu. L. From Professor D. P. Grigoriev's archive. To the 250th anniversary of the Mining Museum. Vestnik of Geosciences, 2023, 8(344), pp. 31–39, doi: 10.19110/geov.2023.8.4

читателей¹ (Григорьев, 1938, 1943, 1972, 1973). Об этом — публикуемые далее письма из архива Д. П. Григорьева, студента, а затем профессора Горного института, курировавшего воссоздание минералогических экспозиций после войны, автора раздела «Онтогенез минералов». Правописание в письмах сохранено, исправлены лишь опечатки, для удобства добавлены ссылки на упоминаемые и подразумеваемые статьи и книги.

Письма Т. М. Авалиани

От Т. М. Авалиани (ученица Д. П. Григорьева, на момент написания писем — сотрудница Тбилисского госуниверситета) в архиве найдено 12 датированных писем (на листах А4, крупным понятным почерком, синими чернилами, иногда с одной стороны листа), охватывающих период от 22.X.56 до 21.X.68. В правом верхнем углу первой страницы всегда есть пометки Д. П. Григорьева о получении и чаще всего отправке ответа. Даты близки или совпадают, что подчеркивает активность переписки. Темы, как правило, профессиональные: минералогические новости, запрос о правилах вступления во Всесоюзное минералогическое общество и благодарности за рекомендацию, а также за присылки статей и лекции в Тбилиси, приглашения на геологические объекты Грузии, приветы профессору И. И. Шафрановскому... Первое публикуемое письмо к Горному музею вроде бы отношения не имеет. Но оно показывает, что Д. П. Григорьев был отзывчив к просьбам учеников. За оказанную услугу Т. М. Авалиани подарит музею коллекцию минералов.

26.XI.57

2.XII.57

Глубокоуважаемый Дмитрий Павлович! <...> Вы пишете, что приглашения не получали и поэтому не приехали к нам. Неужели Вы сомневаетесь, что мы все всегда рады Вас видеть? Завидую Вашему путешествию. Мне, к сожалению, пришлось ограничиться значительно меньшим. Поехать на Урал вместе с Вами остается по-прежнему только мечтой. <...> Мой муж занимается сейчас биографией грузинского геолога Григория Цулукидзе, который учился в Институте корпуса горных инженеров (*название заведения с 1834 по 1866 г. — Ю. В.*), и просил спросить Вас, сохранились ли архивы института (и если сохранились, то где), а также какую литературу можете порекомендовать об институте этого периода (50–60-е годы прошлого столетия). Извините, что беспокою Вас своими вопросами. С сердечным приветом (подпись)².

¹ Укажем лишь некоторые дары и покупки: «руды шведские» от Густава III (1778), минеральное собрание Лаксмана (1787) — 8471 экз., минералы иностранных месторождений Форстера (1802) — 1139 экз., топазы, бериллы и прочие сибирские драгоценные минералы Германа (1804) — около 500 экз.

² В нижнем поле — пометки Д. П. Григорьева: «1. Юбилейные тома. 2. История Горного института». 3. Юбилейный Горный журнал. Центральный архив (Сенат). У нас часть». Вероятно, под № 3 — журнал (В память..., 1923), где указано, что князь Георгий (не Григорий!) Цулукидзе выпущен в 1856 г. в чине подпоручика (это хуже, чем поручик, но лучше, чем прапорщик) (с. 752, № 607).

17.X.58

4.XII.58, 6.XII.58

Многоуважаемый Дмитрий Павлович! Вы, наверное, уже забыли о моем существовании, но в этом виновата, конечно, только я сама. Прочла недавно Вашу статью о поездке в Испанию и работу о наличии спайности у кварца (Григорьев, 1958а, 1958б). Признаться, завидую Вам, Вы видели столько интересных мест и минералов. Впрочем, привезенные Вами минералы надеюсь все-таки увидеть. Статья о кварце привела меня в восторг, т. к. на наших я часто наблюдала спайность, но не осмеливалась назвать спайностью. У меня есть кристалл, который полностью схож с Вашим примером. У нас сейчас с большой помпой проводится 1500-летний юбилей Тбилиси, вернее, 1500 лет со дня перенесения столицы из Мцхета в Тбилиси. Посылаю Вам в память о нашем городе юбилейный значок и грузинскую классическую поэзию в переводах Н. Заболоцкого, думаю, она Вам понравится. Желаю Вам всего наилучшего. Уважающая Вас (подпись).

27.II.60

16.III.60

Дорогой Дмитрий Павлович! <...> Я очень сожалею, что Вы так мало были тут. Ваш доклад произвел на нашу молодежь большое впечатление, многие «заболели» кварцем и Ваши работы по этому вопросу, боюсь, зачитают у меня, а меня сделали главным консультантом. <...> Некоторые предъявляют мне претензии — почему был только один доклад (рис. 1). <...> Дмитрий Павлович, я еще раз убедилась в силе живого слова. После Вашего отъезда заново перечла Ваши работы и по-новому стала смотреть на минералы. Очень жаль, что не могу быть Вашей аспиранткой. <...> С сердечным приветом, Ваша (подпись).

3.VIII.62

7.VIII.62, 7.VIII.62

Дорогой Дмитрий Павлович! Получила Вашу книгу (Григорьев, 1961), большое спасибо, но почему без



Рис. 1. На обороте фото: лекция в Ташкенте по онтогенезу минералов, IV.1963. Здесь и далее — фото из архива Д. П. Григорьева. (Скорее всего, лекция в Тбилиси выглядела так же, тогда писали мелом на доске. — Ю. В.)

Fig. 1. On the back of the photo: lecture on ontogeny of minerals in Tashkent, IV.1963. Here and below — photo from of D. P. Grigoriev's archive. (The lecture in Tbilisi most likely looked the same, they wrote with chalk on the blackboard at that time. — Yu. V.)



надписи! Когда в доме три геолога, это опасно, меня спас только мой адрес, книга моя! Главное, конечно, всегда приятно иметь Ваш автограф! Меня здесь не было, возила студентов на практику, приехала на три дня и завтра еду на медное месторождение, минералогии и петрографии которого должна изучить наша кафедра³. Медь там в виде халькопирита, разведка ведется буровыми скважинами, очень сложная обстановка. Вся наша кафедра там. <...> Котэ сегодня летит в Москву с таким же удовольствием, как это делаете Вы (т. е. без удовольствия. — Ю. В.). Надеемся в 1963 г. увидеть Вас у нас. <...> Еще раз спасибо за внимание, книгу беру с собой. С приветом, Ваша (подпись).

К одному из писем (не ранее 1957 г., точнее установить не удастся) приложен необычный текст с карандашной пометкой Д. П. Григорьева: «Получено от Т. М. Авалиани». Это перевод с грузинского отрывка из статьи (В. Шадури. «Петербург» Григола Орбелиани // Мнатоби (Светоч). 1957. № 6. С. 175–176).

Описывая достопримечательности Петербурга, Орбелиани отдельно рассматривал Мраморный, Таврический, Зимний, Аничков дворцы, Эрмитаж и Горный кадетский корпус.

Из дневника писателя Григория Орбелиани⁴. Петербург, август 1832 г.

Горный кадетский корпус

На берегу Невы, между 21-й и 22-й линиями Васильевского острова, расположен Горный кадетский корпус, занимающий 6400 квадратных саженей. Он прекрасно сооружен и особенно величественен издали. Корпус учрежден в 1773 г. Екатериной II, которая назвала его Горным училищем, а император Александр I премного приукрасил и назвал Горным кадетским корпусом (9 янв. 1804 г. — Ю. В.)⁵. Он предназначен исключительно для воспитания сирот, отцы которых служили по горной части; число таковых учеников — 110

за государственный счет, а остальные — пансионеры, которые платят 700 руб. в год. Кроме того, есть полупансионеры, которые платят 350 руб. в год и посещают корпус только во время учения.

Обучение происходит двояко: сирот обучают горным наукам, а пансионеров — наукам, необходимым для гражданской и военной службы. Здесь имеются очень хорошая библиотека и музей, где есть различные модели, применяемые в горном деле в шахтах. В музее этом собраны также разные монеты и медали Русского и других государств и другие достойные обозрения предметы. Корпусу принадлежат также физический кабинет, химическая лаборатория и весьма обширный кабинет минералов, в котором собрано 50000 и более разных весьма драгоценных камней. Особой похвалы достойны предметы: 1) малахит весом 96 пудов, подобного которому нет в мире — весьма бесценен; камень сей найден во времена Екатерины II в Гумешевских рудниках, принадлежащих Турчанинову, 2) изумрудные четки из 22 крупных кристаллов, 3) три крупных кристалла гишпанской самородной серы, 4) отдельные кристаллы слюды, которая есть природно образованная шестигранная пирамида, найдена около Чебаркульского озера, 5) спаянные многочисленные кристаллы фиолетового цвета (фиолетового плавленого), каждый из которых имеет 48 плоскостей — граней, а некоторые — еще более, 6) кто не удивится, узрев пальмовое дерево, содержащее в себе человеческие кости⁶.

Весьма приятно видеть образцово изготовленные учениками рудники, в которых представлены: 1) внутреннее строение Земли, 2) различные рудные места, сокрытые от глаз, 3) различные горные работы, применяемые в зависимости от расположения местности, 4) ввиду того, что иногда рудные работы уходят весьма глубоко под землю, здесь представлены различные способы крепления, применяемые в рудниках. Для содержания корпуса из казначейства выдается ежегодно 135924 руб.

17.VI.64

24.VI.64, 25.VI.64

Уважаемый Дмитрий Павлович! Получила от разных лиц несколько писем, но во всех них заметна Ваша «направляющая рука», а потому пишу Вам о всех затронутых в этих письмах вопросах. Директор музея Горного института В. Д. Коломенский⁷ просит выслать

⁶ Автору этих строк, бывшему экскурсоводом по Горному музею после обучения у Д. П. Григорьева на «факультете общественных профессий», этот экспонат неизвестен; он более уместен в Кунсткамере.

⁷ В. Д. Коломенский родился в г. Пласт на Урале, выпускник Горного института, директор Горного музея (1960–1997), автор публикаций о его истории и отдельных минералах. В один из вечеров 1980 г., после проведенной мной экскурсии он пригласил меня в кабинет, снял сигнализацию с сейфа, распахнул его и... Так я увидел и подержал в руках сразу все: огромный травяно-зеленый берилл, золотые и платиновые самородки да кое-что «по мелочам». А потом он провел меня по музею, даже на антресоли к метеоритам, рассказал об истории приобретения хрустального кувшина (у бабушки), полированной нефритовой глыбы с дарственной надписью царственной особе (у сантехника) и других экспонатов. Ему мы обязаны уникальной коллекцией фото Горного музея из архива Д. П. Григорьева (рис. 2–7).

³ Кафедра минералогии и петрографии Тбилисского госуниверситета, долгие годы руководимая А. А. Твалчрелидзе (1881–1957), о его тяжелом состоянии общается в письме 22.X.56, о кончине — 6.X.57.

⁴ Григол Зурабович (Григорий Дмитриевич) Орбелиани (1804–1883) — член Государственного совета, генерал-адъютант, генерал-губернатор Тифлиса, потомок грузинских царей, яркая фигура грузинской культуры XIX в., в патриотической и романтической поэзии оплакивал монархию Багратиони. Текст написан в год заговора грузинской аристократии, в том числе рода Орбелиани, мечтавшей вернуть Багратиони на трон. Кружки заговорщиков были в Тифлисе, Москве и Петербурге. Возможно, Г. Орбелиани был там по этому поводу. Заговор закончился изменой, покаянием и... почти общим прощением взамен верной службы царю.

⁵ Все не так просто. В Указе Екатерины II читаем: «План об учреждении при Берг-Коллегии Горного училища. Сие училище именовать Горным кадетским корпусом для того, что учащееся в оном юношество единственно к службе Горного корпуса готовиться будет» (Об учреждении..., 1830, с. 841). Вероятно, здесь «Горное училище» — не имя собственное, а «Горный кадетский корпус» — имя собственное. Полная история переименований весьма интересна, в действующем уставе занимает три страницы и доступна на сайте Горного университета.



Рис. 2. Зал горной техники, почтовая карточка, конец XIX века

Fig. 2. Hall of Mining Engineering, post card, late 19th century



Рис. 4. Колонный зал (с Лениным), 1937 г.

Fig. 4. Hall of Columns (with Lenin), 1937

несколько ящиков (*подчеркнуто в письме*. — Ю. В.) с образцами минералов Лухумского месторождения. Сделать это я никак не могу, т. к. в то время, когда я бываю на месторождении со студентами (июле месяце), доступ туда довольно затруднителен. Последний населенный пункт с. Урави находится в 24 км от месторождения, причем последние 9 км надо пробираться пешком, дорога из-за снежных завалов открывается только в августе. Мы обыкновенно бываем на месторождении один день. Образцы можно добыть только в забое после отпала, т. к. из выданной на поверхность руды отобрать что-нибудь путное уже невозможно. Я, конечно, постараюсь набрать сколько смогу, но большого количества образцов обещать не могу. <...>

Из Всесоюзного минералогического общества уведомена, что меня избрали с Вашего благословения (!) членом Комиссии по музеям. Благодарю Вас за внимание и жду указаний, ведь что-нибудь надо будет делать? <...> Поступило несколько экземпляров программы-приглашения для участия во втором сборнике по онтогении минералов. Я их раздала. Что касается моего личного участия, то хочу посоветоваться с Вами. Я хотела бы написать о кальцитовых натечных образованиях наших пещер. Наши спелеологи собрали до-



Рис. 3. В. И. Михеев (1912–1956), студент, затем профессор Горного института около уникального кристалла берилла (найден А. К. Болдыревым и В. И. Михеевым на месторождении «Тигерецкие белки», Алтай), будет разрушен упавшей при бомбежке балкой в 1941 г., фото 1932 г.

Fig. 3. V. I. Mikheev (1912–1956), student, then professor at the Mining Institute, near a unique crystal of beryl (found by A. K. Boldyrev and V. I. Mikheev at «Tigeretskiye belki» deposit, Altai), it will be destroyed by a fallen girder from the bombing in 1941, photo 1932

вольно большую коллекцию. Как Вы считаете, будет ли это подходяще для данного сборника? <...> Васико заканчивает экзамены в аспирантуре и собирается в поле. Тему ему дали по медно-свинцово-цинковому оруденению одной небольшой и неизученной интрузии на Малом Кавказе. Котэ собирается опять в свои пещеры, т. е. все мы разбредаемся в разные стороны. <...> С приветом, Ваша (подпись).

Интерес к современному минералообразованию, в частности в карстовых пещерах, проявляли многие видные минералоги, в том числе Д. П. Григорьев⁸. Его ученикам хорошо известна одна из его любимых тем о минералогических отвесах и уровнях (Григорьев, 1948, 1949а, 1949б, 1953, 1955, 1965, 1969). Теоретический интерес Т. М. Авалиани к этой теме удачно поддерживался статьями учителя и увлечением супруга-спелеолога Константина Васильевича (Котэ). Активное членство в Комиссии по музеям выразилось в пополнении коллекции Горного музея. Из следующего письма узнаем, как туда были доставлены друзья реальгара и аурпигмента невероятной красоты.

2.I.65

8.I.65, 15.I.65

Дорогой Дмитрий Павлович, еще раз поздравляю Вас с Новым годом и желаю доброго здоровья и счастья! <...> Могу Вам сообщить, что обещанные мною образцы я уже упаковала, заготовила даже накладную, но послать в 1964 г. не успела, т. к. мой помощник сдавал зачеты, но числа 4–5-го января он отправит багаж малой скоростью. Я постараюсь отобрать по возмож-

⁸ Сегодня в этом направлении наиболее активно работает группа ильменских минералогов во главе с С. С. Потаповым, результаты докладываются и публикуются в рамках ежегодной конференции «Минералогия техногенеза», исторически наследующей идеи А. Е. Ферсмана.



Рис. 5. Вид с 22-й линии во время блокады. Сейчас вместо колоннады — 5-этажный учебный корпус

Fig. 5. View from Line 22 during the blockade. Now instead of a colonnade, there is a 5-storey educational building



Рис. 6. Колонный зал во время блокады

Fig. 6. The Hall of Columns during the blockade

ности хорошие образцы, но расстаться с самыми хорошими я, конечно, не могла, и Вы за это не осудите⁹. Кроме лухумских образцов, т. е. реальгара и аурипигмента, я положила и другие, с ними есть этикетки. <...> С приветом, Ваша (подпись).

Из дальнейших писем виден устойчивый интерес автора к минералогии пещер при методической поддержке Д. П. Григорьева (письмо от 1.II.65) и эстетический флер, который был ему так близок.

21.X.68

29.X.68, 31.X.68

Дорогой Дмитрий Павлович, давно должна была написать, но имея 32 часа в неделю, совершенно заматалась, ни на что не хватает времени. В сентябре получила от Вас методические указания, за что очень Вам благодарна. <...> Вчера Вы меня перенесли в Ленинград, с большим удовольствием прочла Вашу статью «Малахит в Эрмитаже» в журнале «Природа» (Григорьев, 1968). Мечтаю приехать в Ленинград, но это пока невозможно. Каковы Ваши планы, не собираетесь в наши края? Надеюсь увидеть Вас у нас, если будете в Тбилиси. Привет от Константина Васильевича и Васику. С приветом, (подпись).

На этом переписка обрывается.

Письма А. Ю. Жукелиса

Следующий адресат — человек совсем другой, трудной судьбы¹⁰, но тоже влюбленный в минералы. Всего

⁹ Справедливая точка зрения: самые лучшие минералогические образцы должны оставаться по месту рождения в региональных музеях.

¹⁰ Краткие сведения найдены нами в интернете: Жукелис Альфонс Юрьевич (1899–?), родился в Литве, арестован 1.XI.36, приговорен 8.IV.37 к 8 годам исправительно-трудовых лагерей по ст. 58-10 (антисоветская агитация и пропаганда) и 58-11 (организационная контрреволюционная деятельность), потом работал директором Научной мастерской минералогических коллекций в Уральском областном бюро краеведения, г. Свердловск.



Рис. 7. Колонный зал, почти современный вид (без Ленина), 1980-е. Сегодня центральные тумбы с уникальными крупными образцами убраны

Fig. 7. Hall of Columns, almost contemporary view (without Lenin), 1980s. Today, the centre bollards with unique large specimens have been removed

4 письма (отпечатаны на машинке через один интервал на пожелтевших листах А4), но проникнутые болью за дело.

9 августа 1958 г.

29.VIII.58

Уважаемый Дмитрий Павлович, все образцы минералов, которые отобрала доцент К. М. Малкова (рис. 8), включены в счет, который послан музею Горного института. Что касается одной друзы пирита, которая очень понравилась т. Малковой, то должен сообщить, что эта друза пока не предназначена к реализации. 60 лет в минералогической мастерской существует традиция, согласно которой отдельные уникальные образцы минералов, попадавшие в процессе заготовок минсырья, резервировались в мастерской и не пуска-

лись в реализацию. Такие образцы были как бы «витриной производства», характеризующей в некоторой степени «марку» предприятия. И в данный момент производством зарезервированы отдельные штуфы минералов, представляющие определенный интерес: большой окатанный кристалл аквамарина, друзы пирита, кальцита, горного хрусталя, штуф золотосодержащего пирита с прекрасным раковистым изломом и др. К сожалению, существующей на предприятии традиции я нарушить не могу, т. к. вопрос о резервировании штуфов за производством решаю не я один, а еще мой заместитель т. Ершов и старший мастер т. Беляева. Эти товарищи пока не желают расставаться с упомянутой в Вашем письме друзой пирита, и я ничего поделать не могу, т. к. из-за болезни от решения многих вопросов производства отошел и их решают без меня тт. Ершов и Беляева.

По прошествии некоторого времени зарезервированные штуфы минералов будут пущены в реализацию между такими претендентами: Уральский геологический музей, Горный музей ЛГИ, Музей земледелия МГУ. При этом, конечно, будет учтена Ваша заявка на друзу пирита¹¹. Когда будут в дальнейшем попадаться интересные образцы минералов, то мы будем извещать об этом Горный музей ЛГИ. Кстати, должен отметить, что интересные образцы теперь попадают крайне редко, т. к. на всех классических месторождениях верхние зоны выработаны, а в глубине идут сплошные плотные или зернистые руды, не представляющие музейного интереса¹². Желаю Вам здоровья и успехов в работе, дружески жму Вашу руку, (подпись) А. Ю. Жукелис.

29 декабря 1959 г.

3.1.60

Добрый день, Дмитрий Павлович! Приношу свое глубокое извинение по поводу своего глубокого молчания. <...> И я, и т. Ершов, замещающий меня, очень рады, что набранная нами специально для Вас коллекция минералов понравилась Вам и Вашим коллегам. Мы вложили много любви в эту коллекцию в знак нашего уважения к Вам, основанного на нашем принципе: «если ты друг минералов, то значит и наш друг».

Здесь я раскрою маленький секрет: точно такие же коллекции (по форме) нами были изготовлены для премьеры Индии Джавахрала Неру, когда он в 1955 г. приезжал в Свердловск, и для императора Эфиопии Хайле Селассие I, когда он в этом году был в Свердловске. Но по содержанию коллекции разные. Для Джавахрала Неру и Хайле Селассие мы, по требованию одного высшего лица, сопровождавшего этих высоких особ, изготовили коллекции из одних только уральских минералов, и они вышли много беднее. В коллекцию для Вас мы включили по своему усмотрению и вкусу все

¹¹ Значит, в конкурсе все же победил Горный музей. Кто бывал в нем, должен помнить эти друзы крупных кристаллов пирита, именно «с прекрасным раковистым изломом», в витрине у стены в зале Западной Сибири, прямо перед уникальной глыбой малахита.

¹² Типичный взгляд любителя сверкающих гранями кристаллов и друз. Между тем хорошо помню, как во время лекции перед теми же витринами Д. П. Григорьев называл нам «любить все минералы, даже вот этот каолинит и вон тот боксит, скользкие и марки после дождя».



Рис. 8. На обороте фото: К. М. Малкова и Д. П. Григорьев во время экскурсии студентов ЛГИ у обелиска «Европа – Азия» на Московском тракте, Урал, 1959

Fig. 8. On the back of the photo: K. M. Malkova and D. P. Grigoriev during a student excursion of the Leningrad Mining Institute at the obelisk «Europe–Asia» on the Moskovsky Tract, the Ural, 1959

то, что в нее положено, и потому она вышла лучше и красивее. Там мы были ограничены географическими и другими рамками, а здесь у нас была беспредельная возможность для «художественной самодеятельности».

Пусть эти славненькие камешки-самоцветы, в которые вложено так много труда рабочего люда многих континентов и стран, своею красой и цветом пленяют взоры Ваших близких и друзей и демонстрируют им результаты сочетания сложной деятельности природы и тяжелого труда человека, извлекающего эти камешки из глубоких земных недр и обработавшего их своими умелыми руками! В этой коллекции заключены не только блестящие камешки, но и труд десятков и сотен далеких и неведомых нам арабов, индийцев, цейлонцев, бирманцев, персов, испанцев, венгров, немцев, итальянцев (флорентийских мастеров), русских и др. Я мысленно преклоняюсь перед ними и выражаю им свою скрытую благодарность за их честный благородный труд¹³. <...>

У нас с камнями, к сожалению, затишье. <...> Со Слюдянки нам доставлена голова кристалла мороксита¹⁴ величиной с дом, ну если не с дом, то с бочку, а ес-

¹³ Судьба этой, скорее всего уникальной по набору самоцветов коллекции неизвестна, даже неясно, была ли она подарена лично Д. П. Григорьеву или через него — Горному музею. В тексте ощутим романтический возвышенный стиль, характерный для речей и текстов А. Е. Ферсмана. Это влияние обнаружится далее.

¹⁴ Мороксит (морохит) — крупный кристалл апатита зеленовато-голубого цвета, бочонковидного облика, гексагонально-дипирамидально-призматического габитуса, назван по притупленным ребрам призмы (греч. «морос» — тупой), коллекционный, реже поделочный минерал, найден в 1798 г. близ г. Арендал, Норвегия, в России — по берегам р. Слюдянки, Прибайкалье. Имеется в коллекции Горного музея. Тот ли, что описан выше, — неизвестно.



ли не с бочку, то уж во всяком случае с голову ребенка. Эта поломанная голова удивляет многих геологов, кому приходится ее видеть. Пока держим ее у себя и никуда не отпускаем, таково веление начальства. Может, летом или весной от Вашего института кто-нибудь будет в Свердловске, так пусть посмотрит на эту дивную головку, к сожалению, без призмы — обломана под корень. Каких-нибудь «уродов»¹⁵ нам пока еще не попало и поэтому выслать Вам ничего не можем. <...> Итак, пожелаю Вам еще раз всего хорошего. По-дружески жму Ваши руки (подпись).

11 февраля 1961 г.

18.II.61, 18.II.61

Уважаемый Дмитрий Павлович! Благодарю за новогоднюю весточку — открытку с видами Ленинграда. <...> Если Вы будете в Свердловске, то прошу Вас заглянуть ко мне по адресу: Уралмаш, Ильича, № 8, кв. 15. Я сейчас постоянно в цехе не бываю, т. к. ушел на пенсию. Правда, я по-прежнему руковожу цехом, но уже без той ответственности и без той трепки нервов, без которой ныне невозможна работа на производстве. Положение цеха становится все хуже и хуже. Уже пошел второй год, как цех передали в ведение горно-промышленного предприятия «Русские самоцветы». <...> Очень плохо стало с автомашиной, дают ее с большими перебоями, а в последнее время и с деньгами, т. к. «Русские самоцветы» сели на финансовую мель из-за знаменитой аметистовой копи «Ватиха». Аметисты совсем не стали попадаться, а расходы-то идут, зарплату рабочим платить надо. Ну вот предприятие и посело, счет арестован, денег на расходы нет, коллекторов командировать за минсырьем нельзя, минсырье не пополняется, и цех испытывает большие трудности. <...> Да, и еще одна напасть навалилась на цех. <...> И это еще не все. <...> В общем, за все 65 лет существования минералогической мастерской еще никогда не было такого стечения таких плохих обстоятельств. Вопреки законам развития, почему-то стало чем дальше — тем хуже работать цеху. <...> Раньше, в довоенные годы, у нас часто под боком бывал Александр Евгеньевич (Ферсман. — Ю. В.), и он в трудные минуты всегда выручал цех, не считая для себя обременительным замолвить словечко за цех в высших областных сферах. Теперь у нас такого шефа в Свердловске нет и заступиться за цех некому. <...> И, как нарочно, эти тяжелые времена для цеха настали тогда, когда у нас появился хороший коллектор-заготовитель минералов, некто Кобяшев Юра¹⁶, недавний ученик средней школы, любитель минералов и страстный коллекционер. Он много смог бы находить на рудниках интересных образцов минералов, если бы мог часто выезжать на заготовки минсырья. Но из-за финансовых трудностей

он сидит в городе, никуда не ездит и никаких минералов не собирает... Ну, извините, что я так много занял Вашего внимания разговорами о цехе. Но сами понимаете: у кого что болит, тот о том и говорит... <...> С приветом (подпись).

28 декабря 1961 г.

Дорогой Дмитрий Павлович! Ваши 5 поздравительных строчек обрадовали меня больше, чем 5 иных длинных писем. Последний год я оказался в какой-то изоляции от внешнего мира <...> хотя связи с минералогическим цехом и коллективом его не терял. <...> Был занят приведением в некоторый порядок своей личной коллекции минералов и горных пород, которую собирал более 30 лет. Когда произвел «инвентаризацию», то оказалось почти 2000 образцов. <...> Намечаю подарить ее Литовской республике (я сам по национальности литовец), если в Вильнюсе не имеется хорошей геолого-минералогической коллекции или музея. Моя коллекция, собственно, уже представляет из себя небольшой геологический музей. Летом думаю съездить в Вильнюс, узнать обстановку и побеседовать с руководителями республики и научных учреждений Литвы.

Занятый этими личными делами, я был «позабыт и позаброшен» друзьями по минералам. Вот почему Ваши 5 строчек оказались для меня такими радостными. У работников минералогической мастерской (теперь цеха) был девиз: «Мы друзья минералов, следовательно, все другие друзья минералов — наши друзья!» Естественно, мне было приятно получить весточку от одного из друзей минералов... Немного о деле. На основе Вашего письма я написал проект письма в обком партии от имени проф. Вертушкова и руководителей Горно-геологического института Уральского филиала АН СССР и направил т. Вертушкову¹⁷ для просмотра и дальнейшего продвижения. А проф. Вертушков просто переговорил по телефону с директором горно-промышленного предприятия «Русские самоцветы» т. А. Н. Савиновым, получил от последнего заверения, что все дело обойдется и без вмешательства ученых... <...> Минсырье находится в трех местах: во дворе фабрики «Пластмасс», там оно безнадзорно и растаскивается для «нивелировки» площади двора, во дворе по ул. М. Горького, № 39, где повернуться негде, наконец, по ул. Автономных Республик, где небольшой участок двора завален камнями «до неба». Прибывающее минсырье девать абсолютно некуда, его сваливают в кучу около забора. <...> Мне, привыкшему, чтобы каждый минерал, каждая горная порода была на своем месте, отгороженная от других, просто тяжело и больно смотреть на эту свалку минералов и пород, на этот «первозданный хаос», в котором сам черт ногу себе ломает¹⁸. <...>

Единственное предприятие такого рода на весь социалистический мир, а вот не найдется в СССР такого человека, который понял бы, насколько полезной была бы деятельность цеха, если бы ему помог-

¹⁵ Д. П. Григорьев очень любил минералогических «уродов». По сути, его онтогенез минералов — это методология детективного расследования их биографий.

¹⁶ Возможно, это первое профессиональное признание уральца Ю. С. Кобяшева (1935–2009), в будущем известного российского минералога и коллекционера, подлинного «горщика» без университетского образования, первооткрывателя (с А. П. Хомяковым) кольских минералов умбита и параумбита. В честь него благодарными коллегами назван яркий голубовато-зеленый кобашевит из Вишневых гор на Ю. Урале (Ерохин, Шорин, 2018).

¹⁷ Насыщенная переписка профессора Г. Н. Вертушкова (1909–1994) с профессором Д. П. Григорьевым на тему онтогенеза минералов готовится к публикации.

¹⁸ Жаль, что дело ничем не закончилось, но нам важно уже то, что Д. П. Григорьев, как ранее А. Е. Ферсман, «не счит для себя обременительным» принять участие, написав письмо.

ли наладить хранение и заготовку минсырья, а затем и снабжение вузов всех стран народной демократии качественными коллекциями¹⁹. Вместо этого лепят эти никчемные «горки»²⁰, художественные произведения сомнительной ценности, и считают, что делают полезное дело. А от горок этих никому никакой пользы, т. к. они через короткий промежуток времени разваливаются — камни скреплены ржаной мукой на столярном клее. Вот она как выглядит — фирма «советского Крантца»²¹...

Мне по состоянию здоровья противопоказано болеть за что-либо и расстраивать свою нервную систему. А вот поневоле приходится болеть за цех, причем абсолютно без всякой пользы для дела. Цеху удалось заполучить для работ в качестве коллектора-заготовителя одного страстного любителя минералов, окончившего десятилетку, некоего Юру Кобяшева. Парень очень старательный и интересующийся. И вот когда т. Савинов узнал об этих качествах Кобяшева, то он его «запряг» в работу по заготовке поделочных камней для завода № 10, т. е. для отдела заготовки минсырья «Русских самоцветов», а не для минералогического цеха. Осень он проездил на Кольский п-ов за хибинитом, а теперь поехал на Кавказ за другими поделочными камнями не для цеха²²... <...> При первой возможности прошу передать мой глубокий поклон Вере Георгиевне²³ (рис. 9).

¹⁹ До 1866 г. при Горном музее был магазин, в котором можно было купить минералогическую коллекцию. «Минералогический магазин по уставу 1866 г. закрывается. Прекращается торговля коллекциями. Вместо нее вводится бесплатное снабжение школ Империи коллекциями минералов, горных пород и окаменелостей» (В память..., 1923, с. 701). «В дореволюционный период Горный музей особенно проявил себя снабжением школ разного типа и учреждений бесплатными коллекциями минералов, горных пород и окаменелостей. Всего было составлено около 500 коллекций, причем некоторые содержали более 1000 экземпляров» (там же, с. 703). По силам ли Горному музею такая благородная задача сегодня?

²⁰ Талантливо сделанные горки и картины из самоцветов прославили А. К. Денисова-Уральского (1864–1926), выставлялись на российских и международных выставках в Екатеринбурге, Москве, Санкт-Петербурге, Париже, Копенгагене...

²¹ Не в бровь, а в глаз... В минералогических коллекциях всех старых российских университетов есть образцы минералов, горных пород и петрографические шлифы с этикетками «Dr. F. Krantz. Rheinisches Mineralien-Kontor. Bonn». Некогда на Кольском п-ове, после маршрута у вечернего костра, один пожилой геолог рассказал мне, совсем молодому, историю. «И вот собрал нас А. В. Сидоренко перед отъездом в Москву на должность министра и говорит: ну, давайте ваши наказы, выполняю! А мы ему: прикажите сделать хорошие молотки, чтоб о камень не ломались! Так ведь сдержал слово, обеспечил геологические партии и институты, сносу им нет, с тех пор таких не делают...» А вот «советского Крантца» не нашлось...

²² Это добавляет детали в биографию Ю. С. Кобяшева (Ерохин, Шорин, 2018). А поездки на Кольский п-ов в итоге оказались плодотворными для него лично и минералогии в целом.

²³ Авторы многих писем просят Д. П. Григорьева передать привет Вере Георгиевне Кузнецовой — зав. отделом минералогии Горного музея, ее фото нашлось в архиве.



Рис. 9. На обороте фото: В. Г. Кузнецова, получено 10.X.1963

Fig. 9. On the back of the photo: V. G. Kuznetsova, received 10.X.1963

В будущем году, возможно, удастся навестить ее — ленинградскую «хозяйку Медной горы». <...> В заключение пожелаю Вам доброго здоровья и успехов в работе. Поздравляю с наступившим уже Новым годом и желаю творческих успехов в этом новом году. С приветом (подпись).

Заключение

Минералогический отдел Горного музея числится в ряду богатейших собраний мира. Каждая монографическая коллекция, каждый уникальный экспонат кем-то составлены, найдены, куплены или подарены музею, за каждым — исторический фон, обстоятельства, имена... Восполнение истории документально удостоверенными фактами — важная задача. Роль личных архивов в этом деле трудно переоценить. Архив Д. П. Григорьева — неиссякаемый источник информации. Выше приведены фрагменты писем всего от двух корреспондентов, а цепочка историй, так или иначе касающихся Горного музея, протянулась почти на два века. Иногда кажется, что в пересказе событий можно пренебречь некоторыми событиями или именами. Но нет, история лишь тогда подлинна, когда плотна, почти непрерывна. Только это страшает от домыслов и фальсификаций.

В первом уставе Горного училища от 28 июня 1774 г. (В память..., 1923, с. 662–667) есть такой параграф: «Минералогический класс. Учитель сего класса обязан преподавать студентам о общих и частных правилах минералогических и о внешних признаках минералов; изъяснять физические примечания о происхождении разного рода ископаемых тел, присоединяя к тому географическое и историческое познание минералов, в рассуждении расположения оных в горах и рождения их. И для того к чтению сих уроков избирает способное, или по системе его расположенное сочинение, или какого-нибудь новейшего и яснейшего писателя книгу. А для лучшего и легчайшего понятия учащихся вводит некогда в построенные при том доме разных родов горные работы и там показывает им



положение рудных жил и слоев с их залбантами, изъясняя притом все то практически, что в классе из писателей о горных делах им прочтено было. Сверх сего должностию ж его всегда будет собранный и впредь собираемый при горном училище из Российских и иностранных минералов и ископаемых тел Кабинет иметь во всегдашнем порядке, так как и те рудные штуфы, которые впредь от горных работ при всякой случившейся перемене сюда присланы и в Коллегии сохранены будут, в его ж смотрении остаются» (там же, с. 665). Профессор Д. П. Григорьев не был директором Горного музея, но был его куратором и, как заведующий кафедрой минералогии, педантично следовал уставу, зорко следя за сохранностью и развитием минерального собрания, максимально эффективно используя его в преподавании своей дисциплины, поскольку, как все мы помним, «минералы — не на бумаге, а в природе». Его архив доставит нам еще немало приятных исторических находок.

Автор благодарит к. г.-м. н. А. Я. Пшеничкина (Томский политехнический университет) за щедрый подарок — юбилейный «Горный журнал» (1923), давно ставший библиографической редкостью, и рецензентов за весьма полезные советы.

Литература / References

- В память 150-летнего юбилея Горного института в Петрограде // Горный журнал. 1923. № 11. С. 651–764.
In memory of the 150th anniversary of the Mining Institute in Petrograd. Mining J., 1923, No. 11, pp. 651–764. (in Russian)
- Григорьев Д. П. Коллекция искусственных минералов Горного музея // Зап. ВМО. 1938. № 3. С. 544–548.
Grigoriev D. P. Collection of artificial minerals of the Mining museum. Proc. All-Rus. Miner. Soc., 1938, No. 3, pp. 544–548. (in Russian)
- Григорьев Д. П. Горный музей // Успехи геолого-географических наук в СССР за 25 лет. М.; Л.: Изд. АН СССР, 1943. С. 174–177.
Grigoriev D. P. Mining museum. In: Successes of geological and geographical sciences in the USSR over 25 years. Moscow, Leningrad: Acad. Sci. USSR, 1943, pp. 174–177. (in Russian)
- Григорьев Д. П. Минералогические отвесы и уровни // Природа. 1948. № 3. С. 47–49.
Grigoriev D. P. Mineralogical plumbings and levels. Nature, 1948, No. 3, pp. 47–49. (in Russian)
- Григорьев Д. П. Применение сталактитов в качестве минералогических отвесов // Природа. 1949а. № 2. С. 51–52.
Grigoriev D. P. Application of stalactites as mineralogical plumbings. Nature, 1949a, No. 2, pp. 51–52. (in Russian)
- Григорьев Д. П. Определение начала роста натечных образований малахита // Природа. 1949б. № 3. С. 59–60.
Grigoriev D. P. Determining the onset of growth of malachite abscesses. Nature, 1949b, No. 3, pp. 59–60. (in Russian)
- Григорьев Д. П. О генезисе метакolloидных, колломорфных агрегатов минералов // Зап. ВМО. 1953. № 1. С. 7–22.
Grigoriev D. P. On the genesis of metacolloidal, colloid-morphic aggregates of minerals. Proc. All-Rus. Miner. Soc., 1953, No. 1, pp. 7–22. (in Russian)
- Григорьев Д. П. Сталактиты с растворенными концами // Природа. 1955. № 1. С. 114–115.
Grigoriev D. P. Stalactites with dissolved ends. Nature, 1955, No. 1, pp. 114–115. (in Russian)
- Григорьев Д. П. О проявлении спайности кварца в природе // Зап. ВМО. 1958а. № 4. С. 418–422.
Grigoriev D. P. On manifestation of quartz cleavage in nature. Proc. All-Rus. Miner. Soc., 1958a, No. 4, pp. 418–422. (in Russian)
- Григорьев Д. П. Отчет о поездке в Испанию на Учредительный съезд Международной минералогической ассоциации // Зап. ВМО. 1958б. № 4. С. 518–525.
Grigoriev D. P. Report on the trip to Spain to the Founding Congress of the International Mineralogical Association. Proc. All-Rus. Miner. Soc., 1958b, No. 4, pp. 518–525. (in Russian)
- Григорьев Д. П. Онтогенез минералов. Львов: Изд. Львов. ун-та, 1961. 284 с.
Grigoriev D. P. Ontogeny of minerals. Lvov: University Press, 1961, 284 p. (in Russian)
- Григорьев Д. П. О программе занятий по минералогии пещер // Пещеры. 1965. № 5(6). С. 189–190.
Grigoriev D. P. About the programme of cave mineralogy classes. Caves, No. 5(6). Perm: University Press, 1965, pp. 189–190. (in Russian)
- Григорьев Д. П. Малахит в Эрмитаже // Природа. 1968. № 9. С. 77–81.
Grigoriev D. P. Malachite at the Hermitage. Nature, 1968, No. 9, pp. 77–81. (in Russian)
- Григорьев Д. П. Секция спелеологии в Ленинградском горном институте // Пещеры. 1969. № 7(8). С. 108.
Grigoriev D. P. Speleology Section at the Leningrad Mining Institute. Caves, No. 7(8). Perm: University Press, 1969, p. 108. (in Russian)
- Григорьев Д. П. Роль вузовских музеев в учебном процессе // Проблемы совершенствования высшего горного образования. Л.: Изд. ЛГУ, 1972. С. 58–64.
Grigoriev D. P. The role of university museums in the educational process. Problems of improving higher mining education. Leningrad: University Press, 1972, pp. 58–64. (in Russian)
- Григорьев Д. П. К 200-летию Минерального собрания Горного музея // Зап. ВМО. 1973. № 5. С. 548–562.
Grigoriev D. P. To the 200th anniversary of the Mineral Collection of the Mining Museum. Proc. All-Rus. Miner. Soc., 1973, No. 5, pp. 548–562. (in Russian)
- Ерохин Ю. В., Шорин А. Г. Ю. С. Кобышев и кобышевит // Изв. УГТУ. 2018. № 3(51). С. 165–175.
Erokhin Yu. V., Shorin A. G. Yu. S. Kobyshev and kobyashevite. Proc. USMU, 2018, No. 3(51), pp. 165–175. (in Russian)
- Об учреждении Горного училища при Берг-Коллегии // Полное собрание законов Российской империи с 1649 г. Т. 19. 1770–1774. СПб.: Тип. 2-го отд. собств. Е. И. В. канц., 1830. С. 837–843.
On the establishment of the Mining School at the Berg Collegium. Complete Collection of Laws of the Russian Empire since 1649, V. 19, 1770–1774. Saint Petersburg: Typ. of the 2nd Dpt of Her Imperial Majesty's Own Chancellery, 1830, pp. 837–843. (in Russian)

Поступила в редакцию / Received 07.08.2023

Академику А.М. Асхабову – 75 Academician A. M. Askhabov is 75

17 августа исполняется 75 лет главному редактору нашего журнала Асхабову Асхабу Магомедовичу — академику Российской академии наук, доктору геолого-минералогических наук, главному научному сотруднику Института геологии ФИЦ «Коми научный центр УрО РАН», профессору, известному специалисту в области минералогической кристаллографии и кристаллогенезиса.

А. М. Асхабовым установлены фундаментальные закономерности процессов кристаллообразования, морфологии и кинетики роста кристаллов, взаимодействия кристалла и среды, внесен значительный вклад в познание природного минералообразования, в расшифровку генезиса кристаллов минералов (кварца, алмаза, берилла и др.). Среди выдающихся достижений А. М. Асхабова — создание новой кватаронной концепции конденсации минерального вещества, имеющей фундаментальное значение для решения ключевых проблем реального кристаллообразования, интерпретации морфологических и структурных особенностей наноструктур и наноиндивидов, понимания свойств и особенностей протоминерального мира, развития перспективных направлений нанотехнологии.

Поздравляем Асхаба Магомедовича с юбилеем, желаем здоровья, благополучия, дальнейших творческих свершений!

Пока готовился этот номер, Асхаб Магомедович стал почетным профессором Дагестанского госуниверситета. Церемония присвоения звания прошла в Махачкале в рамках ученого совета ДГУ. Академик А. М. Асхабов окончил Дагестанский государственный университет по специальности «физика», но связал свою жизнь и научную карьеру с Коми научным центром.



Фото dgu.ru



On August 17, the Chief Editor of our journal, Askhabov Askhab Magomedovich, Academician of the Russian Academy of Sciences, Doctor of Geological and Mineralogical Sciences, Chief Researcher at the Institute of geology of FRC «Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences», Professor, well-known specialist in the field of Mineralogical Crystallography and Crystallogenesis turned 75.

A. M. Askhabov established fundamental laws of the processes of crystal formation, the morphology and kinetics of crystal growth, the interaction of the crystal and the environment, made a significant contribution to the knowledge of natural mineral formation, to deciphering the genesis of mineral crystals (quartz, diamond, beryl, etc.). Among the outstanding achievements of A. M. Askhabov — creation of a quataronic concept of condensation of mineral matter, which is fundamentally important for solving key problems of real crystal formation, interpreting morphological and structural features of nanostructures and nanoindividuals, understanding the properties and features of the protomineral world, and developing promising areas of nanotechnology.

We congratulate Askhab Magomedovich on his jubilee, we wish him health, prosperity, and further creative achievements.

While this issue was being prepared, Askhab Magomedovich became the Honorary Professor at the Dagestan State University. The title conferment ceremony took place in Makhachkala within the framework of the DSU Academic Council. Academician A. M. Askhabov graduated from Dagestan State University with a degree in Physics, but dedicated his life and scientific career to the Komi Scientific Center.

Редакторы издательства:

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

Компьютерная верстка:

Р. А. Шуктомов

Свид. о рег. средства массовой информации ПИ № ФС77-75435 от 19.04.2019, выданное Роскомнадзором. Отпечатано: 29.09.2023. Формат бумаги 60 × 84 1/8. Печать RISO. Усл. п. л. 5. Тираж 140. Заказ 1208. 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. Перетягина, Р. Шайбекова, С. Исаенко, Н. Уляшевой, Ю. Голубевой.