



Vestnik of Geosciences **Вестник геонаук**

Сентябрь
September
2023,
№ 9 (345)

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. Андреева, 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. Пушаровский, 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, Владивосток, 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. Voytekhevsky, Apatity, Russia
A. D. Gvishiani, Moscow, Russia
V. A. Zhemchugova, Moscow, Russia
A. V. Zhuravlev, Syktyvkar, Russia
V. A. Kashirtcev, Novosibirsk, Russia
M. Komac, Ljubljana, Slovenia
S. V. Krivovichev, St. Petersburg, Russia
S. K. Kuznetsov, Syktyvkar, Russia
M. Martins, Ouro Preto, Brazil
T. P. Mayorova, Syktyvkar, Russia
P. Männik, Tallinn, Estonia
A. I. Nikolaev, Apatity, Russia
B. V. Osovetsky, Perm, Russia
Yu. F. Patrakov, Kemerovo, Russia
I. V. Pekov, Moscow, Russia
D. V. Ponomarev, Syktyvkar, Russia
V. N. Puchkov, Yekaterinburg, Russia
D. Yu. Pushcharovsky, Moscow, Russia
A. M. Pystin, Syktyvkar, Russia
Sh. Sun, Mianyang, China
C. M. Soja, Hamilton, NY, USA
O. V. Udoratina, Syktyvkar, Russia
M. A. Fedonkin, Moscow, Russia
A. G. Shelomentsev, Vladivostok, 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 (2022) — 0.324



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 (2022) — 0.324

geo.komisc.ru/vestnik

Содержание

Content

Научные статьи

Scientific articles

Ископаемые кости миоцен-голоценовых верблюдов
Евразии (Россия): минералого-геохимические свойства
и экологические реконструкции
*В. И. Силаев, В. В. Титов, А. С. Тесаков, В. Н. Филиппов,
Е. В. Васильев, И. В. Смолева, С. Н. Шанина, Д. В. Киселева,
А. Ф. Хазов, Б. А. Макеев, Н. Г. Солошенко, Т. Г. Окунева* 3

Особенности фрамбоидальных пиритов
Михеевского медно-порфирового месторождения
(Южный Урал)
Л. В. Леонова, О. Б. Азовскова, Е. И. Сорока33

Природа сфероидального золота Среднекыввожской
россыпи на Среднем Тимане
*М. Ю. Сокерин, Ю. В. Глухов, Р. И. Шайбеков,
Б. А. Макеев, С. О. Зорина*40

Сравнительная характеристика диаплектовых
и расплавных силикатных стёкол Карской астроблемы
А. А. Zubov, Т. Г. Шумилова, С. И. Isaenko48

Геохимия органического вещества природных битумов
в разрезе р. Кожвы (Тимано-Печорская провинция)
О. В. Валяева, Н. Н. Рябинкина56

Fossil bones of the Miocene-Holocene camels of Eurasia
(Russia): mineralogical and geochemical properties and
ecological reconstructions
*V. I. Silaev, V. V. Titov, A. S. Tesakov, V. N. Filippov,
E. V. Vasiliev, I. V. Smoleva, D. V. Kiseleva, A. F. Khazov,
B. A. Makeev, T. G. Okuneva, N. G. Soloshenko*..... 3

The peculiarities of the framboidal pyrites
of the Mikheev porphyry copper deposit
(Southern Ural)
L. V. Leonova, O. B. Azovskova, E. I. Soroka.....33

The nature of spheroidal gold of the Middle Kyvvozh placer
in the Middle Timan
*M. Yu. Sokerin, Yu. V. Glukhov, R. I. Shaibekov,
B. A. Makeev, S. O. Zorina*40

Comparative characteristics of diaplectic
and melt silicate glasses of the Kara astrobleme
A. A. Zubov, T. G. Shumilova, S. I. Isaenko48

Geochemistry of organic matter of natural bitumen
in the section of the Kozhva river (Timan-Pechora province)
O. V. Valyaeva, N. N. Ryabinkina56

Хроника, события, факты. История науки

Chronicle, events, facts. History of Science

IX Всероссийское совещание «Юрская система России:
проблемы стратиграфии и палеогеографии»
(9—15 сентября 2023 г.)63

The 9th All-Russian conference «Jurassic system of Russia:
problems of stratigraphy and paleogeography»
(September 9—15, 2023).....63

Правила
оформления
статей



Vestnik
article
Formatting

**Ископаемые кости миоцен-голоценовых верблюдов Евразии (Россия): минералого-геохимические свойства и экологические реконструкции****В. И. Силаев¹, В. В. Титов^{2,3}, А. С. Тесаков⁴, В. Н. Филиппов¹, Е. В. Васильев⁵, И. В. Смолева¹, С. Н. Шанина¹, Д. В. Киселева⁶, А. Ф. Хазов¹, Б. А. Макеев¹, Н. Г. Солошенко⁶, Т. Г. Окунева⁶**¹ Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, silaev@geo.komisc.ru² Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону³ Научный спелеопалеонтологический комплекс «Пещера Таврида» Крымского федерального университета им. В. И. Вернадского, Симферополь, vtitov@yandex.ru⁴ Геологический институт РАН, Москва, tesak@ginras.ru⁵ Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, simphy12@mail.ru⁶ Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург, Podarenko@mail.ru

С использованием широкого комплекса минералого-геохимических и изотопно-геохимических методов исследована уникальная серия проб костных остатков ископаемых верблюдов, отобранных из местонахождений на территории Евразии от Северо-Западного Причерноморья до Западного Забайкалья и Монголии, датированных в хронологическом диапазоне от позднего миоцена (6 млн л.) до XIV века н. э. Полученные результаты указывают на минералого-геохимические свойства ископаемых костей как на весьма эффективный способ эколого-климатических реконструкций и расшифровки истории эволюции млекопитающих.

Ключевые слова: ископаемые верблюды, Евразия, минералого-геохимические свойства костей, экологические реконструкции.

Fossil bones of the Miocene-Holocene camels of Eurasia (Russia): mineralogical and geochemical properties and ecological reconstructions**V. I. Silaev¹, V. V. Titov^{2,3}, A. S. Tesakov⁴, V. N. Filippov¹, E. V. Vasiliev⁵, I. V. Smoleva¹, D. V. Kiseleva⁶, A. F. Khazov¹, B. A. Makeev¹, T. G. Okuneva⁶, N. G. Soloshenko⁶**¹ Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar² Southern Scientific Center RAS, Rostov-on-Don³ Scientific speleo-paleontological complex «Tavrida Cave» of the Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol⁴ Geological Institute, RAS, Moscow⁵ St. Petersburg Mining University, St. Petersburg⁶ Institute of Geology and Geochemistry, UB RAS, Ekaterinburg

Using a wide complex of mineralogical-geochemical and isotope-geochemical methods we studied, a unique series of samples of fossil camels' bone remains taken from Eurasian localities from the northwestern Black Sea region to western Transbaikalia and Mongolia, dated in the chronological range from the Late Miocene (6 Ma) until the 14th century AD. The obtained results indicated the mineralogical and geochemical properties of fossil bones as very effective way of ecological and climatic reconstructions and interpretation of the evolutionary history of mammals.

Keywords: fossil camels, Eurasia, mineralogical and geochemical properties of bones, ecological reconstructions.

Введение

Современные верблюды являются обитателями крайне аридных условий. Благодаря этому при палеорекострукциях наличие какого-либо таксона мозоленогих в ископаемых фаунах Евразии некоторые исследователи используют в качестве показателя крайне засушливых ландшафтов. Верблюды также являются важными индикаторами палеогеографических событий на территории Евразии — межконтинентальных фау-

Посвящается Международному году верблюдовых (2024)

нистических обменов, аридизации ландшафтов в среднем и позднем плейстоцене.

Проникновение представителей сем. Camelidae на территорию Евразии произошло в позднем миоцене (мессиний/понт; MN 13) около 6—5.5 млн л. н., когда в результате первого заметного похолодания в преддверии плейстоцена произошло падение уровня Мирового океана. После проникновения через Беренгийский мост верблюды, отнесённые к роду

Для цитирования: Силаев В. И., Титов В. В., Тесаков А. С., Филиппов В. Н., Васильев Е. В., Смолева И. В., Шанина С. Н., Киселева Д. В., Хазов А. Ф., Макеев Б. А., Солошенко Н. Г., Окунева Т. Г. Ископаемые кости миоцен-голоценовых верблюдов Евразии (Россия): минералого-геохимические свойства и экологические реконструкции // Вестник геонаук. 2023. 9(345). С. 3—32. DOI: 10.19110/geov.2023.9.1

For citation: Silaev V. I., Titov V. V., Tesakov A. S., Filippov V. N., Vasiliev E. V., Smoleva I. V., Kiseleva D. V., Khazov A. F., Makeev B. A., Okuneva T. G., Soloshenko N. G. Fossil bones of the Miocene-Holocene camels of Eurasia (Russia): mineralogical and geochemical properties and ecological reconstructions High-pressure metamorphism in the Kharbey metamorphic complex (Polar Urals). Vestnik of Geosciences, 2023, 9(345), pp. 3—32, doi: 10.19110/geov.2023.9.1

Paracamelus, широко распространились по всей территории Старого Света: их костные остатки в составе гиппарионовых фаун известны от Средней Азии до Испании (Алексеева, 1974; Аубекерова, 1974; Made, Morales, 1999; Martini, Geraads, 2018; Titov, Logvinenko, 2006; Titov, 2008a; Liu et al., 2023). На данный момент описано два таксона позднемiocеновых верблюдов: *P. aguirrei* Morales, 1984 и *P. giui* Liu, Hou, Zhang, 2023.

В плиоцене верблюды рода *Paracamelus* активно адаптировались к особенностям существования на различных территориях Евразии и Африки, дав начало целому ряду видов. В частности, в Северном и Южном Причерноморье, Приазовье был обычным *P. alexjevi* Havesson, 1950 (Хавесон, 1954; Свистун, 1971). Известны также *P. praebactrianus* Orlov, 1927, *P. longipes* (Aubekerova, 1974), обнаруженные в разных частях Средней Азии, и *P. sp.* в Северной Африке (Orlov, 1929, 1930; Хавесон, 1954; Алексеева, 1974; Likius et al., 2003). На территории Индии из формации Пинжор верхнего сивалика описан «*Camelus*» *sivalensis* Falconer & Cautley, 1836, который, скорее всего, тоже является представителем рода *Paracamelus*.

В начале плейстоцена (гелазий, MNQ 17–18) на территории Причерноморья были достаточно обычными *P. alutensis* Stefanescu, 1895, являвшиеся измелчавшими потомками *P. alexjevi*. Из раннего плейстоцена Таджикистана описан *P. trofimovi* Sharapov, 1986. При этом достаточно широко в пределах Евразии на протяжении раннего плейстоцена от территории Китая до Северного Причерноморья был распространён *P. gigas* Schlosser, 1903.

Начало среднего плейстоцена на территории Северной Евразии характеризовалось значительными ландшафтными и растительными перестройками. В это время широкое распространение получают степные пространства, пришедшие на смену саванноподобных лесостепных ландшафтов. Предполагается, что в это время здесь повсеместно вымирают представители р. *Paracamelus*, и только в конце среднего плейстоцена в Азии и Восточной Европе становятся обычными верблюды рода *Camelus*. Самым известным представителем этого рода в Евразии является *C. knoblochi* Nehring, 1901, ареал распространения которого простирался от Северо-Восточного Китая и Забайкалья до Азовского моря (Titov, 2008b; Liu et al., 2023), а время существования охватывало период от конца среднего до начала позднего плейстоцена (MIS 9–5).

В период последнего оледенения верблюд Кноблеха в Северной Евразии сменился на двугорбого верблюда *C. ferus* Przewalski, 1878 (= *C. bactrianus* L., 1758). Западная граница распространения диких двугорбых верблюдов *C. ferus* в позднем плейстоцене, по имеющимся на данный момент данным, располагалась в Поволжье (Титов, Головачёв, 2020). В более западные районы на территорию Восточной Европы верблюды попали уже в одомашненном виде *C. bactrianus* с караванами из Средней Азии начиная с V–III вв. до н.э. (Титов, 2009; Титов, 2011). Не исключено, что проживание современных верблюдов в областях с аридным климатом является результатом их вытеснения из более комфортных по климату и кормовой базе областей более многочисленными и конкурентоспособными видами копытных (Титов, 2008). Считается, что ископаемые евразийские верблюды обитали не столько в ус-

ловиях засушливых ландшафтов — полупустынь и пустынь, сколько в условиях саванн, степей и лесостепей (Titov, Logvinenko, 2006).

Несколько иначе проходила эволюция мозолоногих в Передней Азии и Африке. Уже в конце плиоцена — начале плейстоцена в Африке, судя по всему, появляются представители рода *Camelus*, базальным видом которого является *C. grattardi* Geraads, 2014 (Geraads, 2014; Geraads et al., 2021). После проникновения в Азию потомки этого вида, вероятно, и дали начало линии, ведущей к появлению двугорбых верблюдов *C. ferus/bactrianus* (Rowan et al., 2019; Geraads et al., 2021). В конце раннего и начале среднего плейстоцена на территории Северной Африки обитал *C. thomasi* Pomel, 1893, который, скорее всего, тоже не является прямым предком одногорбого верблюда *C. dromedarius* L., 1758. На протяжении плейстоцена в Африкано-Аравийском регионе шла активная эволюция мозолоногих. В частности, в отложениях плейстоцена Сирии обнаружены остатки до пяти разных представителей верблюдов (Martini et al., 2015). Есть мнение, что эволюционные ветви одногорбых и двугорбых верблюдов р. *Camelus*, которые дожили до наших дней, разошлись в эволюционном плане в промежутке между 1 и 2 млн лет назад (Geraads et al., 2020).

Несмотря на активное использование метода реконструкции условий существования древних животных по содержанию стабильных изотопов в их костях и зубах, для верблюдов Евразии этого не было сделано до сих пор. Есть лишь серия работ, в которых в той или иной степени рассматриваются вопросы реконструкции диеты североамериканских и южноамериканских Camelidae с использованием изотопно-геохимических данных (MacFadden and Cerling, 1996; MacFadden and Shockey, 1997; Connin et al., 1998; Feranec and MacFadden, 2000; Feranec, 2003; Kohn et al., 2005; Ruez, 2005; Feranec and MacFadden, 2006; Hoppe and Koch, 2006; Vetter, 2007; Higgins and MacFadden, 2009; Nunez et al., 2010; Domingo et al., 2012; Kohn and McKay, 2012; Pérez-Crespo et al., 2012; Kita et al., 2014; Trayler et al., 2015). В частности, было показано, что для наиболее распространённых трёх родов плейстоценовых американских верблюдовых *Camelops*, *Hemiauchenia* и *Palaeolama* было характерно питание побегами деревьев и кустарников (browser) или смешанное питание (mixed feeders) (Yann et al., 2016). Имеются также результаты изотопных исследований, полученные по эмали зубов современных одногорбых верблюдов и некоторых плиоплейстоценовых верблюдов *Camelus* Африки (Harris et al., 2010).

Основная проблема современной палеонтологии ископаемых верблюдов Евразии состоит в практически полном отсутствии исследований их костных остатков минералого-геохимическими методами, уже хорошо зарекомендовавшими себя в приложении к разнообразной фауне млекопитающих, существовавшей в весьма широком хронологическом диапазоне (Силаев и др., 2016; Silaev et al., 2017; Силаев и др., 2019, 2021, 2022, 2023). Объектами наших исследований послужили костные фрагменты верблюдов, отобранные в 13 местонахождениях от Северо-Западного Причерноморья до Западного Забайкалья и Монголии и в хронологическом диапазоне от позднего миоцена (6 млн л.) до XIV века н. э. (рис. 1).



Рис. 1. Места находок костных остатков верблюдов, использованных в данном исследовании:

1 — Синявская, 2 — Одесские катакомбы, 3 — Острая Сопка, 4 — Санган Далай-Нур, 5 — Ливенцовка, 6 — Морская, 7 — Весёло-Вознесенка, 8 — Куруксай, 9 — Таврида, 10 — Порумбрей, 11 — Чикой, 12 — Нижнее Поволжье, Чёрный Яр, 13 — Волна-1, 14 — Танаис, 15 — Азак

Fig. 1. Localities of camels' bone remains used in this study:

1 — Sinyavskaya, 2 — Odessa catacombs, 3 — Ostraya Sopka, 4 — Sangan Dalai-Nur, 5 — Liventsovka, 6 — Morskaya, 7 — Veselo-Voznesenka, 8 — Kuruksay, 9 — Taurida, 10 — Porumbrey, 11 — Chikoy, 12 — Lower Volga, Cherniy Yar, 13 — Volna-1, 14 — Tanais, 15 — Azak

Топохронологически эту коллекцию можно подразделить на две серии: 1) топологическую — восточноевропейскую (местонахождения 1, 2, 5, 6, 7, 9, 10, 12, 13—15), среднеазиатско-западносибирскую (3, 8) и монголо-восточносибирскую (4, 11); 2) хронологическую — миоцен-плиоценовую (местонахождения 1, 10, 13), плейстоценовую (2, 4, 5, 7—9, 11, 12) и голоценовую (3—5, 6). Таким образом, исследуемая коллекция ископаемых костей охватывает большую часть евразийского пространства и практически все время существования на нем верблюдов, включая при этом несколько периодов значительных трансформаций экосистем и животных сообществ Евразии — в конце миоцена (6—5.5 млн л. н.), в конце раннего плейстоцена (0.7—0.8 млн л. н.) и позднего плейстоцена (71—11 тыс. л. н.).

Объекты и методы исследований

Непосредственными объектами исследований послужили фрагменты (21 экз.) трубчатых костей конечностей, нижних челюстей, ребер (табл. 1), варьирующих по окраске от бурых и буроватых (более древние) до светло-серых и бесцветных (рис. 2—4). Размеры фрагментов, представленные для анализа, имели несколько разные размеры, возрастающие в направлении от наиболее древних к наиболее молодым костям (мм):

Таблица 1. Реестр исследованных костей ископаемых евразийских верблюдов

Table 1. Register of studied bones of fossil Eurasian camels

Обр. Sample	Таксон Taxon	Часть скелета Skeleton part	Возраст Age	Местонахождение Location
Врб-1	<i>Paracamelus</i> cf. <i>aguirrei</i>	метаподия metapodium	поздний миоцен (понт) (5.5 млн л.) Late Miocene (Pontian) (5.5 Ma)	Ростовская обл., ст. Синявская Rostov region, st. Sinyavskaya
Врб-2	<i>Paracamelus</i> <i>praebactrianus</i>	фаланга II phalanx II	плиоцен (3.5 млн лет) Pliocene (3.5 Ma)	Острая Сопка, р. Иртыш Ostraya Sopka, Irtysh riv.
Врб-3	<i>Paracamelus</i> <i>alexejevi</i>	диафиз большеберцовой кости tibial diaphysis	плиоцен (3.5 млн лет) Pliocene (3.5 Ma)	Одесские катакомбы (карстовые воронки) Odessa catacombs (sinkholes)
Врб-4	<i>Paracamelus</i> sp.	метаподия metapodium	плиоцен (3.5 млн лет) Pliocene (3.5 Ma)	Западная Монголия, Санган Далай-Нур Western Mongolia, Sangan Dalai-Nur
3.1	<i>Paracamelus</i> cf. <i>praebactrianus</i>	передняя метаподия anterior metapodium	плиоцен (3.5 млн лет) Pliocene (3.5 Ma)	Острая Сопка, р. Иртыш Ostraya Sopka, Irtysh riv.
Тит-1	<i>Paracamelus</i> <i>alutensis</i>	большая берцовая кость tibia	палеоплейстоцен (гелазий) (2.5—2.2 млн лет) Paleopleistocene (Gelasian) (2.5—2.2 Ma)	Ростовская обл., Неклиновский р-н, с. Весёло-Вознесенка Rostov region, Neklinovsky district, village of Veselo-Voznesenka
Тит-2	<i>Paracamelus</i> <i>alutensis</i>	нижняя челюсть lower jaw	»	Ростовская обл., Неклиновский р-н, ст. Морская Rostov region, Neklinovsky district, st. Morskaya
Тит-3	<i>Paracamelus</i> <i>alutensis</i>	нижняя челюсть lower jaw	»	Ростовская обл., Мясниковский р-н, Ливенцовка Rostov region, Myasnikovsky district, Liventsovka
Врб-6	<i>Paracamelus</i> cf. <i>gigas</i>	передняя метаподия anterior metapodium	»	Ростовская обл., Мясниковский р-н, Ливенцовка Rostov region, Myasnikovsky district, Liventsovka
Врб-7	<i>Paracamelus</i> <i>alutensis</i>	нижняя челюсть lower jaw	»	Ростовская обл., Мясниковский р-н, Ливенцовка Rostov region, Myasnikovsky district, Liventsovka

Окончание таблицы 1 / End of Table 1

Обр. Sample	Таксон Taxon	Часть скелета Skeleton part	Возраст Age	Местонахождение Location
Врб-5	<i>Paracamelus trofimovi</i>	задняя метаподия posterior metapodium	»	Таджикистан, Куруксай Tajikistan, Kuruksay
Тавр-1	<i>Paracamelus gigas</i>	задняя метаподия posterior metapodium	ранний плейстоцен (калабрийский ярус) (1.8–1.5 млн л) Early Pleistocene (Calabrian stage) (1.8–1.5 Ma)	Крым, пещера Таврида Crimea, Tavrida cave
Тавр-2	<i>Paracamelus gigas</i>	передняя метаподия anterior metapodium	»	Крым, пещера Таврида Crimea, Tavrida cave
Врб-8	<i>Camelus knoblochi</i>	диафиз плечевой кости humeral diaphysis	конец среднего — начало позднего плейстоцена (120–80 тыс. л. н.) end of Middle — beginning of Late Pleistocene (120–80 thousand years ago)	Нижнее Поволжье Lower Volga region
Врб-9	<i>Camelus knoblochi</i>	передняя метаподия front metapodium	»	Забайкалье, р. Чикой Transbaikalia, Chikoy riv.
Врб-10	<i>Paracamelus alexejevi</i>	метаподия metapodium	плиоцен (3.5 млн л. н.) Pliocene (3.5 Ma)	Молдавия, Чимишлийский р-он, пос. Порумбрей Moldova, Cimislia district, village of Porumbray
3.4	<i>Camelus cf. ferus</i>	ребро rib	поздний плейстоцен (42 тыс. л. н.) Late Pleistocene (42 thousand years ago)	Астраханская обл., Чёрный Яр Astrakhan region, Black Yar
Тит-4	<i>Camelus bactrianus</i>	большеберцовая кость tibial bone	голоцен (V век н. э.) Holocene (V A. D.)	Ростовская обл., Неклиновский р-н, Танаис Rostov region, Neklinovsky district, Tanais
Тит-5	<i>Camelus bactrianus</i>	плечевая кость brachial bone	голоцен (III век до н. э. — III век н. э.) Holocene (III B. C. — III A. D.)	Таманский п-ов, Краснодарский край, Волна-1 Taman Peninsula, Krasnodar region, Volna-1
Тит-6	<i>Camelus bactrianus</i>	нижняя челюсть lower jaw	голоцен (XIV век н. э.) Holocene (XIV A. D.)	Ростовская обл., г. Азов, Азак Rostov region, Azov, Azak
Тит-7	<i>Camelus bactrianus</i>	плечевая кость	»	Ростовская обл., г. Азов, Азак Rostov region, Azov, Azak

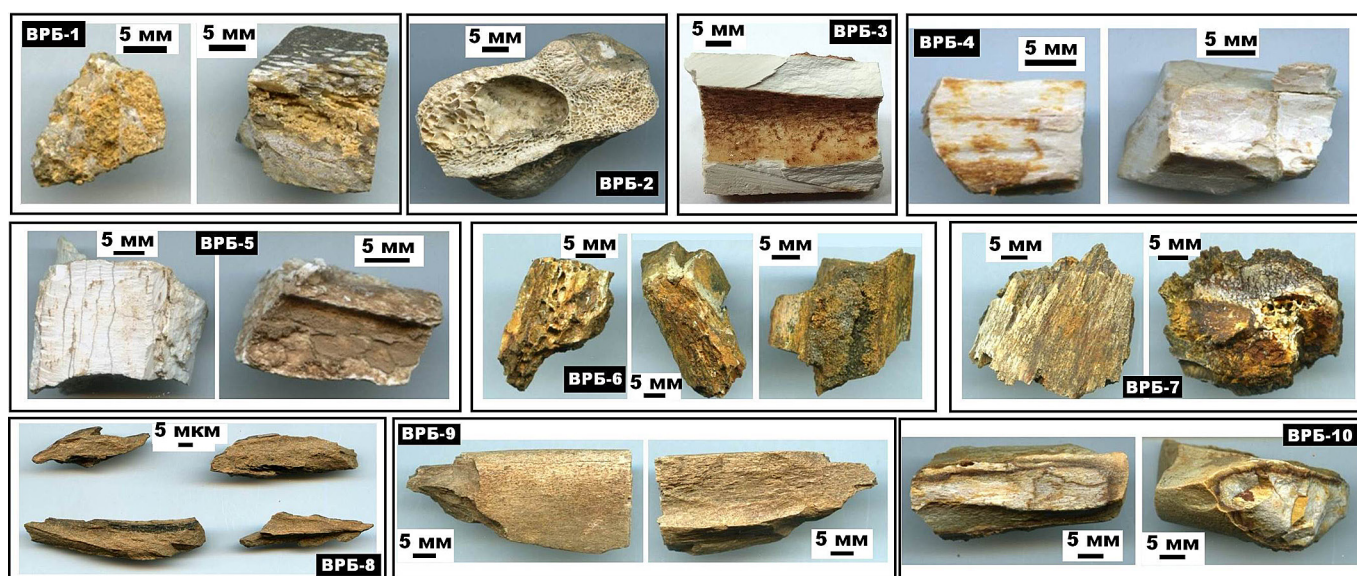


Рис. 2. Образцы костей ископаемых верблюдов серии ВРБ: позднемиоценовых (ВРБ-1); плиоценовых (ВРБ-2, 3, 4); плейстоценовых гелазийских (ВРБ-5, 6, 7); плейстоценовых чибанийских (ВРБ-8, 9, 10)

Fig. 2. Bone samples of fossil camels of the VRB series: Late Miocene (VRB-1); Pliocene (VRB-2, 3, 4); Pleistocene, Gelasian (VRB-5, 6, 7); Pleistocene, Chibanian (VRB-8, 9, 10)



Рис. 3. Образцы костей верблюдов плейстоцен-калабрийского возраста из пещеры Таврида
Fig. 3. Pleistocene-Calabrian camel bone specimens age from Taurida cave



Рис. 4. Образцы костей ископаемых верблюдов серии ТИТ: плейстоцен-гелазийских (ТИТ-1, 2, 3) и голоценовых (ТИТ-4, 5, 6)
Fig. 4. Samples of bones of fossil camels of the TIT series: Pleistocene-Gelasian (TIT-1, 2, 3) and Holocene (TIT-4, 5, 6)

миоцен-плиоценовые = $(24 \pm 110) \times (15 \pm 4) \times (8 \pm 2)$; палеоплейстоценовые (гелазийский и калабрийский века) = $(36 \pm 20) \times (22 \pm 10) \times (11 \pm 5)$; неоплейстоценовые (чибанийский и позднеплейстоценовый века) = $(50 \pm 7) \times (17 \pm 3) \times (9 \pm 2)$. Как видно из приведенных данных, размеры костных остатков в направлении удревления сокращаются в 2–3 раза, сопровождаясь увеличением вариаций в 1.5–2 раза.

В ходе исследований костей ископаемых верблюдов применялся широкий комплекс современных аналитических методов: термический анализ (DTG-60A/60 AH, Shimadzu); определение содержания C_{org} методом кулонометрического титрования; рентгенофлуоресцентный анализ (XRD-1800 Shimadzu); оптическая микроскопия (комплекс OLYMPUS BX51); рентгеновская дифрактометрия (XRD-6000); аналитическая растровая электронная микроскопия (JSM-6400 Jeol; Tescan Vega); определение нанопористости по кинетике адсорбции/десорбции азота (Nova 1200e, Quantachrome Instruments); масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (NexION 300S Perkin Elmer); инфракрасная спектроскопия (ФТ-2 Инфралюм); газохроматографическое определение аминокислотного состава в органических веществах (GC-17A); рамановская спектроскопия (Renishaw InVia, лазеры 514 и 785 нм); масс-спектрометрический анализ изотопного состава стронция (МК-ИСП-МС Neptune Plus), а также углерода, кислорода в биоапатите и углерода, азота в костном коллагене (Delta V Advantage с аналитическим комплексом, Thermo Fisher Scientific).

ИСП-МС-анализы на микроэлементы и определение изотопного состава стронция выполнены в ЦКП «Геоаналитик» Института геологии и геохимии УрО РАН в рамках госбюджетной темы № 123011800012-9. Спектры КР (рамановские) были получены в Санкт-Петербургском горном университете. Все остальные аналитические работы осуществлены в ЦКП «Геонаука» Института геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

Микростроение и ультрапористость костей

Исследованные образцы костей голоценового возраста характеризуются хорошей сохранностью как компактной, так и губчатой частей костной ткани (рис. 5). Первая характеризуется плотным пластинчатым строением с хорошо сохранившейся тонкой гаверсовой системой с диаметром остеона в 150–200 мкм. Губчатая ткань имеет типичное ячеистое строение с хорошо сохранившимися трабекулами. Биоапатит не обнаруживает оптических преобразований. В более древних — плиоцен-плейстоценовых — костях плотная и губчатая костные ткани явно деградированы с образованием каверн и трещин, часто заполненных новообразованными минералами, особенно оксигидроксидами железа (рис. 6). Биоапатит в таких костях подвержен коллофанизации с потерей прозрачности и приобретением на таких участках буроватой окраски.

Важной микроструктурной характеристикой костей как органоминерального композита является их ультрапористость в нанометровом диапазоне.

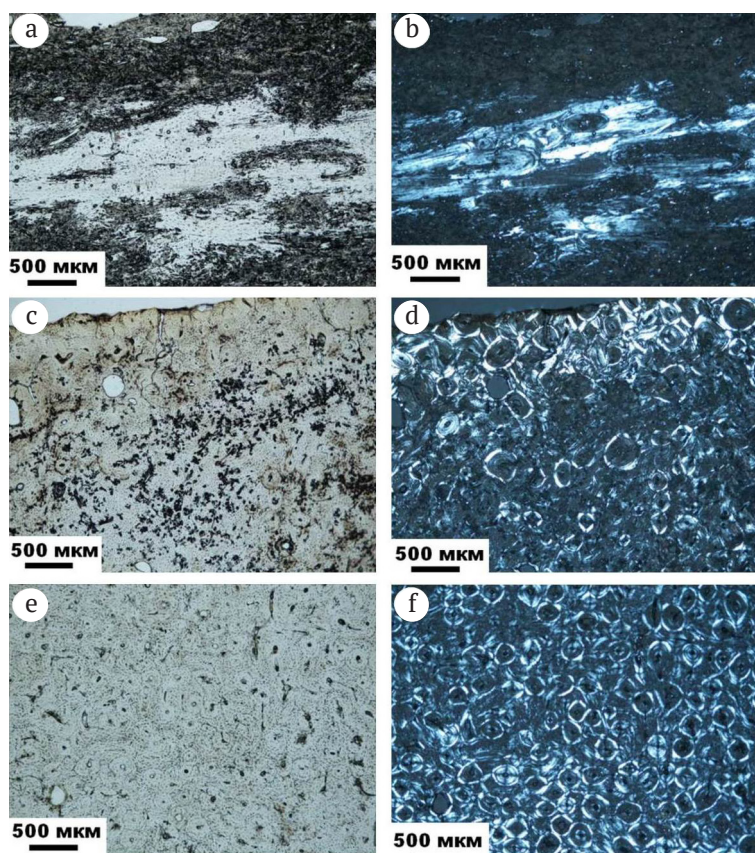


Рис. 5. Микроскопическое строение костей голоценовых верблюдов. Оптико-микроскопические изображения в режимах проходящего света (a, c, e) и скрещенных николей (b, d, f)

Fig. 5. Microscopic structure of the bones of Holocene camels. Optical-microscopic images in the modes of transmitted light (a, c, e) and crossed nicols (b, d, f)

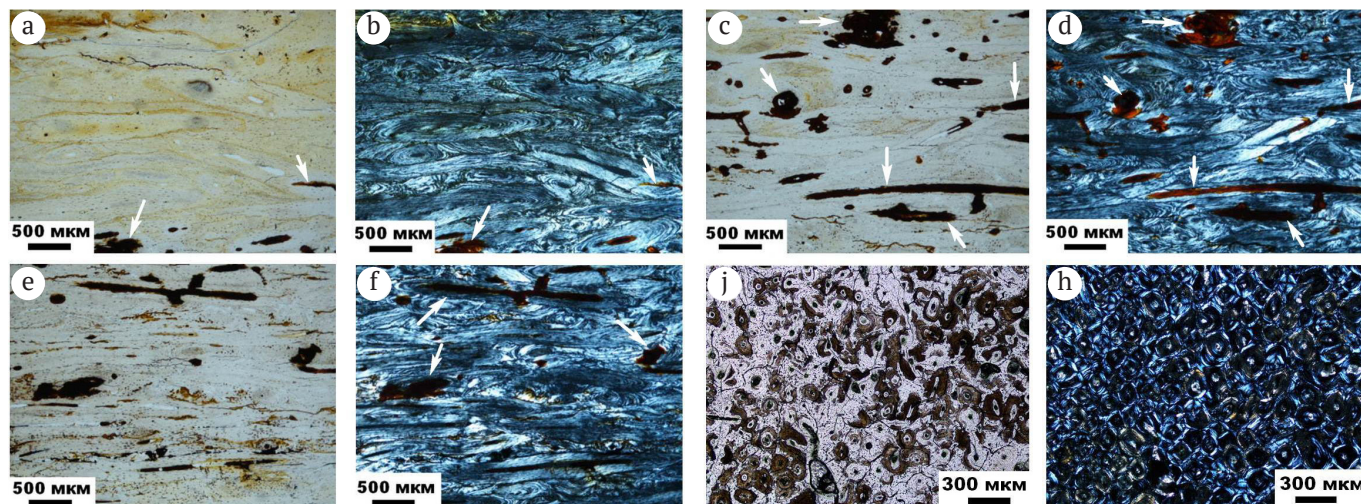


Рис. 6. Микроскопическое строение костей плиоцен-плейстоценовых верблюдов. Оптико-микроскопические изображения в режимах проходящего света (а, с, е, г) и скрещенных николей (b, d, f, h). Стрелками показаны выделения оксигидроксидов железа

Fig. 6. Microscopic structure of bones of Pliocene-Pleistocene camels. Optical-microscopic images in the modes of transmitted light (a, c, e, g) and crossed nicols (b, d, f, h). The arrows indicate the release of iron oxyhydroxides

Проведенные исследования показали, что исследованные верблюжьи кости по состоянию нанопористости ближе всего согласуются с костями плейстоценовой мамонтовой фауны (рис. 7). Сравнение данных внутри коллекции верблюжьих костей разного возраста показывает, что кости плиоцен-плейстоценового возраста системно отличаются от голоценовых костей как большим совокупным объемом нанопор, так и пропорционально большим их условным числом ($\lg N_0$). Это демонстрирует результаты наноструктурной деградации костных остатков верблюдов в ходе их фоссилизации. Однако при этом в сравнении с близковозрастными и костями млекопитающих с Омского Прииртышья

и с археологических стоянок Озерновской и Ушбулак кости верблюдов, включая наиболее древние, обнаруживают гораздо меньшую степень вторичных изменений.

Химический и нормативно-минеральный состав костей, микроминеральные примеси

В химическом составе исследованных костей (табл. 2) содержание неапатитовых примесей колеблется в довольно узких пределах — от 3.5 до 8.23 мас. %, возрастая по мере удреждения костей. В целом это значение в 1.2–3 раза уступает содержанию неапатито-

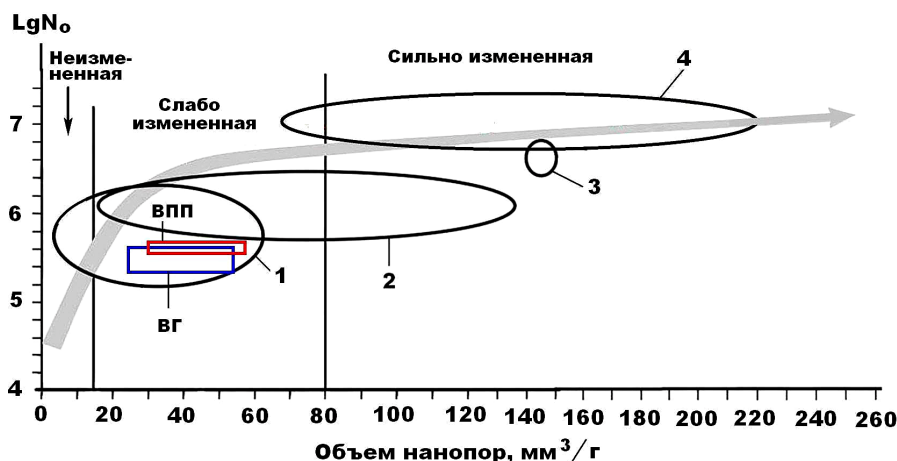


Рис. 7. Нанопористость ископаемых костей евразийских верблюдов (ВПП — плиоцен-плейстоценовых, ВГ — голоценовых) на фоне аналогичных данных, полученных нами для мамонтовой фауны с Печорского Приуралья (1) и Омского Прииртышья (2) для плейстоценовых лошадей со стоянки Заозерье в Пермской области (3) и плейстоценовых млекопитающих со стоянки Ушбулак в Восточном Казахстане (4). Заливкой показан генеральный тренд изменения нанопористости ископаемых костей в ходе их фоссилизации

Fig. 7. Nanoporosity of fossil bones of Eurasian camels (VPP — Pliocene-Pleistocene, VG — Holocene) against the background of similar data obtained by us for the mammoth fauna from the Pechora Cis-Urals (1) and the Omsk Irtysh region (2), for Pleistocene horses from the Zaozerye site in the Perm Region (3) and Pleistocene mammals from the Ushbulak site in East Kazakhstan (4). Shading shows the general trend of changes in the nanoporosity of fossil bones during their fossilization

Таблица 2. Валовый химический состав костей, мас. %

Table 2. Gross chemical composition of bones, wt. %

№ обр. / Sample No.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	MnO	ZnO	MgO	CaO	BaO	SrO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃ (Cl)	As ₂ O ₃	UO ₂	Ca/P _{ар}
Врб-1	0.31	н. о.	0.17	1.12	н. о.	0.67	н. о.	0.58	60.97	н. о.	0.23	0.67	0.05	34.77	0.46	н. о.	н. о.	2.22
Миоцен Miocene	0.31	н. о.	0.17	1.12	н. о.	0.67	н. о.	0.58	60.97	н. о.	0.23	0.67	0.05	34.77	0.46	н. о.	н. о.	2.22
Врб-2	2.61	0.06	1.11	0.5	»	н. о.	н. о.	1.13	57.39	»	0.25	0.61	0.14	35.06	1.14	н. о.	»	2.07
Врб-3	0.19	н. о.	н. о.	0.5	»	»	»	0.81	58.65	»	0.2	0.81	0.04	37.2	2.03	»	»	2.0
Врб-4	0.29	»	0.17	0.14	0.07	0.08	»	0.68	59.93	»	0.22	0.46	0.04	36.75	1.02	»	0.15	2.07
Плиоцен Pliocene	1.03 ± 1.37 (133)	0.02 ± 0.03 (150)	0.43 ± 0.6 (140)	0.38 ± 0.21 (55)	0.02 ± 0.04 (200)	0.03 ± 0.05 (167)	0	0.87 ± 0.23 (26)	58.66 ± 1.27 (2)	0	0.22 ± 0.03 (133)	0.63 ± 0.18 (29)	0.07 ± 0.06 (86)	36.34 ± 1.13 (3)	1.4 ± 0.55 (39)	0	0.05 ± 0.09 (180)	2.05 ± 0.04 (2)
Врб-5	0.63	н. о.	0.25	0.09	н. о.	0.04	н. о.	0.75	58.4	0.27	0.38	0.51	0.05	37.93	0.69	н. о.	0.01	1.95
Врб-6	2.36	»	0.35	8.39	»	1.51	»	0.7	51.78	0.63	0.23	0.36	0.05	33.19	0.45	»	н. о.	1.98
Врб-7	1.57	»	0.33	7.98	0.03	0.5	»	0.67	52.04	0.23	0.35	0.62	0.03	34.38	1.23	»	0.04	1.92
Тит-1	0.72	»	0.22	5.98	0.12	0.2	»	0.87	55.72	н. о.	0.34	0.35	н. о.	34.76	0.71	0.01	н. о.	2.03
Тит-2	2.13	»	0.4	5.01	н. о.	0.59	»	0.98	54.15	»	0.26	0.73	0.05	34.53	1.16	0.01	»	1.99
Тит-3	2.56	»	0.35	2.67	0.02	0.8	»	н. о.	56.11	»	0.31	0.52	0.04	36.11	0.51	н. о.	»	1.97
Тавр-1	1.89	»	1.06	0.41	н. о.	0.48	0.45	0.85	55.07	»	0.26	0.7	0.09	37.61	н. о. (0.54)	»	»	1.86
Тавр-2	0.5	»	0.46	0.5	»	0.06	0.42	0.63	56.78	»	0.25	0.61	0.02	38.58	» (0.59)	н. о.	н. о.	1.87
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	MnO	ZnO	MgO	CaO	BaO	SrO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃ (Cl)	As ₂ O ₃	UO ₂	Ca/P _{ар}
Палеоплейстоцен (гелазий) Paleopleistocene (Gelasian)	1.55 ± 0.82	0	0.43 ± 0.27	3.88 ± 3.42	0.02 ± 0.04	0.52 ± 0.48	0.11 ± 0.2	0.68 ± 0.3	55.01 ± 2.28	0.14 ± 0.23	0.3 ± 0.05	0.55 ± 0.14	0.04 ± 0.03	35.89 ± 1.97	0.59 ± 0.46 (0.14 ± 0.26)	0.003 ± 0.01	0.01 ± 0.01	1.95 ± 0.06
Врб-8	0.63	н. о.	0.2	5.57	н. о.	0.73	н. о.	0.69	54.29	н. о.	0.18	0.65	0.04	35.5	1.52	н. о.	н. о.	1.94
Врб-9	0.21	»	н. о.	0.71	н. о.	0.14	»	0.73	61.18	»	0.25	0.62	н. о.	35.84	0.32	»	»	2.16
Врб-10	1.22	»	0.2	6.79	0.02	0.16	»	0.56	54.53	»	0.16	0.46	0.02	35.34	0.56	»	»	1.96
Средний плейстоцен Middle Pleistocene	0.69 ± 0.51 (74)	0	0.13 ± 0.11 (85)	4.36 ± 3.22 (74)	0.007 ± 0.011 (157)	0.34 ± 0.33 (97)	0	0.66 ± 0.09 (14)	56.67 ± 3.91 (7)	0	0.02 ± 0.05 (25)	0.58 ± 0.1 (17)	0.02 ± 0.02 (74)	35.56 ± 0.25 (1)	0.8 ± 0.63 (79)	0	0	2.02 ± 0.12
Тит-4	1.5	н. о.	0.33	0.14	н. о.	0.13	0.04	0.73	58.86	н. о.	0.14	0.52	0.08	38.53	0.57	н. о.	н. о.	2.02
Тит-5	2.02	»	0.69	0.26	»	0.06	0.02	0.88	56.61	»	0.24	0.45	0.15	38.62	0.63	»	»	1.89
Тит-6	2.77	»	0.95	0.2	»	н. о.	0.02	0.79	55.26	»	0.12	0.49	0.16	40.26	0.56	»	»	1.81
Тит-7	0.71	»	0.3	0.25	»	»	н. о.	0.97	59.65	»	0.24	0.93	0.18	36.77	1.12	»	»	2.12
Голоцен Holocene	1.75 ± 0.87 (50)	0	0.57 ± 0.31 (54)	0.21 ± 0.06 (29)	0	0.05 ± 0.06 (120)	0.02 ± 0.02 (100)	0.84 ± 0.1 (12)	57.95 ± 2.02 (3)	0	0.18 ± 0.06 (33)	0.6 ± 0.22 (37)	0.14 ± 0.04 (28)	38.54 ± 1.43 (50)	0.72 ± 0.27 (37)	0	0	1.96 ± 0.14 (7)

Примечание: н. о. — не обнаружено.

Note: н. о. — not detected.



вых примесей в костях ископаемых млекопитающих с территорий Печорского Приуралья, Пермской области (стоянка Заозерье), Северо-Восточного Казахстана (стоянка Ушбулак). При этом атомный модуль Ca/P в верблюжьих костях на 3–10 % выше, чем в сопоставимых по возрасту костях исследованных нами ранее плейстоценовых животных. Выявленная особенность говорит об аномально высокой степени кальцитизации верблюжьих костей, возрастающей в направлении от голоценовых костей к позднемiocеновым (рис. 8). По этому показателю верблюжьи кости уступают только ископаемым костям, претерпевшим пещерную фоссилизацию. В последних значение модуля $\text{Ca/P}_{\text{ат}}$ достигает 2.35 (Силаев и др., 2020).

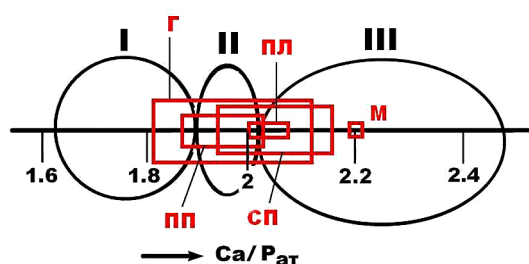


Рис. 8. Вариации значений карбонатапатитового модуля в костях ископаемых верблюдов: позднемiocеновых (M); плиоценовых (ПЛ); плейстоценовых, гелазийский век (ПП); плейстоценовых, калабрийский век (СП); голоценовых (Г). I, II, III — области ископаемых костей: соответственно некальцитизированные, слабокальцитизированные и сильно кальцитизированные

Fig. 8. Variations in the values of the carbonate-apatite modulus in the bones of fossil camels: Late Miocene (M); Pliocene (PL); Pleistocene, Gelasian Age (PP); Pleistocene, Calabrian Age (SP); Holocene (G). I, II, III — fossil areas bones: respectively non-calcified, weakly calcified and highly calcified

Состав неапатитовых примесей в верблюжьих костях определялся рентгенофазовым и рентгеноспектральным микронзондовыми методами. В результате проведенного анализа во всех исследованных образцах выявлены прежде всего минералы, иллювирующие из вмещающих кости грунтов: кварц, альбит $\text{Na}[\text{Al}_{1-1.01}\text{Si}_3\text{O}_8]$; ортоклаз $\text{K}_{0.97-1.02}[\text{Al}_{0.99-1}\text{Si}_3\text{O}_8]$; циркон $\text{Zr}_{0.98-1.02}[\text{SiO}_4]$; ильменит $(\text{Fe}_{0.96-1.04}\text{Mn}_{0-0.03}\text{Ti}_{1-1.04}\text{O}_5)$; гидрослюда и хлориты состава соответственно $(\text{K}_{0.44-0.97}\text{Ca}_{0-0.03}\text{Al}_{0.43-0.97}(\text{Al}_{1.39-1.56}\text{Fe}_{0.18-0.55}\text{Mg}_{0-0.18}\text{Ti}_{0-0.06})_{1.98-2.01}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_{1.33-1.47})$ и $(\text{Mg}_{4.1-5}\text{Fe}_{0-0.09})_5\text{Al}_{0.91-1.01}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_{7.9-8.1}$. Кроме этих примесей в верблюжьих костях выявлен ряд эпигенетических по отношению к биоапатиту минералов, образовавшихся аутигенно в ходе фоссилизации. Типичные энергодисперсионные спектры таких минералов приведены на рис. 9. В состав эпигенетических минералов входят: кальцит $\text{Ca}[\text{CO}_3]$; поликомпонентный родохрозит состава $(\text{Mn}_{0.54-0.94}\text{Ca}_{0.03-0.27}\text{Fe}_{0-0.33}\text{Ba}_{0-0.04})[\text{CO}_3]$; барит $(\text{Ba}_{0.72-1}\text{Sr}_{0-0.14}\text{Ca}_{0-0.36})[\text{SO}_4]$; барито-ангидрит $(\text{Ba}_{0.41-0.54}\text{Ca}_{0.32-0.52}\text{Sr}_{0.08-0.14})_{1-1.01}[\text{SO}_4]$; пирит $(\text{Fe}_{0.92-1}\text{Co}_{0-0.02}\text{Cu}_{0-0.03})\text{S}_2$; гётит $(\text{Fe}_{0.69-1}\text{Mn}_{0-0.31}\text{Cr}_{0-0.03}\text{Al}_{0-0.05})\text{O}(\text{OH})$; манганит $(\text{Mn}_{0.61-0.91}\text{Fe}_{0.03-0.35}\text{Ni}_{0-0.05}\text{Ba}_{0-0.03})\text{O}(\text{OH})$. В отношении пирита следует добавить, что он представлен, как правило,

фрагментами формами субмикронных размеров, что прямо указывает на активное участие бактерий в фоссилизации костей.

Полученные данные по фазовому составу примесей в исследованных костях дают возможность рассчитать нормативный минеральный состав последних. Полученные результаты (табл. 3) показывают, что в хронологической последовательности от голоценовых верблюдов к позднемiocеновым доля биоапатита сокращается в среднем почти на 8 мол. %, но на 8.6 мол. % возрастает содержание карбонатов. Таким образом, выявляется факт прямой связи степени эпигенетической карбонатизации костей ископаемых верблюдов именно с их геологическим возрастом. Степень эпигенетического оксигидроксидного ожелезнения костей тоже имеет общую тенденцию увеличиваться с возрастом костей, но при этом аномально проявляется в гелазийских и калабрийских плейстоценовых образцах. Последнее связано, возможно, с особенностями состава соответствующих костеносных грунтов.

Особое значение имеет анализ нормативно-минерального состава иллювирующей в кости терри-

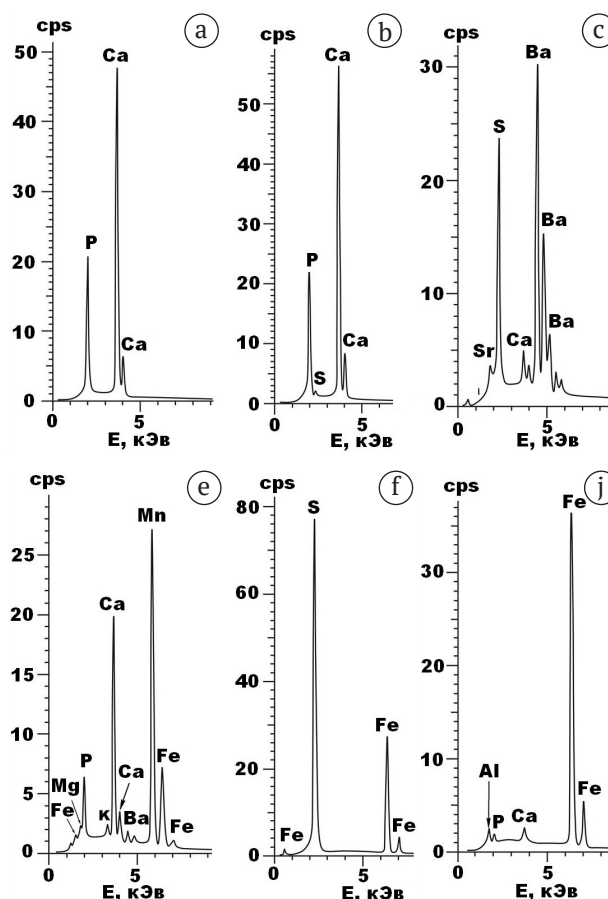


Рис. 9. Типичные ЭД-спектры биоапатита и аутигенных минералов-примесей в исследованных костях ископаемых верблюдов: а, б — биоапатит (Тит-4, Врб-5), с — барит (Врб-7, Тит-2), д — родохрозит (Врб-3), е — пирит (Тит-6), ф — гётит (Врб-6)

Fig. 9. Typical ED spectra of bioapatite and authigenic minerals-impurities in the studied bones of fossil camels: а, b — bioapatite (Tit-4, Vrb-5), с — barite (Vrb-7, Tit-2), d — rhodochrosite (Vrb-3), e — pyrite (Tit-6), f — goethite (Vrb-6)

Таблица 3. Нормативно-минеральный состав костей, мол. %

Table 3. Normative-mineral composition of bones, mol. %

№ обр. Sample No.	Апатит Apatite	Карбонаты Carbonates	Кварц + полевые шпаты Quartz + Feldspar	Гидрослюда Hydromica	Хлориты Chlorites	Гётит Goethite
Врб-1	79.72	16.0	0	1.1	1.76	1.42
поздний миоцен Late Miocene	79.72	16.0	0	1.1	1.76	1.42
Врб-2	77.66	11.6	5.8	1.24	3.33	0.37
Врб-3	88.49	10.91	0.2	0	0	0.4
Врб-4	84.8	12.65	0	0.28	2.09	0.18
плиоцен Pliocene	83.65 ± 5.5 (7)	11.72 ± 0.88 (8)	2 ± 3.29 (165)	0.51 ± 0.65 (127)	1.81 ± 1.68 (93)	0.32 ± 0.12 (37)
Врб-5	87.84	9.29	0	0.47	2.3	0.1
Врб-6	78.69	9.07	1.6	0.48	2.21	7.95
Врб-7	82.22	7.68	0.9	0.27	2.14	6.79
Тит-1	85.45	7.06	0	0	2.69	4.8
Тит-2	81.32	9.69	1.09	0.41	3.06	4.43
Тит-3	84.79	9.53	2.5	0.39	0	2.79
Тавр-1	88.62	6.2	0.77	0.83	2.83	0.75
Тавр-2	90.76	6.65	0	0.17	1.98	0.44
плейстоцен (гелазий) Pleistocene (Gelasian)	84.96 ± 4.06	8.15 ± 1.41	0.86 ± 0.89	0.38 ± 0.24	2.15 ± 0.94	3.51 ± 2.98
Врб-8	83.94	8.46	0	0.4	2.18	5.02
Врб-9	83.84	15.48	0.22	0	0	0.68
Врб-10	83.05	8.91	0.67	0.17	1.75	5.45
плейстоцен (калабрий) Pleistocene (Calabrian)	83.61 ± 0.49 (1)	10.95 ± 3.93 (936)	0.3 ± 0.34 (113)	0.19 ± 0.2 (105)	1.31 ± 1.15 (88)	3.72 ± 2.64 (71)
Тит-4	87.58	8.75	0.54	0.72	2.19	0.22
Тит-5	88.75	6.27	0.67	1.37	2.69	0.25
Тит-6	92.09	2.43	1.47	1.45	2.41	0.15
Тит-7	83.24	12.06	0	1.6	2.91	0.19
голоцен Holocene	87.91 ± 3.66 (4)	7.38 ± 4.06 (55)	0.67 ± 0.61 (91)	1.28 ± 0.39 (3)	2.55 ± 0.32 (12)	0.2 ± 0.04 (20)

генной примеси. Анализ показал, что по литолого-минеральному составу терригенная примесь в верблюжьих костях варьируется от супесей к суглинкам и от слюдисто-хлорит-кварцевых до кварц-слюдисто-хлоритовых и хлоритовых (рис. 10). При этом наиболее глинистая и наименее кварцсодержащая примесь содержится в костях позднемиоценовых верблюдов,

а более песчаная и кварцевая — в костях плиоценовых верблюдов. В более молодых костях иллювирированная примесь изменяется от слюдисто-кварц-хлоритовой у плейстоценовых верблюдов до кварц-слюдисто-хлоритовой у голоценовых. В целом по составу терригенной примеси исследованные кости верблюдов очень своеобразны, отличаясь от ранее изученных ископае-

Рис. 10. Треугольник нормативно-минерального состава иллювирированной в кости ископаемых верблюдов терригенной примеси. Верблюды: М — позднемиоценовые; ПЛ — плиоценовые; ПГ — плейстоценовые, гелазийский век; ПК — плейстоценовые, калабрийский век; Т — плейстоценовые, калабрийский век, пещера Таврида; Г — голоценовые. ЗОЗ — состав иллювирированной примеси в костях лошадей на стоянке Заозерье. Черные квадраты — средний состав литотипов. Области состава на треугольнике: 1—3 — пески соответственно кварцевые, хлорит-слюдисто-кварцевые и слюдисто-хлорит-кварцевые; 4, 5 — супеси соответственно хлорит-кварц-слюдистые и слюдисто-кварц-хлоритовые; 6—9 — суглинки и глины соответственно слюдистые, кварц-хлорит-слюдистые, кварц-слюдисто-хлоритовые и хлоритовые

Fig. 10. Triangle of normative-mineral composition of terrigenous admixture illuviated in the bones of fossil camels.

Camels: M — Late Miocene; PL — Pliocene; PG — Pleistocene, Gelasian age; PC — Pleistocene, Calabrian age; T — Pleistocene, Calabrian age, Taurida cave; G — Holocene. ZOS is the composition of the illuviated admixture in the bones of horses at the Zaozerye site. Black squares are average composition of lithotypes. Areas of composition on the triangle: 1—3 — quartz, chlorite-mica-quartz, and mica-ceous-chlorite-quartz sands, respectively; 4, 5 — chlorite-quartz-micaceous and micaceous-quartz-chlorite sandy loams, respectively; 6—9 — loams and clays, respectively, micaceous, quartz-chlorite-micaceous, quartz-micaceous-chlorite and chlorite





мых костей млекопитающих, например плейстоценовых лошадей со стоянки Заозерной, гораздо более глинистым (слюдисто-хлоритовым) составом с резким преобладанием хлоритов над слюдами. Очевидно, что это связано с захоронением верблюдов в условиях южных — более теплых и влажных — ландшафтов.

Микроэлементы и геохимические критерии фоссилизации

В составе исследуемых костных остатков обнаружен 51 микроэлемент (табл. 4), в том числе 11 элементов-эссенциалов, 18 физиологически активных эле-

ментов и 22 элемента-антибионта. Элементы первой группы в костях наследуются от живого организма, концентрируясь в костном коллагене. Вторая группа объединяет элементы, которые могут быть по происхождению как унаследованными от организма, так и обусловленными фоссилизацией. Третья группа включает только элементы, которые по происхождению являются нацело следствием загрязнения костей в среде захоронения.

Суммарная концентрация микроэлементов в исследованных верблюжьих костях изменяется в диапазоне от 1500 до 5000 г/т, возрастая в 2—3 раза по мере их удреждения. Например, в проанализированных ко-

Таблица 4. Содержание микроэлементов в исследованных костях верблюдов, г/т

Table 4. The content of microelements in the studied camel bones, ppm

Элементы Elements	Плейстоценовые / Pleistocene			Голоценовые / Holocene			
	Тит-2	Тит-3	Врб-6	Тит-4	Тит-5	Тит-6	Тит-7
Be	2.1	0.6	1.2	0.007	0.01	0.015	0.004
Zn	25	22	25	50	50	60	50
As	68	12.8	18.3	4.4	4.7	3.8	3.3
Se	2.2	0.54	1.01	0.41	0.37	0.38	0.33
Rb	0.028	0.005	0.05	0.04	0.08	0.12	0.023
Mo	4.5	0.6	3.7	1.5	4.3	2	3.7
Ag	0.0048	0.0025	0.0119	0.016	0.0036	0.0053	0.019
Cd	0.24	0.09	0.024	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002
Pb	1.6	1.4	5	0.35	0.9	0.6	0.2
Bi	0.0005	0.00059	0.0032	0.0025	0.0049	0.0022	0.0005
Th	0.016	0.024	0.06	0.01	0.021	0.026	0.006
Эссенциалы (Э) Essentials	103.689	38.062	54.736	56.736	60.39	66.949	57.583
Li	1.2	1.7	1.5	10	8	6	5
Ti	700	800	800	700	700	800	700
V	60	12	23	15	7	23	7
Cr	80	6	9	1.7	0.9	1.9	1.7
Mn	500	1000	1600	110	60	21	14
Co	2.5	9	8	1.3	1.2	1.2	1
Ni	34	38	40	32	31	33	29
Cu	7	1.9	3	2.3	1	3.9	2.9
Ga	2.2	2.1	2.4	1.8	1.8	2	1.6
Sr	1200	1000	1200	500	700	600	600
Y	190	21	70	0.19	0.3	0.3	0.13
Zr	22.1	2.2	7	0.21	0.19	0.3	0.15
Sn	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
Sb	1	0.66	0.71	0.04	0.04	0.11	0.012
Cs	0.0003	0.0003	0.0009	0.0003	0.0061	0.008	0.0003
Ba	260	1700	350	90	130	200	90
Hf	0.18	0.031	0.09	0.003	0.004	0.007	0.00356
U	100	130	80	0.34	5	0.44	0.21
Физиогенно-активные (ФА) Physiogenic-active	3160.183	4724.594	4194.704	1464.886	1646.437	1693.168	1454.709
B	1.3	5	23	7	23	0.09	9
Sc	5	0.5	2.1	0.25	0.25	0.31	0.21
Ge	0.18	0.035	0.078	0.004	0.004	0.004	0.004
Nb	0.05	0.0001	0.039	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
Te	0.7	0.28	0.4	0.064	0.039	0.028	0.017
La	27	5	13	0.08	0.17	0.19	0.04
Ce	2.1	2.1	6	0.12	0.51	0.35	0.058
Pr	5.1	1	2.6	0.019	0.038	0.042	0.009
Nd	26	4.6	12	0.069	0.16	0.19	0.045
Sm	6	1	2.8	0.017	0.035	0.036	0.008

Элементы Elements	Плейстоценовые / Pleistocene			Голоценовые / Holocene			
	Тит-2	Тит-3	Врб-6	Тит-4	Тит-5	Тит-6	Тит-7
Eu	2	1.1	0.9	0.041	0.07	0.09	0.044
Gd	11	1.5	4	0.018	0.048	0.046	0.013
Tb	2	0.23	0.7	0.0026	0.006	0.005	0.0016
Dy	16	1.6	6	0.019	0.038	0.034	0.012
Ho	4	0.4	1.4	0.004	0.008	0.006	0.0031
Er	14	1.3	4	0.01	0.025	0.02	0.009
Tm	2.1	0.17	0.6	0.0015	0.0027	0.0025	0.0008
Yb	14	1	3.7	0.01	0.018	0.016	0.006
Lu	2.3	0.18	0.6	0.0018	0.004	0.0024	0.001
Сумма Ln Total Ln	133.6	21.18	52.9	0.41	1.13	1.03	0.25
Ta	0.06	0.007	0.021	0.001	0.001	0.001	0.001
W	0.15	0.023	0.13	0.001	0.001	0.001	0.001
Tl	0.017	0.008	0.06	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002
Антибионты (АБ) Antibionts	141.057	27.033	84.128	7.733	24.428	1.464	9.483
Сумма микроэлементов Microelement sum	3404.929	4789.689	4333.568	1529.355	1731.255	1761.581	1521.775
Э / АБ	0.74	1.41	0.65	7.34	2.27	45.73	6.07
Zn / Cu	3.57	11.58	8.33	21.74	50.0	15.38	17.24

стях плейстоценовых и голоценовых верблюдов суммарное содержание микроэлементов колеблется в пределах соответственно 1520—1770 и 3400—4800 г/т. В сравнительном отношении верблюжьей кости по суммарному содержанию микроэлементов могут быть сопоставлены только с костями млекопитающих со стоянки Ушбулак. Все другие изученные нами костные остатки, например плейстоценовых лошадей со сто-

янки Заозерной, характеризовались многократно большим обогащением микроэлементами.

Ранее было показано, что пропорция между элементами эссенциалами и антибионтами хорошо отражает степень фоссилизации захороненных костей. В рассматриваемом случае отношение групповых концентраций ЭС/АБ изменяется от 15.35 ± 20.36 (многократное преобладание элементов-эссенциалов) в голоценовых костях до 0.93 ± 0.41 (преобладание элементов-антибионтов) в костях плейстоценовых верблюдов. Эту закономерность отражает и отношение содержания эссенциального цинка и физиогенно-активной меди, которое в хронологической последовательности изменяется от 26.09 ± 11.16 до 7.83 ± 4.93 .

Дополнительным критерием степени фоссилизации и относительного возраста ископаемых костей может служить суммарная концентрация лантаноидов, накапливающихся в костях именно в результате их взаимодействия с вмещающими грунтами. В рассматриваемом случае эта концентрация в хронологической последовательности возрастает практически на два порядка — от 0.71 ± 0.44 в голоценовых костях до 69.23 ± 57.96 г/т в плейстоценовых.

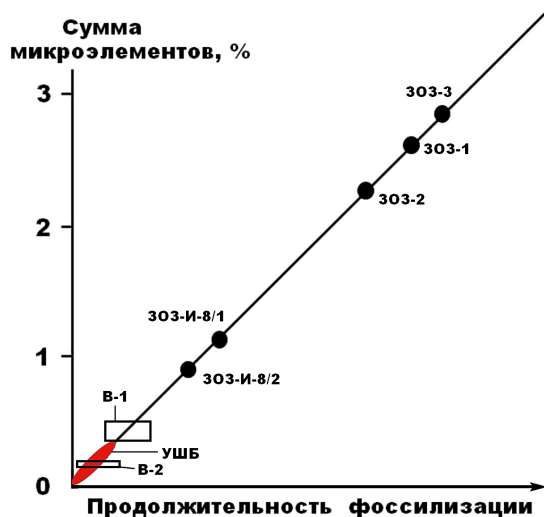


Рис. 11. Суммарная концентрация микроэлементов в костях ископаемых верблюдов плиоцен-плейстоценового (В-1) и голоценового (В-2) возраста в сопоставлении с костями плейстоценовых лошадей со стоянки Заозерье (ЗОЗ) и плейстоценовых млекопитающих со стоянки Ушбулак (УШБ)

Fig. 11. The total concentration of trace elements in the bones of fossil camels of the Pliocene-Pleistocene (B-1) and Holocene (B-2) age in comparison with the bones of Pleistocene horses from the Zaozerye site (ZOZ) and Pleistocene mammals from the Ushbulak site (USHB)

Костный биоапатит

Кости млекопитающих представляют собой органично-минеральный композит, состоящий из органической матрицы и производимого ею минерального вещества — биоапатита. Известно, что в ходе фоссилизации погребенных костей биоапатит подвергается изменениям, выражающимся прежде всего в увеличении степени кристалличности, которая обычно коррелируется с геологическим возрастом костей.

На рентгеновских дифрактограммах биоапатита исследованных костных образцов (рис. 12, 13) наблюдаются основные отражения, характерные для карбонатапатита В-типа (Å): 3.41—3.46; 2.78—2.82 (121);

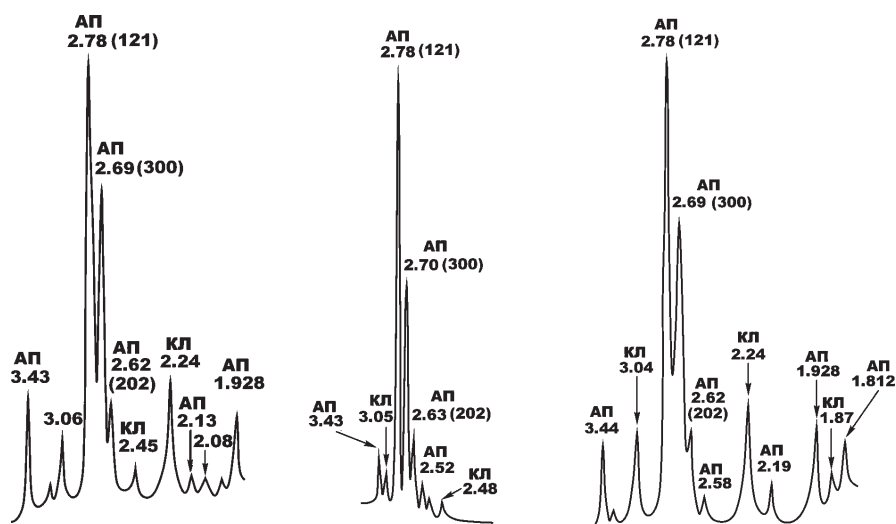


Рис. 12. Типичные рентгеновские дифрактограммы биоапатита в костях голоценовых верблюдов. Минералы: АП — биоапатит, КЛ — кальцит. Образцы слева направо: Тит-5 (III век до н. э. — III н. э.), Тит-4 (V век н. э.), Тит-7 (XIV век н. э.)

Fig. 12. Typical X-ray diffraction patterns of bioapatite in the bones of Holocene camels. Minerals: AP — bioapatite, CL — calcite. Samples from left to right: Tit-5 (III century BC — III AD), Tit-4 (V century AD), Tit-7 (XIV century AD)

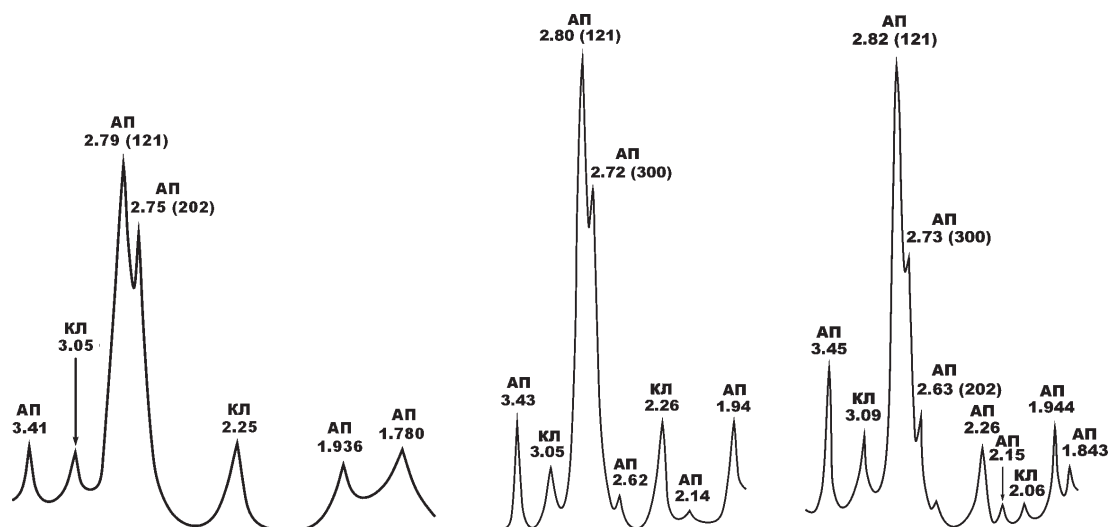


Рис. 13. Типичные рентгеновские дифрактограммы биоапатита в костях плиоцен-плейстоценовых верблюдов. Образцы слева направо: Врб-3 (плиоцен), Тит-2 (плейстоцен, гелазий), Тавр-1 (плейстоцен, калабрий)

Fig. 13. Typical x-ray diffraction patterns of bioapatite in bones Pliocene-Pleistocene camels. Samples from left to right: Vrb-3 (Pliocene), Tit-2 (Pleistocene, Gelasian), Tavr-1 (Pleistocene, Calabrian)

2.69—2.75 (300); 2.62—2.63 (202); 1.928—1.944; 1.843; 1.812; 1.780. Кроме апатитовых пиков на рентгенограммах регистрируется серия отражений, отвечающих кальциту: 3.05—3.09; 2.45—2.48; 2.24—2.27; 2.06—2.08; 1.87. Все пики биоапатита демонстрируют значительное уширение (FWHM), а наиболее интенсивный из них — (121) — подвергается расщеплению с появлением двух дополнительных пиков малой интенсивности — (300) и (202). Именно эти эффекты мы используем для оценки степени кристалличности минерала. Для голоценовых костей FWHM составляет 0.51 ± 0.06 . С удревнением костей эта величина последовательно сокращается до 0.42 ± 0.08 в плейстоцен-калабрийских, 0.35 ± 0.06 — в плейстоцен-гелазийских, 0.29 ± 0.04 — в плиоценовых и позднемiocеновых. Таким образом, выявляется устойчивая тенденция к значительному сокращению ширины рентгеновского пика вследствие

возрастания степени кристалличности костного биоапатита. Степень расщепления рентгеновского пика (121) мы оцениваем по отношению интенсивностей отражений $I_{(300)}/I_{(121)}$. Для биоапатита в калабрийско-голоценовых костях величина этого отношения оценивается в 0.15 ± 0.09 , в гелазийских костях — 0.32 ± 0.1 , в плиоценовых — 0.27 ± 0.08 , в позднемiocеновых не опускается ниже 0.4. Из приведенных данных следует, что в направлении от наиболее молодых костей к наиболее древним степень расщепления пика (121) последовательно возрастает, отражая, как и в случае с FWHM, сильную хронологическую тенденцию увеличения степени кристалличности.

В ИК-спектрах, полученных от верблюжьих костей (рис. 14, 15) отчетливо регистрируются основные полосы ν_3 - и ν_4 -поглощения на PO_4 -группах, а также полосы ν_2 — ν_4 -поглощения на группах CO_3 , изоморфно

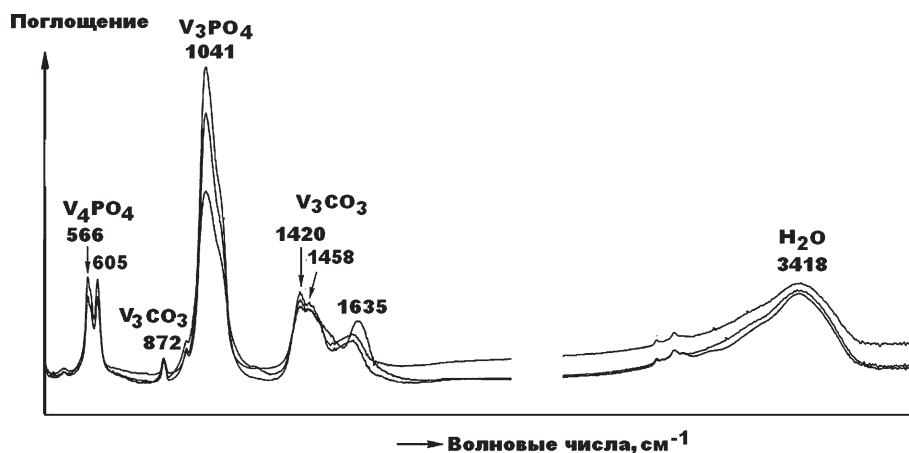


Рис. 14. Спектры ИК-поглощения в относительно сильно карбонизированном биоапатите голоценовых верблюдов (обр. Тит-4, 5, 6)

Fig. 14. IR absorption spectra in relatively highly carbonized bioapatite from Holocene camels (samples Tit-4, 5, 6)

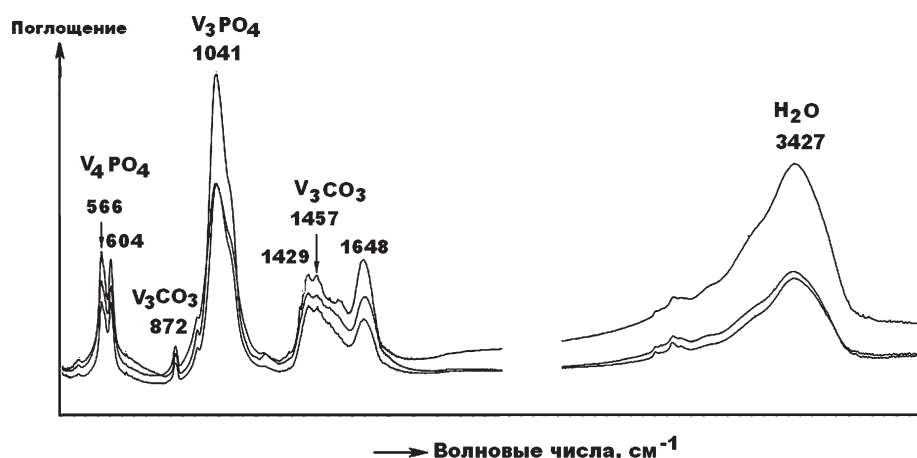


Рис. 15. Спектры ИК-поглощения в относительно слабокарбонизированном биоапатите плиоцен-плейстоценовых верблюдов (обр. Врб-4; Тит-1, 2)

Fig. 15. IR absorption spectra in relatively weakly carbonized bioapatite from Pliocene-Pleistocene camels (sample Vrb-4; Tit-1, 2)

замещающих фосфатные анионы. Признаков поглощения на группах CO_3 , замещающих OH -группы (валентные анионы), не обнаружено. Таким образом, результаты ИК-спектроскопии тоже свидетельствуют о том, что биоапатит в костных остатках верблюдов нацело представлен гидроксилкарбонатапатитом В-типа.

В качестве критерия структурной карбонизации биоапатита мы использовали отношение интенсивностей поглощения в полосах при 1420 см^{-1} [$\text{V}_3(\text{CO}_3)$] и при 1041 см^{-1} [$\text{V}_3(\text{PO}_4)$]. Значения этого критерия для относительно слабокарбонизированного биоапатита в костях плиоцен-плейстоценовых верблюдов составляет 0.31 ± 0.06 , а для относительно сильно карбонизированного биоапатита в костях голоценовых верблюдов — 0.35 ± 0.05 . Из приведенных данных следует, что в направлении от молодых костей к более древним степень структурной карбонизации биоапатита сокращается, что согласуется с вышеотмеченной тенденцией к росту значений рентгеновского индекса его кристалличности.

Ранее подобный результат был получен по костям млекопитающих на стоянке Ушбулак (Силаев и др., 2022). Следует отметить, что полученные ИКС-данные

для верблюдов хорошо коррелируются с аналогичными данными для ископаемых костей, захороненных в открытых грунтах. Для костей, претерпевших фоссилизацию в пещерных условиях, ИКС-критерий карбонизации биоапатита достигает больших значений — 0.55 ± 0.22 (Силаев и др., 2020).

Химический состав биоапатита в исследуемых костях имеет сравнительно простой состав, характеризуясь структурной примесью Sr и Mn в катионной подрешетке и Si, S, C — в анионной. При этом наблюдаются некоторые хронологические вариации. В частности, биоапатит в голоценовых и плейстоцен-калорийских костях не содержит примесей в катионной подрешетке, меньше содержит примесей кремния и серы в анионной подрешетке, статистически является наиболее карбонизированным. Апатит в гелазийско-миоценовых костях более примесный в обеих подрешетках и несколько менее карбонизированный. Таким образом, в биоапатите верблюжьих костей явно реализуется хронологическая тенденция усложнения состава, совпадающая с тенденцией сокращения степени карбонизации, как это было показано выше на примере рентгеноструктурных и ИК-спектроскопических свойств.



Таблица 5. Химический состав (мас. %) и эмпирические формулы биоапатита в костях ископаемых верблюдов

Table 5. Chemical composition (wt %) and empirical formulas of bioapatite in the bones of fossil camels

№ обр. Sample No.	CaO	SrO	MnO	P ₂ O ₅	SO ₃	SiO ₂	Cl	Ca/P _{ат}	Формулы Formulas
Врб-1									
1	61.23	н. о.	н. о.	38.77	н. о.	н. о.	н. о.	2.0	Ca ₁₀ [P _{4.99} C _{1.01} O ₂₄](OH) _{0.99}
2	58.49	1.52	»	38.86	»	1.13	»	1.91	(Ca _{9.96} Sr _{0.04})[P _{5.17} Si _{0.18} C _{0.65} O ₂₄](OH) _{1.17}
3	59.74	н.о.	»	39.99	»	н. о.	0.27	1.89	Ca ₁₀ [P _{5.28} C _{0.72} O ₂₄](OH) _{0.99}
4	60.13	»	»	39.87	»	»	н.о.	1.91	Ca ₁₀ [P _{5.23} C _{0.77} O ₂₄](OH) _{1.23}
5	60.03	»	»	39.97	»	»	»	2.07	Ca ₁₀ [P _{4.83} C _{1.17} O ₂₄](OH) _{0.83}
6	58.5	»	»	41.5	»	»	»	1.79	Ca ₁₀ [P _{5.59} C _{0.41} O ₂₄](OH) _{1.59}
7	57.37	»	»	41.29	»	1.08	0.26	1.76	Ca ₁₀ [P _{5.68} C _{0.14} Si _{0.18} O ₂₄](OH) _{1.61}
8	61.33	»	»	38.67	»	н.о.	н.о.	2.01	Ca ₁₀ [P _{4.97} C _{1.03} O ₂₄](OH) _{0.97}
9	60.08	1.7	»	38.22	»	»	»	1.99	Ca ₁₀ [P _{5.02} C _{0.98} O ₂₄](OH) _{1.02}
10	59.66	н.о.	»	40.34	»	»	»	1.87	Ca ₁₀ [P _{5.33} C _{0.67} O ₂₄](OH) _{1.33}
11	57.47	1.97	»	40.56	»	»	»	1.8	(Ca _{9.82} Sr _{0.12})[P _{5.46} C _{0.54} O ₂₄](OH) _{1.46}
12	58.63	н.о.	1.18	38.82	»	1.37	»	1.92	(Ca _{9.84} Mn _{0.16})[P _{5.22} C _{0.78} O ₂₄](OH) _{0.99}
13	60.54	»	0.62	37.55	»	1.29	»	2.04	(Ca _{9.94} Mn _{0.06})[P _{4.84} C _{1.16} O ₂₄](OH) _{1.09}
14	57.74	1.85	»	38.89	»	1.52	»	1.88	(Ca ₁₀ Mn _{0.00})[P _{5.32} C _{0.68} O ₂₄](OH) _{1.32}
поздний миоцен Late Miocene	59.35 ±1.32	0.5± 0.83	0.13± 0.34	39.52 ±1.16	0	0.46 ±0.64	0.04 ±0.1	1.92 ±0.1	(Ca _{9.82–10} Mn _{0–0.16} Sr _{0–0.18}) ₁₀ [P _{4.83–5.68} Si _{0–0.18} C _{0.14–1.17} O ₂₄](OH) _{0.83–1.61}
Врб-2									
15	62.0	н.о.	н.о.	38.0	н.о.	н.о.	н.о.	2.07	Ca ₁₀ [P _{4.83} C _{1.17} O ₂₄](OH) _{0.83}
16	59.92	»	»	40.08	»	»	»	1.89	Ca ₁₀ [P _{5.28} C _{0.72} O ₂₄](OH) _{1.28}
17	61.81	»	»	36.62	1.57	»	»	2.14	Ca ₁₀ [P _{4.67} S _{0.18} C _{1.15} O ₂₄](OH) _{1.03}
18	60.04	»	»	37.73	2.23	»	»	2.02	Ca ₁₀ [P _{4.96} S _{0.26} C _{0.78} O ₂₄](OH) _{1.03}
19	59.0	»	»	39.37	1.63	»	»	1.9	Ca ₁₀ [P _{5.26} S _{0.19} C _{0.55} O ₂₄](OH) _{1.64}
20	58.42	»	»	39.98	1.6	»	»	2.27	Ca ₁₀ [P _{4.4} S _{0.19} C _{0.41} O ₂₄](OH) _{1.78}
21	59.06	»	»	39.13	1.81	»	»	1.91	Ca ₁₀ [P _{5.23} S _{0.21} C _{0.56} O ₂₄](OH) _{1.65}
22	55.74	»	»	40.36	2.05	»	»	1.78	Ca ₁₀ [P _{5.61} S _{0.25} C _{0.14} O ₂₄](OH) _{2.11}
23	57.86	»	»	40.09	2.05	»	»	1.83	Ca ₁₀ [P _{5.46} S _{0.18} C _{0.29} O ₂₄](OH) _{1.96}
24	60.45	»	»	38.38	1.17	»	»	2.03	Ca ₁₀ [P _{4.93} S _{0.13} C _{0.94} O ₂₄](OH) _{1.19}
25	58.73	»	»	38.81	2.46	»	»	1.92	Ca ₁₀ [P _{5.21} S _{0.29} C _{0.5} O ₂₄](OH) _{1.79}
26	60.06	»	»	38.42	1.52	»	»	1.98	Ca ₁₀ [P _{5.05} S _{0.18} C _{0.77} O ₂₄](OH) _{1.41}
27	57.26	»	»	39.47	2.78	»	0.49	1.84	Ca ₁₀ [P _{5.44} S _{0.34} C _{0.22} O ₂₄](OH) _{1.41}
28	57.72	»	»	40.37	1.91	»	н. о.	1.81	Ca ₁₀ [P _{5.52} S _{0.23} C _{0.25} O ₂₄](OH) _{1.98}
29	60.06	»	»	38.27	1.67	»	»	1.99	Ca ₁₀ [P _{5.03} S _{0.19} C _{0.78} O ₂₄](OH) _{1.41}
30	60.3	»	»	37.53	2.17	»	»	2.04	Ca ₁₀ [P _{4.91} S _{0.58} C _{0.51} O ₂₄](OH) _{2.07}
31	60.44	»	»	37.67	1.89	»	»	2.03	Ca ₁₀ [P _{4.92} S _{0.22} C _{0.86} O ₂₄](OH) _{1.36}
32	60.47	»	»	37.11	2.42	»	»	2.07	Ca ₁₀ [P _{4.84} S _{0.28} C _{0.88} O ₂₄](OH) _{1.4}
33	60.08	»	»	37.87	2.05	»	»	2.01	Ca ₁₀ [P _{4.97} S _{0.24} C _{0.79} O ₂₄](OH) _{1.04}
34	60.38	»	»	37.41	2.21	»	»	2.04	Ca ₁₀ [P _{4.89} S _{0.25} C _{0.86} O ₂₄](OH) _{1.39}
35	60.26	»	»	38.05	1.59	»	»	2.01	Ca ₁₀ [P _{4.98} S _{0.18} C _{0.84} O ₂₄](OH) _{1.34}
36	60.89	»	»	37.34	1.77	»	»	2.07	Ca ₁₀ [P _{4.84} S _{0.2} C _{0.96} O ₂₄](OH) _{1.24}
37	59.58	»	»	37.96	2.46	»	»	1.99	Ca ₁₀ [P _{5.02} S _{0.29} C _{0.69} O ₂₄](OH) _{1.6}
38	60.13	»	»	37.08	2.79	»	»	2.06	Ca ₁₀ [P _{4.86} S _{0.32} C _{0.82} O ₂₄](OH) _{1.5}
39	61.11	»	»	37.1	1.79	»	»	2.11	Ca ₁₀ [P _{4.74} S _{0.2} C _{1.01} O ₂₄](OH) _{1.19}
40	61.27	»	»	36.37	2.36	»	»	2.14	Ca ₁₀ [P _{4.68} S _{0.27} C _{1.05} O ₂₄](OH) _{1.22}
ВРБ-3									
41	59.88	н.о.	н.о.	37.49	2.63	н.о.	н.о.	2.02	Ca ₁₀ [P _{4.94} S _{0.31} C _{0.75} O ₂₄](OH) _{1.56}
42	59.12	»	»	36.12	4.4	»	0.36	2.08	Ca ₁₀ [P _{4.82} S _{0.52} C _{0.66} O ₂₄](OH) _{1.76}
43	59.12	»	»	37.69	3.19	»	н.о.	1.99	Ca ₁₀ [P _{5.03} S _{0.38} C _{0.99} O ₂₄](OH) _{1.79}
44	58.79	»	»	38.87	2.34	»	»	1.92	Ca ₁₀ [P _{5.22} S _{0.28} C _{0.5} O ₂₄](OH) _{1.79}
45	57.73	»	»	39.93	2.34	»	»	1.83	Ca ₁₀ [P _{5.46} S _{0.28} C _{0.26} O ₂₄](OH) _{2.02}
46	57.3	»	»	42.14	н.о.	»	0.56	1.72	Ca ₁₀ [P _{5.8} C _{0.2} O ₂₄](OH) _{1.64}
47	60.16	»	»	37.7	2.14	»	н.о.	2.02	Ca ₁₀ [P _{4.94} S _{0.25} C _{0.81} O ₂₄](OH) _{0.44}
48	58.04	»	»	39.23	2.73	»	»	1.88	Ca ₁₀ [P _{5.33} S _{0.33} C _{0.34} O ₂₄](OH) _{1.99}
49	57.94	»	»	38.87	3.19	»	»	1.89	Ca ₁₀ [P _{5.29} S _{0.38} C _{0.35} O ₂₄](OH) _{2.02}
50	58.68	»	»	37.04	4.28	»	»	2.01	Ca ₁₀ [P _{4.98} S _{0.51} C _{0.51} O ₂₄](OH) ₂
51	56.58	»	»	39.53	2.92	0.97	»	1.82	Ca ₁₀ [P _{5.51} S _{0.16} C _{0.36} O ₂₄](OH) _{1.95}
52	58.84	»	»	39.33	1.83	н.о.	»	1.92	Ca ₁₀ [P _{5.27} S _{0.36} C _{0.37} O ₂₄](OH) _{1.99}



Продолжение таблицы 4 / Continuation of Table 4

№ обр. Sample No.	CaO	SrO	MnO	P ₂ O ₅	SO ₃	SiO ₂	Cl	Ca/P _{ат}	Формулы Formulas
53	58.23	»	»	38.96	2.81	»	»	1.89	Ca ₁₀ [P _{5.28} S _{0.34} C _{0.38} O ₂₄](OH) _{1.96}
54	58.65	»	»	37.56	3.4	»	0.39	1.98	Ca ₁₀ [P _{5.05} S _{0.41} C _{0.54} O ₂₄](OH) _{1.76}
55	56.66	»	»	40.22	3.12	»	н. о.	1.79	Ca ₁₀ [P _{5.6} S _{0.39} C _{0.01} O ₂₄](OH) _{2.38}
56	56.63	»	»	40.96	2.12	»	0.29	1.75	Ca ₁₀ [P _{5.7} S _{0.26} C _{0.04} O ₂₄](OH) _{2.14}
57	57.57	»	»	40.02	2.41	»	н. о.	1.82	Ca ₁₀ [P _{4.68} S _{0.27} C _{1.05} O ₂₄](OH) _{1.22}
58	54.76	2.4	»	35.68	6.68	»	0.54	1.95	Ca ₁₀ [P _{5.14} S _{0.85} C _{0.01} O ₂₄](OH) _{1.22}
59	57.44	н. о.	»	39.52	3.04	»	н. о.	1.84	Ca ₁₀ [P _{5.43} S _{0.37} C _{0.2} O ₂₄](OH) _{2.17}
Врб-4									
60	61.07	н. о.	н. о.	37.21	1.72	н. о.	н. о.	2.08	Ca ₁₀ [P _{4.81} S _{0.2} C _{0.99} O ₂₄](OH) _{1.21}
61	58.99	»	»	39.02	1.99	»	»	1.92	Ca ₁₀ [P _{5.22} S _{0.24} C _{0.54} O ₂₄](OH) _{1.7}
62	60.33	»	»	37.36	2.31	»	»	2.05	Ca ₁₀ [P _{4.88} S _{0.27} C _{0.85} O ₂₄](OH) _{1.42}
63	61.12	»	»	37.12	1.76	»	»	1.95	Ca ₁₀ [P _{5.13} S _{0.22} C _{0.65} O ₂₄](OH) _{1.57}
64	60.13	»	»	38.17	1.7	»	»	2.0	Ca ₁₀ [P _{5.01} S _{0.2} C _{0.79} O ₂₄](OH) _{1.41}
65	60.71	»	»	37.82	1.47	»	»	2.04	Ca ₁₀ [P _{4.91} S _{0.17} C _{0.92} O ₂₄](OH) _{1.25}
66	61.26	»	»	37.33	1.41	»	»	2.08	Ca ₁₀ [P _{4.81} S _{0.16} C _{1.05} O ₂₄](OH) _{1.13}
67	58.73	»	»	38.94	2.33	»	»	1.91	Ca ₁₀ [P _{5.23} S _{0.28} C _{0.49} O ₂₄](OH) _{1.79}
68	57.36	2.26	»	37.9	2.48	»	»	1.92	(Ca _{9.79} Sr _{0.21}) ₁₀ [P _{5.1} S _{0.3} C _{0.6} O ₂₄](OH) _{1.7}
69	59.71	1.76	»	36.57	1.96	»	»	2.07	(Ca _{9.84} Sr _{0.16}) ₁₀ [P _{4.76} S _{0.37} C _{0.2} O ₂₄](OH) _{1.22}
70	58.41	1.41	»	38.06	2.12	»	»	1.95	(Ca _{9.87} Sr _{0.13}) ₁₀ [P _{5.07} S _{0.25} C _{0.68} O ₂₄](OH) _{1.57}
плиоцен Pliocene	59.16 ±1.57	0.14 ±0.52	0	38.37 ±1.32	2.23 ±1.02	0.02 ±0.13	0.05 ±0.14	1.97 ±0.11	(Ca _{9.79-10} Sr _{0-0.21}) ₁₀ [P _{4.4-5.8} S _{0-0.85} C _{0.1-1.17} O ₂₄](OH) _{0.44-2.17}
Врб-5									
71	59.92	1.62	н. о.	37.39	1.07	н. о.	н. о.	2.03	(Ca _{9.86} Sr _{0.14}) ₁₀ [P _{4.85} S _{0.12} C _{1.03} O ₂₄](OH) _{1.09}
72	59.04	1.71	»	37.74	1.51	»	»	1.98	(Ca _{9.85} Sr _{0.15}) ₁₀ [P _{4.96} S _{0.18} C _{0.86} O ₂₄](OH) _{1.32}
73	59.65	н. о.	»	40.35	»	»	»	1.87	Ca ₁₀ [P _{5.34} C _{0.66} O ₂₄](OH) _{1.34}
74	60.71	»	»	39.29	»	»	»	1.96	Ca ₁₀ [P _{5.1} C _{0.9} O ₂₄](OH) _{1.1}
75	60.44	»	»	37.71	1.45	»	0.4	2.03	Ca ₁₀ [P _{4.92} S _{0.17} C _{0.91} O ₂₄](OH) _{1.05}
76	61.32	»	»	38.68	»	»	н. о.	2.01	Ca ₁₀ [P _{4.98} C _{1.02} O ₂₄](OH) _{0.98}
77	60.89	»	»	37.35	1.38	»	0.38	1.99	Ca ₁₀ [P _{5.01} S _{0.16} C _{0.83} O ₂₄](OH) _{1.23}
78	57.87	»	»	40.72	»	»	н. о.	1.96	Ca ₁₀ [P _{5.09} S _{0.17} C _{0.74} O ₂₄](OH) _{1.43}
79	57.48	»	»	40.54	1.51	»	0.47	1.8	Ca ₁₀ [P _{5.56} S _{0.18} C _{0.26} O ₂₄](OH) _{1.79}
80	58.62	»	»	40.12	1.26	»	н. о.	1.85	Ca ₁₀ [P _{5.4} S _{0.15} C _{0.45} O ₂₄](OH) _{1.7}
81	61.84	»	»	37.71	»	»	0.45	2.08	Ca ₁₀ [P _{4.81} C _{1.19} O ₂₄](OH) _{0.69}
82	58.79	»	»	37.78	1.84	1.59	н. о.	1.97	Ca ₁₀ [P _{5.07} Si _{0.25} S _{0.22} C _{0.46} O ₂₄](OH) _{1.51}
83	58.88	»	»	37.75	2.9	н. о.	0.47	1.98	Ca ₁₀ [P _{5.06} S _{0.34} C _{0.6} O ₂₄](OH) _{1.61}
84	57.89	»	»	38.11	1.91	1.53	0.56	1.93	Ca ₁₀ [P _{5.19} Si _{0.25} S _{0.23} C _{0.35} O ₂₄](OH) _{1.5}
85	60.18	»	»	38.61	1.21	н. о.	н. о.	1.98	Ca ₁₀ [P _{5.06} S _{0.14} C _{0.8} O ₂₄](OH) _{1.34}
86	58.97	1.53	»	37.39	2.11	»	»	2.0	(Ca _{9.99} Sr _{0.01}) ₁₀ [P _{4.93} S _{0.02} C _{1.05} O ₂₄](OH) _{0.97}
87	59.74	н. о.	»	38.55	1.71	»	»	1.96	Ca ₁₀ [P _{5.09} S _{0.2} C _{0.71} O ₂₄](OH) _{1.48}
Врб-6									
88	61.78	н. о.	н. о.	37.3	0.92	н. о.	н. о.	2.1	Ca ₁₀ [P _{4.76} S _{0.1} C _{1.14} O ₂₄](OH) _{0.96}
89	60.55	»	»	38.12	1.33	»	»	2.01	Ca ₁₀ [P _{4.96} S _{0.15} C _{0.89} O ₂₄](OH) _{1.26}
90	60.84	»	»	38.15	1.01	»	»	2.02	Ca ₁₀ [P _{4.95} S _{0.12} C _{0.95} O ₂₄](OH) _{1.19}
91	59.9	1.69	»	37.14	1.27	»	»	2.04	(Ca _{9.85} Sr _{0.15}) ₁₀ [P _{4.82} S _{0.15} C _{1.03} O ₂₄](OH) _{1.12}
92	59.99	н. о.	»	38.82	1.19	»	»	1.96	Ca ₁₀ [P _{5.1} S _{0.14} C _{0.76} O ₂₄](OH) _{1.38}
93	61.25	»	»	38.75	н. о.	»	»	2.0	Ca ₁₀ [P _{4.99} C _{1.01} O ₂₄](OH) _{0.99}
94	60.31	»	»	38.59	1.1	»	»	1.98	Ca ₁₀ [P _{5.05} S _{0.13} C _{0.82} O ₂₄](OH) _{1.31}
95	61.34	»	»	37.56	1.1	»	»	2.07	Ca ₁₀ [P _{4.83} S _{0.13} C _{1.04} O ₂₄](OH) _{1.09}
Врб-7									
96	59.11	н. о.	н. о.	37.49	1.57	1.36	0.47	2.0	Ca ₁₀ [P ₅ Si _{0.22} S _{0.19} C _{0.59} O ₂₄](OH) _{1.25}
97	59.06	»	»	38.36	2.58	н. о.	н. о.	1.95	Ca ₁₀ [P _{5.12} S _{0.31} C _{0.57} O ₂₄](OH) _{1.74}
98	59.41	»	»	37.56	3.33	»	»	2.01	Ca ₁₀ [P _{4.99} S _{0.39} C _{0.62} O ₂₄](OH) _{1.77}
99	59.12	»	»	38.75	2.13	»	»	1.93	Ca ₁₀ [P _{5.17} S _{0.25} C _{0.58} O ₂₄](OH) _{1.67}
Тит-1									
100	63.52	н. о.	н. о.	36.48	н. о.	н. о.	н. о.	2.21	Ca ₁₀ [P _{4.53} C _{1.47} O ₂₄](OH) _{0.53}
101	60.52	»	»	38.15	1.33	»	»	2.01	Ca ₁₀ [P _{4.97} S _{0.15} C _{0.88} O ₂₄](OH) _{1.26}
102	60.72	»	1.4	36.69	1.19	»	»	2.14	(Ca _{9.98} Mn _{0.02}) ₁₀ [P _{4.67} S _{0.13} C _{1.2} O ₂₄](OH) _{0.93}
103	59.69	1.52	н. о.	37.68	1.11	»	»	2.03	(Ca _{9.99} Sr _{0.01}) ₁₀ [P _{4.91} S _{0.13} C _{0.96} O ₂₄](OH) _{1.17}
104	61.15	н. о.	»	37.66	1.19	»	»	2.06	Ca ₁₀ [P _{4.86} S _{0.01} C _{1.13} O ₂₄](OH) _{0.88}



Продолжение таблицы 4 / Continuation of Table 4

№ обр. Sample No.	CaO	SrO	MnO	P ₂ O ₅	SO ₃	SiO ₂	Cl	Ca/P _{ат}	Формулы Formulas
105	61.0	»	»	37.67	1.33	»	»	1.93	Ca ₁₀ [P _{5.17} S _{0.14} C _{0.69} O ₂₄](OH) _{1.45}
106	61.0	»	»	39.0	н. о.	»	»	1.98	Ca ₁₀ [P _{5.04} C _{0.96} O ₂₄](OH) _{1.04}
Тит-2									
107	60.83	н. о.	н. о.	36.87	2.3	н. о.	н. о.	2.09	Ca ₁₀ [P _{4.78} S _{0.26} C _{0.96} O ₂₄](OH) _{1.3}
108	62.07	»	»	35.92	2.01	»	»	2.19	Ca ₁₀ [P _{4.56} S _{0.23} C _{1.23} O ₂₄](OH) _{1.1}
109	61.17	»	»	36.99	1.84	»	»	2.1	Ca ₁₀ [P _{4.77} S _{0.21} C _{1.02} O ₂₄](OH) _{1.19}
Тит-3									
110	61.35	н. о.	н. о.	36.82	1.83	н. о.	н. о.	2.11	Ca ₁₀ [P _{4.73} S _{0.21} C _{1.06} O ₂₄](OH) _{1.15}
111	59.28	»	»	39.46	1.26	»	»	1.9	Ca ₁₀ [P _{5.25} S _{0.15} C _{0.6} O ₂₄](OH) _{1.55}
112	60.5	»	»	37.7	1.8	»	»	2.02	Ca ₁₀ [P _{4.94} S _{0.21} C _{0.85} O ₂₄](OH) _{1.36}
113	58.92	1.37	»	38.82	0.89	»	»	1.85	(Ca _{9.88} Sr _{0.12}) ₁₀ [P _{5.35} S _{0.1} C _{0.55} O ₂₄](OH) _{1.55}
114	62.07	н. о.	»	36.9	1.03	»	»	2.13	Ca ₁₀ [P _{4.69} S _{0.12} C _{1.19} O ₂₄](OH) _{0.93}
Таврида / Tavrida									
115	58.39	н. о.	н. о.	40.96	н. о.	н. о.	0.65	1.81	Ca ₁₀ [P _{5.53} C _{0.47} O ₂₄](OH) _{1.35}
116	57.33	»	»	41.28	0.9	»	0.49	1.76	Ca ₁₀ [P _{5.68} S _{0.11} C _{0.21} O ₂₄](OH) _{1.76}
117	57.47	»	»	40.57	1.35	»	0.61	1.8	Ca ₁₀ [P _{5.57} S _{0.16} C _{0.27} O ₂₄](OH) _{1.72}
118	56.83	»	»	41.64	1.1	»	0.43	1.73	Ca ₁₀ [P _{5.78} S _{0.14} C _{0.08} O ₂₄](OH) _{1.94}
119	57.43	»	»	40.65	1.38	»	0.54	1.79	Ca ₁₀ [P _{5.58} S _{0.17} C _{0.25} O ₂₄](OH) _{1.77}
120	56.61	»	»	41.67	1.34	»	0.38	1.72	Ca ₁₀ [P _{5.81} S _{0.17} C _{0.02} O ₂₄](OH) _{2.04}
121	58.46	»	»	41.08	н. о.	»	0.46	1.72	Ca ₁₀ [P _{5.43} C _{0.57} O ₂₄](OH) _{1.3}
122	57.67	»	»	40.77	0.92	»	0.64	1.79	Ca ₁₀ [P _{5.58} S _{0.11} C _{0.31} O ₂₄](OH) _{1.62}
123	59.4	»	»	38.63	1.47	»	0.5	1.95	Ca ₁₀ [P _{5.13} S _{0.17} C _{0.7} O ₂₄](OH) _{1.16}
124	57.26	»	»	40.5	1.63	»	0.61	1.79	Ca ₁₀ [P _{5.57} S _{0.2} C _{0.23} O ₂₄](OH) _{1.8}
125	57.99	»	»	40.61	1.0	»	0.4	1.81	Ca ₁₀ [P _{5.52} S _{0.12} C _{0.36} O ₂₄](OH) _{1.5}
126	58.75	»	»	40.73	н. о.	»	0.52	1.83	Ca ₁₀ [P _{5.47} C _{0.53} O ₂₄](OH) _{1.32}
127	58.01	»	»	40.07	1.43	»	0.49	1.83	Ca ₁₀ [P _{5.45} S _{0.17} C _{0.38} O ₂₄](OH) _{1.9}
128	55.56	1.76	»	40.93	1.33	»	0.42	1.72	(Ca _{9.83} Sr _{0.17}) ₁₀ [P _{5.7} S _{0.16} C _{0.14} O ₂₄](OH) _{1.62}
129	57.56	н. о.	»	40.67	1.41	»	0.36	1.79	Ca ₁₀ [P _{5.57} S _{0.17} C _{0.26} O ₂₄](OH) _{1.81}
130	59.62	»	»	38.83	1.55	н. о.	1.95		Ca ₁₀ [P _{5.14} C _{0.86} O ₂₄](OH) _{1.14}
плейстоцен (гелазий) Pleistocene (Gelasian)	59.55 ±1.61	0.19 ±0.52	0.02 ±0.18	38.75 ±1.51	1.22 ±0.74	0.07 ±0.33	0.18 ±0.24	1.95 ±0.12	(Ca _{9.86–10} Sr _{0–0.14}) ₁₀ [P _{4.53–5.81} Si _{0–0.25} S _{0–0.39} C _{0.02–1.47} O ₂₄](OH) _{0.53–2.04}
Врб-8									
131	57.91	н. о.	н. о.	42.09	н. о.	н. о.	н. о.	1.74	Ca ₁₀ [P _{5.73} C _{0.27} O ₂₄](OH) _{1.71}
132	57.12	»	»	41.41	1.47	»	»	1.75	Ca ₁₀ [P _{5.72} S _{0.18} C _{0.1} O ₂₄](OH) _{2.08}
133	57.39	»	»	40.23	2.38	»	»	1.81	Ca ₁₀ [P _{5.53} S _{0.29} C _{0.18} O ₂₄](OH) _{2.01}
134	57.08	»	»	41.75	1.17	»	»	1.73	Ca ₁₀ [P _{5.77} S _{0.14} C _{0.09} O ₂₄](OH) _{2.05}
Врб-9									
135	59.69	н. о.	н. о.	40.31	н. о.	н. о.	н. о.	1.88	Ca ₁₀ [P _{5.33} C _{0.67} O ₂₄](OH) _{1.33}
136	57.46	»	»	42.54	»	»	»	1.71	Ca ₁₀ [P _{5.84} C _{0.16} O ₂₄](OH) _{1.84}
137	59.75	»	»	39.26	0.99	»	»	1.93	Ca ₁₀ [P _{5.18} S _{0.12} C _{0.7} O ₂₄](OH) _{1.42}
138	57.15	»	»	41.18	1.67	»	»	1.76	Ca ₁₀ [P _{5.68} S _{0.2} C _{0.12} O ₂₄](OH) _{0.4}
139	60.33	»	»	39.67	н. о.	»	»	1.93	Ca ₁₀ [P _{5.19} C _{0.81} O ₂₄](OH) _{1.19}
140	60.26	»	»	38.57	»	»	»	1.99	Ca ₁₀ [P _{5.05} Si _{0.18} C _{0.77} O ₂₄](OH) _{1.05}
141	56.43	»	»	37.71	»	5.86	»	1.9	Ca ₁₀ [P _{5.27} Si _{0.36} C _{0.37} O ₂₄](OH) _{1.27}
142	57.13	»	»	41.43	1.44	»	»	1.75	Ca ₁₀ [P _{5.72} S _{0.18} C _{0.1} O ₂₄](OH) _{1.08}
143	59.36	»	»	38.04	н. о.	2.6	»	1.98	Ca ₁₀ [P _{5.05} Si _{0.41} C _{0.54} O ₂₄](OH) _{1.05}
Врб-10									
144	57.51	н. о.	н. о.	40.85	1.64	н. о.	н. о.	1.78	Ca ₁₀ [P _{5.6} S _{0.2} C _{0.2} O ₂₄](OH) ₂
145	58.67	»	»	39.84	1.49	»	»	1.87	Ca ₁₀ [P _{5.36} S _{0.18} C _{0.46} O ₂₄](OH) _{1.72}
146	59.36	»	»	39.37	1.27	»	»	1.91	Ca ₁₀ [P _{5.23} S _{0.15} C _{0.62} O ₂₄](OH) _{1.53}
147	60.77	»	»	37.83	1.4	»	»	2.04	Ca ₁₀ [P _{4.91} S _{0.16} C _{0.93} O ₂₄](OH) _{1.18}
148	59.01	»	»	39.24	1.75	»	»	1.91	Ca ₁₀ [P _{5.24} S _{0.4} C _{0.36} O ₂₄](OH) _{2.04}
149	57.58	»	»	40.62	1.8	»	»	1.8	Ca ₁₀ [P _{5.56} S _{0.22} C _{0.22} O ₂₄](OH) ₂
150	59.12	»	»	39.33	1.55	»	»	1.87	Ca ₁₀ [P _{5.34} S _{0.19} C _{0.47} O ₂₄](OH) _{1.72}
151	60.91	»	»	37.67	1.42	»	»	2.05	Ca ₁₀ [P _{4.88} S _{0.16} C _{0.96} O ₂₄](OH) _{1.2}
плейстоцен (калорий) Pleistocene (Calabrian)	58.57 ±1.39	0	0	39.95 ±1.48	1.02 ±0.79	0.4 ±1.37	0	1.86 ±0.1	Ca ₁₀ [P _{4.88–5.84} Si _{0–0.41} S _{0–0.4} C _{0.09–0.93} O ₂₄](OH) _{0.4–2.08}

№ обр. Sample No.	CaO	SrO	MnO	P ₂ O ₅	SO ₃	SiO ₂	Cl	Ca/P _{ат}	Формулы Formulas
Тит-4									
152	62.26	н.о.	н.о.	36.6	1.14	н.о.	н.о.	2.15	Ca ₁₀ [P _{4.64} S _{0.13} C _{1.23} O ₂₄](OH) _{0.9}
153	58.71	»	»	39.97	1.32	»	»	1.86	Ca ₁₀ [P _{5.37} S _{0.15} C _{0.48} O ₂₄](OH) _{1.67}
154	59.86	»	»	38.75	1.39	»	»	1.96	Ca ₁₀ [P _{5.11} S _{0.19} C _{0.7} O ₂₄](OH) _{1.49}
155	56.78	»	»	41.08	2.14	»	»	1.75	Ca ₁₀ [P _{5.71} S _{0.26} C _{0.03} O ₂₄](OH) _{2.23}
156	59.45	»	»	38.51	2.04	»	»	1.96	Ca ₁₀ [P _{5.11} S _{0.24} C _{0.65} O ₂₄](OH) _{1.59}
157	58.68	»	»	40.18	1.14	»	»	1.85	Ca ₁₀ [P _{5.4} S _{0.14} C _{0.46} O ₂₄](OH) _{1.68}
158	60.88	»	»	37.21	1.91	»	»	2.08	Ca ₁₀ [P _{4.8} S _{0.22} C _{0.98} O ₂₄](OH) _{1.24}
Тит-5									
159	58.59	н.о.	н.о.	40.24	1.17	н.о.	н.о.	1.84	Ca ₁₀ [P _{5.42} S _{0.14} C _{0.44} O ₂₄](OH) _{1.7}
160	57.19	»	»	41.57	1.24	»	»	1.74	Ca ₁₀ [P _{5.73} S _{0.15} C _{0.12} O ₂₄](OH) _{2.03}
161	63.46	»	»	35.25	1.29	»	»	2.28	Ca ₁₀ [P _{4.38} S _{0.14} C _{1.48} O ₂₄](OH) _{0.66}
Тит-6									
162	58.2	н.о.	н.о.	39.38	2.42	н.о.	н.о.	1.88	Ca ₁₀ [P _{5.33} S _{0.28} C _{0.39} O ₂₄](OH) _{1.89}
163	60.14	»	»	37.76	2.1	»	»	2.02	Ca ₁₀ [P _{4.95} S _{0.23} C _{0.82} O ₂₄](OH) _{1.41}
164	58.02	»	»	40.57	1.31	»	»	1.81	Ca ₁₀ [P _{5.52} S _{0.17} C _{0.31} O ₂₄](OH) _{1.86}
166	56.22	»	»	41.1	2.68	»	»	1.73	Ca ₁₀ [P _{5.77} S _{0.23} O ₂₄](OH) _{2.23}
167	59.35	»	»	39.55	1.1	»	»	1.9	Ca ₁₀ [P _{5.26} S _{0.13} C _{0.61} O ₂₄](OH) _{1.52}
168	56.82	»	»	41.42	1.76	»	»	1.74	Ca ₁₀ [P _{5.75} S _{0.22} C _{0.03} O ₂₄](OH) _{2.19}
169	64.95	»	»	35.05	н.о.	»	»	2.35	Ca ₁₀ [P _{5.04} C _{0.96} O ₂₄](OH) _{0.25}
170	56.43	»	»	42.23	1.34	»	»	1.69	Ca ₁₀ [P _{5.9} S _{0.1} O ₂₄](OH) _{2.1}
171	60.83	»	»	36.3	2.87	»	»	2.12	Ca ₁₀ [P _{4.71} S _{0.33} C _{0.96} O ₂₄](OH) _{1.37}
155	58.89	»	»	39.0	2.11	»	»	1.91	Ca ₁₀ [P _{5.22} S _{0.25} C _{0.53} O ₂₄](OH) _{1.72}
Тит-7									
156	56.62	н.о.	н.о.	40.22	3.16	н.о.	н.о.	1.78	Ca ₁₀ [P _{5.6} S _{0.16} S _{0.39} C _{0.01} O ₂₄](OH) _{2.38}
голоцен Holocene	59.16 ±2.34	0	0	39.14 ±2.09	1.7 ±0.73	0	0	1.92 ±0.18	Ca ₁₀ [P _{4.38–5.9} S _{0–0.33} C _{0–1.48} O ₂₄] (OH) _{0.25–2.38}

Примечание: н. о. — не обнаружено.

Note: н. о. — not detected.

Органический матрикс

Присутствие органического вещества в ископаемых костях легко выявляется термическим методом (Смирнов и др., 2009; Votyakov et al., 2010). На полученных нами кривых нагревания в диапазоне 20–600 °C зарегистрированы все три характерных для костей термических эффекта, но весьма различно проявившихся у костей разного возраста. В случае костей плиоцен-палеоплейстоценовых верблюдов на кривых нагревания

регистрируются два малоинтенсивных термических эффекта (рис. 16): 1) эндотермический с экстремумом при 105–115 °C, обусловленный низкотемпературной дегидратацией (абсорбированная вода) кости; 2) экзотермический с экстремумом при 300–329 °C, отражающий выгорание органического вещества с потерей веса 1–2.5 %. Кроме того, часто наблюдаются дополнительные эндотермические пики в области 700–800 °C, обусловленные термодиссоциацией карбонатов.

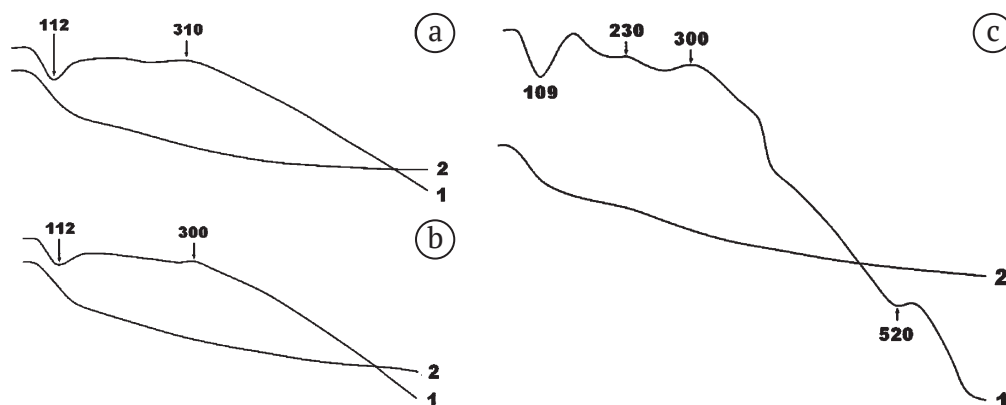


Рис. 16. Типичные данные ДТА костей плиоценовых (a, b) и плейстоценовых (c) верблюдов: 1, 2 — кривые соответственно нагревания и потери веса. Цифры на кривых нагревания — температуры экстремумов в °C. Проанализированные образцы: a — Тит-2, b — Тит-3, c — Тит-1

Fig. 16. Typical DTA data on the bones of Pliocene (a, b) and Pleistocene (c) camels: 1, 2 — heating and weight loss curves, respectively. The numbers on the heating curves are the extreme temperatures in °C. Analyzed samples: a — Tit-2, b — Tit-3, c — Tit-1



В случае костей верблюдов голоценового возраста на кривых нагревания присутствуют три термических эффекта (рис. 17): 1) эндотермический пик с экстремумом при 100–112 °С, обусловленный низкотемпературной дегидратацией; 2) преобладающий по интенсивности экзотермический пик В1 с экстремумом при 320–340 °С; 3) дополнительный экзотермический пик В2 с экстремумом при 340–380 °С. Оба экзотермических эффекта отражают выгорание органического вещества с потерей от 7 до 17 % исходной массы и регистрируемым выделением H_2O , NO , CO_2 .

Согласно полученным данным, термические свойства костей строго коррелируются с геологическим возрастом ископаемых верблюдов. Термические эффекты выгорания костного органического вещества хорошо реализуются только в результатах анализа голоценовых костей. В случае более древних костей эти эффекты проявляются незначительно. Очевидно, что выявленная разница результатов ДТА обусловлена резким сокращением содержания коллагена с удревнением костей. Последнее подтверждается непосредственным определением содержания $C_{орг}$. В костях

наиболее молодых — голоценовых — верблюдов содержание $C_{орг}$ оценивается в (9.78 ± 1.46) мас. %, в костях калабрийских верблюдов оно снижается в 1.5–2 раза — до (5.67 ± 3.01) мас. %, а в костях миоцен-гелазийских верблюдов падает еще в 2.5 раза — до (2.24 ± 1.6) мас. %.

Выделение костного коллагена из исследуемых костей осуществлялось методом химической деминерализации. Наиболее высокий показатель выхода костного органического вещества — (13.98 ± 5.92) мас. % — показали кости голоценовых верблюдов. В случае костей плейстоценовых верблюдов этот выход сокращается почти в 2 раза — до (7.2 ± 3.23) мас. %, а в случае миоцен-плиоценовых уменьшается еще в 2.5 раза — до (2.79 ± 3.25) мас. %. Полученный костный коллаген широко варьируется по окраске от бурого и темно-бурого в случае плиоцен-плейстоценовых костей до буровато-желтого и желтого в голоценовых (рис. 18). Это обусловлено окислением и структурной деградацией органического вещества в ходе фоссилизации захороненных костей, степень которых, разумеется, возрастает с геологическим возрастом костей.

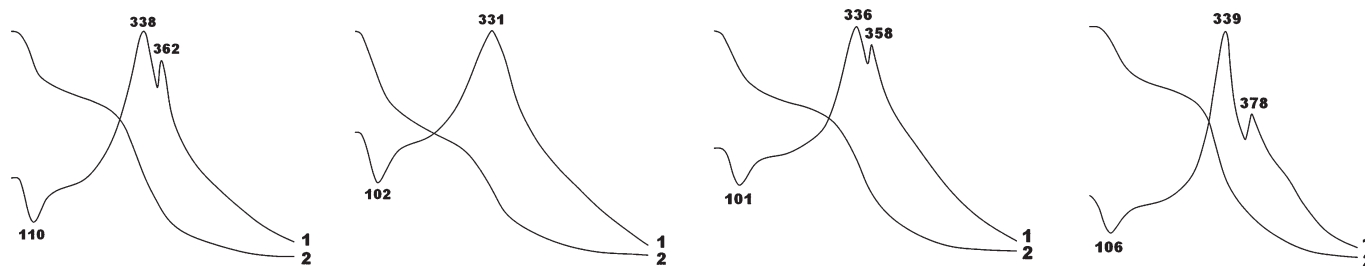


Рис. 17. Типичные данные ДТА костей голоценовых верблюдов: 1, 2 — кривые соответственно нагревания и потери веса. Цифры на кривых нагревания — температуры экстремумов в °С. Проанализированные образцы, слева направо: Тит-4, Тит-5, Тит-6, Тит-7

Fig. 17. Typical DTA data for the bones of Holocene camels: 1, 2 — heating and weight loss curves, respectively. The numbers on the heating curves are the extreme temperatures in °C. Analyzed samples, from left to right: Tit-4, Tit-5, Tit-6, Tit-7

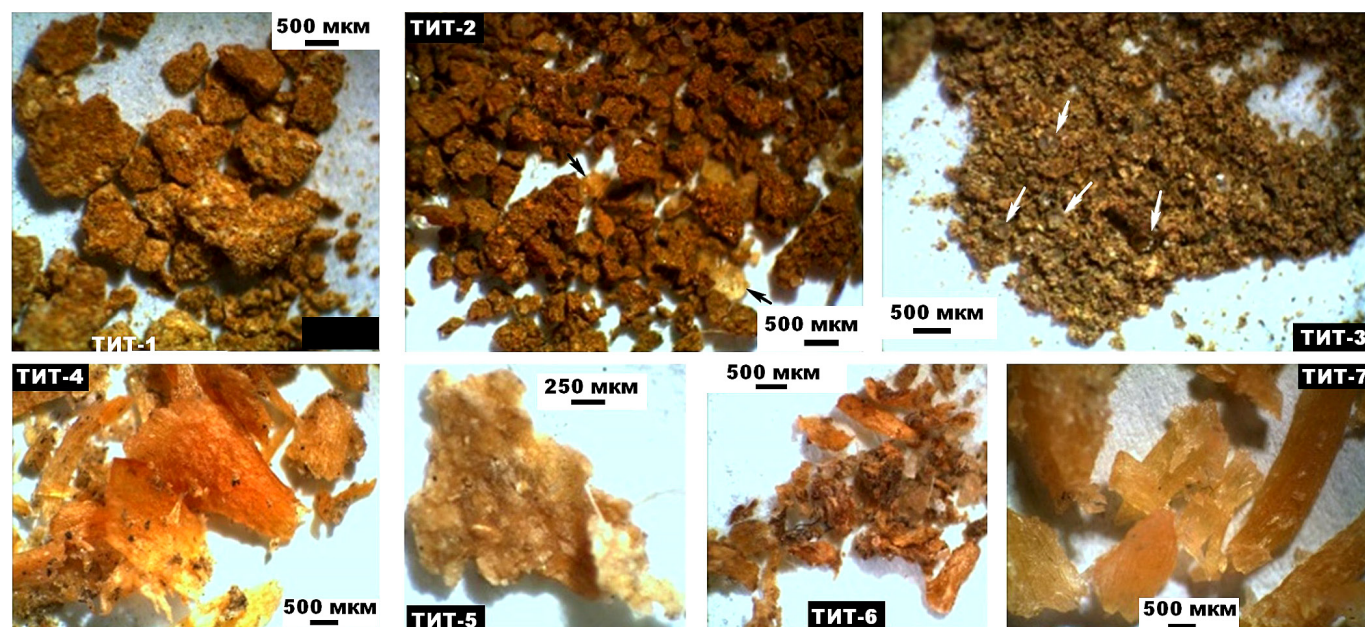


Рис. 18. Внешний вид коллагена, выделенного из костей раннеплейстоценовых (гелазийских) (Тит-1, 2, 3) и голоценовых (Тит-4, 5, 6, 7) верблюдов. Стрелками показаны микровключения минеральных частиц

Fig. 18. Appearance of collagen isolated from bones of Early Pleistocene (Gelasian) (Tit-1, 2, 3) and Holocene (Tit-4, 5, 6, 7) camels. Arrows show microinclusions of mineral particles

Содержание углерода и азота в органической части коллагена колеблется в пределах соответственно 26–32 и 10.2–11.66 мас. %, снижаясь в направлении от голоценовых костей к палеоплейстоценовым. Атомное отношение C/N изменяется в рамках 3.1–3.43. Анализ содержания неорганических примесей указал на обогащение ими органического матрикса в направлении от молодых костей к древним в 15–20 раз (табл. 6). При этом для некоторых компонентов установлены anomalously высокие расхождения. Так, при переходе от относительно молодых костей к древним содержание CaO и CO₂ возрастает в 35–40 раз, а содержание Fe₂O₃ и вообще подсакивает более чем в 300 раз. Очевидно, что такие скачки концентрации обусловлены отмеченной

выше эпигенетической карбонатизацией и ожелезнением, степень которых сильно возрастает по мере удреждения костей. Особый интерес вызывают вариации содержания в коллагене серы, которая изначально является важным компонентом аминокислот (Анищенко, Шанина, 2008). В нашем случае валовое содержание серы в органическом матриксе костей при переходе от молодых костей к древним не снижается, как можно было ожидать, а возрастает в два раза.

Аминокислотный состав костного коллагена удалось проанализировать в костях позднеплейстоценового и голоценового возраста. В результате проведенного анализа в составе органических веществ обнаружены 15 аминокислот (табл. 7), представляющих обе

Таблица 6. Химический состав примесей в коллагене ископаемых верблюдов, мас. %

Table 6. Chemical composition of admixtures in fossil camel collagen, wt. %

Объекты / Objects	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	P ₂ O ₅	CO ₃	SO ₃	Cl	Сумма Sum
Верблюды плиоцен-плейстоценовые Pliocene-Pleistocene camels	1.56 ± 1.4	0.69 ± 0.6	25.77 ± 15.9	19.29 ± 12.25	3.57 ± 1.28	11.6 ± 8.74	0.84 ± 0.55	н. о.	63.33 ± 14.74
Верблюды голоценовые Holocene camels	0.13 ± 0.25	0.08 ± 0.21	0.08 ± 0.23	0.47 ± 1.06	0.04 ± 0.14	0.33 ± 0.78	0.43 ± 0.24	2.08 ± 1	3.63 ± 1.88

Таблица 7. Аминокислотный состав костного коллагена верблюдов позднеплейстоценового (ВРБ-9) и голоценового (остальные в последовательности омоложения) возраста, мг/г (%)

Table 7. Amino acid composition of bone collagen of camels of Late Pleistocene (ВРБ-9) and of Holocene (rest in the rejuvenation sequence) ages, mg/g (%)

Аминокислоты / Amino acids	Образцы / Samples				
	ВРБ-9	ТИТ-5	ТИТ-4	ТИТ-6	ТИТ-7
Глицин (Гл) / Glycine (Gl)	193.8 (23.9)	155.26 (22.07)	200.733 (23.25)	145.13 (19.81)	204.89 (22.4)
D-Аланин (Ал) / D-Alanine (Al)	1.883 (0.23)	1.209 (0.17)	1.36 (0.16)	1.128 (0.15)	1.022 (0.11)
L-Аланин (Ал) / L-Alanin (Al)	83.18 (10.26)	60.266 (8.57)	88.829 (10.29)	69.079 (9.43)	88.587 (9.68)
Валин (В) / Valin (V)	27.38 (3.38)	22.448 (3.19)	17.7 (2.05)	20.016 (2.73)	25.931 (2.83)
Лейцин (Л) / Leucine (L)	32.18 (3.97)	29.588 (4.21)	32.162 (3.73)	29.939 (4.09)	34.626 (3.79)
Изолейцин (ИЛ) / Isoleucine (IL)	12.553 (1.55)	10.658 (1.52)	6.693 (0.77)	9.66 (1.32)	11.724 (1.28)
Алифатические (А) / Aliphatic (A)	350.976 (43.29)	279.429 (39.73)	347.477 (40.25)	274.952 (37.53)	366.78 (40.09)
Фенилаланин / Pheninalanine	22.89 (2.82)	20.924 (2.97)	21.024 (2.44)	19.284 (2.63)	22.64 (2.47)
Тирозин (Ти) / Tyrosine (Ti)	31.621 (3.9)	30.421 (4.32)	28.339 (3.28)	31.631 (4.32)	39.521 (4.32)
Ароматические (АР) / Aromatic (AR)	54.511 (6.72)	51.345 (7.29)	49.363 (5.72)	50.915 (6.95)	62.161 (6.79)
Лизин (Лз) / Lysine (Lz)	22.297 (2.75)	20.758 (2.95)	27.95 (3.24)	27.615 (3.77)	43.351 (4.74)
Основные (О) / Basic (B)	22.297 (2.75)	20.758 (2.95)	27.95 (3.24)	27.615 (3.77)	43.351 (4.74)
D-Глутаминовая кислота (ГК) D-Glutamine acid (GA)	0	1.132 (0.16)	1.654 (0.19)	0.869 (0.12)	0
L-Глутаминовая кислота (ГК) L-Glutamine acid (GA)	64.842 (8.0)	57.854 (8.22)	72.073 (8.35)	59.449 (8.11)	77.965 (8.49)
D-Аспарагиновая кислота (АК) D-Aspartic acid (AA)	2.416 (0.3)	1.45 (0.21)	2.148 (0.25)	1.545 (0.21)	1.501 (0.16)
L- Аспарагиновая кислота (АК) L-Aspartic acid (AA)	35.072 (4.33)	34.277 (4.87)	36.017 (4.17)	34.195 (4.67)	42.874 (4.69)
Кислые (К) / Acidic (A)	102.33 (12.63)	94.713 (13.46)	111.892 (12.96)	96.058 (13.11)	122.34 (13.34)
Серин (С) / Serin (C)	42.915 (5.29)	34.355 (4.88)	39.596 (4.59)	33.198 (4.53)	39.598 (4.33)
Треонин (Тр) / Threonine (Tr)	30.442 (3.75)	30.607 (4.35)	43.361 (5.02)	45.134 (6.16)	38.822 (4.24)
Гидроксильные / Hydroxyl	73.357 (9.04)	64.962 (9.23)	82.957 (9.61)	78.332 (10.69)	78.42 (8.57)
Пролин (Пр) / Proline (Pr)	120.709 (14.89)	107.458 (15.28)	140.708 (16.3)	111.673 (15.24)	145.802 (15.94)
Гидроксипролин (Ипр) Hydroxyproline (YPr)	77.231 (9.52)	61.506 (8.74)	83.613 (9.69)	85.046 (11.61)	79.411 (8.68)
Имино (И) / Imino (I)	197.94 (24.41)	168.964 (24.02)	224.321 (25.99)	196.719 (26.85)	225.213 (24.62)
Метионин (М) / Methionine (M)	9.454 (1.16)	23.293 (3.32)	19.273 (2.22)	8.03 (1.1)	16.414 (1.85)
Серусодержащие (СС) Sulfur-containing (SS)	9.454 (1.16)	23.293 (3.32)	19.273 (2.23)	8.03 (1.1)	16.414 (1.85)
ИТОГО / TOTAL	810.865	703.464	863.23	731.616	914.679



серии (незаменимых и заменимых) и шесть групп — алифатических (А), основных (О), кислых (К), гидроксильных (Г), имино (И), серусодержащих (СС). Обнаружение серусодержащего метионина является особенно показательным, поскольку такие аминокислоты считаются неустойчивыми при фоссилизации (Шанина, Голубев, 2010).

Полученные данные показали, что в составе большинства выявленных аминокислот присутствует только L-форма. Исключение представляют аланин, глутаминовая и аспарагиновая кислоты. Как известно, появление D-форм в аминокислотах обусловлено рацемизацией — самопроизвольным неферментативным превращением первичной L-формы в D-форму, которое при жизни происходит очень медленно, но ускоряется после смерти животного и может служить важным критерием как биологического возраста, так и степени фоссилизации ископаемого биоорганического вещества в геологических объектах (Анищенко, Шанина, 2009; Анищенко, Шанина, 2010; Котельникова, 2014; Каткова, Шанина, 2019). В случае исследуемых верблюдов величина весовой пропорции D/L в упомянутых выше аминокислотах, служащая критерием степени рацемизации, колеблется в пределах 0–0.07, коррелируясь с возрастом костей только в аспарагиновой кислоте. В целом полученные значения, во-первых, соответствуют относительно молодым биологически животным, а во-вторых, свидетельствуют о сравнительно хорошей сохранности их остатков (Юусе, 2006).

Общее содержание аминокислот колеблется в пределах 700–915 мг/г, не коррелируясь с геологическим возрастом костей. Полученные высокие содержания аминокислот, а также доминирование среди индивидуальных аминокислот глицина, аланина, пролина и гидроксипролина подтверждают коллагеновый состав деминерализованных костных остатков и его хорошую сохранность. Пропорция между незаменимыми и заменимыми кислотами колеблется в узких пределах от 0.17 до 0.26, не обнаруживая корреляции с геологическим возрастом верблюдов. По распределению групп и отдельных аминокислот исследованные образцы так-

же довольно однообразны (в направлении геологического омоложения костных остатков).

ВРБ-9: глицин (А) > пролин (И) > аланин (А) > гидроксипролин (И) > глутаминовая кислота (К) > серин (Г) > аспарагиновая кислота (К) > лейцин (Л) > тирозин (АР) > треонин (Г) > валин (А) > фенилаланин (АР) > лизин (О) > изолейцин (А) > метионин (СС). НЗ/З = 0.24.

ТИТ-5: глицин (А) > пролин (И) > аланин (А) = гидроксипролин (И) > глутаминовая кислота (К) > аспарагиновая кислота (К) > серин (Г) > треонин (Г) > тирозин (АР) > лейцин (А) > метионин (СС) > валин (А) > фенилаланин (АР) > лизин (О) > изолейцин (А). НЗ/З = 0.26.

ТИТ-4: глицин (А) > пролин (И) > аланин (А) = гидроксипролин (И) > глутаминовая кислота (К) > треонин (Г) > серин (Г) > аспарагиновая кислота (К) > лейцин (А) > тирозин (АР) > лизин (О) > фенилаланин (АР) > метионин (СС) > валин (А) > изолейцин (А). НЗ/З = 0.24.

ТИТ-6: глицин (А) > пролин (И) > гидроксипролин (И) > аланин (А) > глутаминовая кислота (К) > треонин (Г) > аспарагиновая кислота (К) > серин (Г) > тирозин (АР) > лейцин (А) > лизин (О) > валин (А) > фенилаланин (АР) > изолейцин (А) > метионин (СС). НЗ/З = 0.28.

ТИТ-7: глицин (А) > пролин (И) > аланин (А) > гидроксипролин (И) > глутаминовая кислота (К) > лизин (О) > серин (Г) > тирозин (АР) > треонин (Г) > лейцин (А) > валин (А) > аспарагиновая кислота (К) > валин (А) > фенилаланин (АР) > метионин (СС) > изолейцин (А). НЗ/З = 0.17.

Из приведенных последовательностей следует, что в костном коллагене позднеплейстоцен-голоценовых верблюдов реализуется универсальный ряд снижения содержания групп аминокислот в направлении: алифатические > имино > кислые > гидроксильные > ароматические > основные > серусодержащие.

Картины некоторой хронологической деградации коллагена в верблюжьих костях наглядно выявляются при СЭМ-исследованиях. В случае голоценовых костей в коллагене хорошо сохраняется первичная плотность и волокнистость без явных признаков деструкции (рис. 19). В более древних костях первичная волокнистость в коллагене практически отсутствует, будучи за-

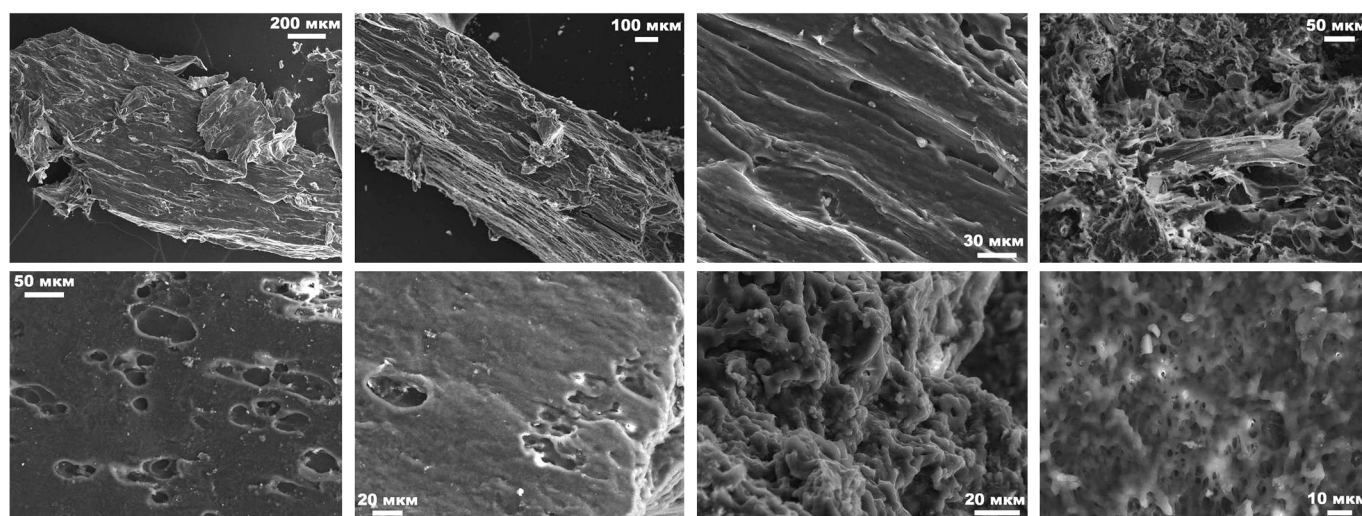


Рис. 19. СЭМ-изображения микростроения коллагена, выделенного из костей голоценовых верблюдов (Тит-4-7). СЭМ-изображения в режиме вторичных электронов

Fig. 19. SEM images of the microstructure of collagen isolated from the bones of Holocene camels (Tit-4-7). SEM images in secondary electron mode

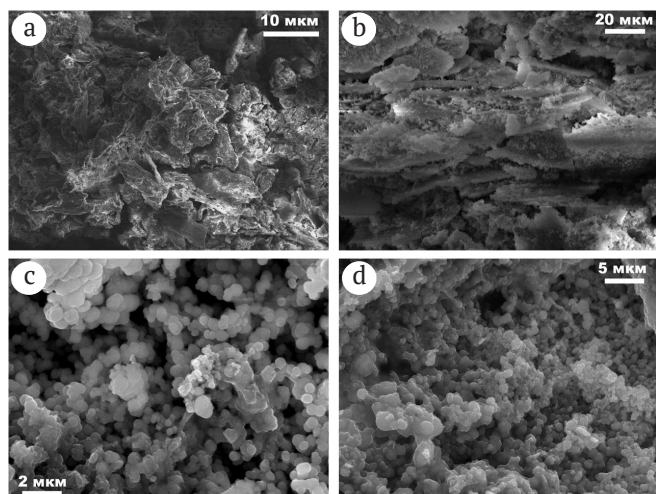


Рис. 20. СЭМ-изображения микростроения коллагена, выделенного из костей раннеплейстоценовых (гелазийских) верблюдов, с фрагментацией первичных волокон (a, b) и субмикронными глобулярными формами бактериального происхождения (Тит-3). СЭМ-изображения в режиме вторичных электронов

Fig. 20. SEM images of the microstructure of collagen isolated from the bones of Early Pleistocene (Gelasian) camels, with fragmentation of primary fibers (a, b) and submicron globular forms of bacterial origin (Tit-3). SEM images in secondary electron mode

мешенной разориентированными фрагментами волокон, иногда до порошковидности и часто в комбинации с микроглобулярными бактериальными формами (рис. 20). Последнее вообще характерно для интенсивно фоссилизированных ископаемых костей (Майдль, Филиппов, 2018). Понятно, что именно бактериальная пиритизация и объясняет отмеченное выше двукратное увеличение содержания серы в коллагене древних костей.

Выявляющаяся хронологическая деградация костного коллагена хорошо демонстрируется изменением спектров комбинационного рассеяния. В спектрах коллагена голоценовых костей регистрируется сильная люминесценция с весьма незначительным проявлением рамановских линий (рис. 21, a). Это свидетельствует о хорошей сохранности органического вещества. В случае древних костей в спектрах КР доминируют ра-

мановские линии G и D, указывающие на присутствие сильно преобразованного (углеродизированного) органического вещества, в сочетании со множеством линий от минеральных примесей (рис. 21, b).

Палеоэкологические изотопные индикаторы

Осуществлялись измерения изотопного состава углерода и кислорода в биоапатите, углерода и азота в выделенном из костей коллагене. Анализ коллагена производился в режиме непрерывного потока гелия (CF-IRMS) на аналитическом комплексе, включающем в себя элементный анализатор Flash EA 1112, соединенный через газовый коммутатор Conflo IV с масс-спектрометром Delta V Advantage. В процессе работы были использованы международные стандарты V-PDB, USGS-40 (L-Glutamic acid) и лабораторный стандарт Acetanilide (C_8H_9NO). Кроме того, определялся изотопный состав стронция, присутствующего как примесь в биоапатите.

В ходе анализа были получены полные изотопные данные по всем исследованным образцам биоапатита (табл. 8). В части коллагена изотопные данные по азоту были получены только для верблюдов моложе гелазия. Это обусловлено тем, что измененный коллаген в костях более древних верблюдов содержит недостаточное количество азота.

Согласно полученным данным, исследованные нами кости ископаемых верблюдов на фоне других плейстоцен-голоценовых млекопитающих, обитавших на территории Европы и севере Евразии, характеризуются аномальными изотопными свойствами как по биоапатиту (рис. 22), так и костному коллагену (рис. 23). Это выражается в том, что биоапатит в костных остатках верблюдов демонстрирует сочетание относительно изотопно-тяжелого углерода ($-11...-4\text{‰}$) и изотопно-тяжелого кислорода ($20-26\text{‰}$). По коллагену верблюды отличаются аномально-тяжелым азотом ($7-14\text{‰}$) и большей частью изотопно-утяжеленным углеродом ($-22...-14\text{‰}$). Такие особенности могут указывать на обитание верблюдов, в отличие других плейстоцен-голоценовых животных, в гораздо более теплых климатических условиях.

Для позднемiocеновых верблюдов *Paracamelus* cf. *aguirrei* (Ростовская область) по изотопным данным

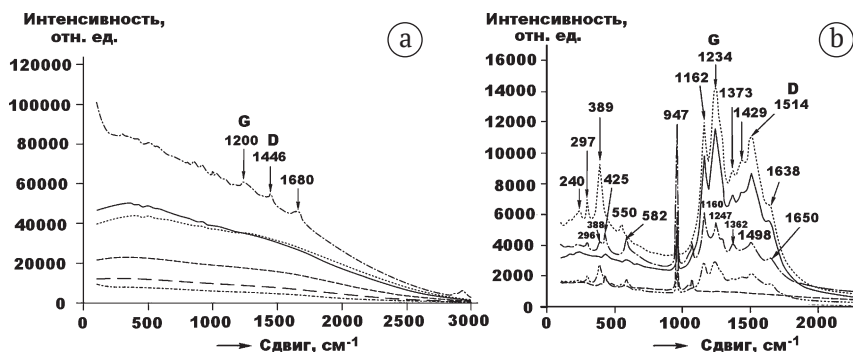


Рис. 21. Спектры комбинационного рассеяния, полученные от костного коллагена: а — голоценовых верблюдов (обр. Тит-4-7); б — плиоцен-плейстоценовых верблюдов (обр. Тит-1-3)

Fig. 21. Raman spectra obtained from bone collagen: (a) Holocene camels (sample Tit-4-7); b — Pliocene-Pleistocene camels (sample Tit-1-3)



Таблица 8. Изотопный состав вещества костных остатков ископаемых верблюдов

Table 8. Isotopic composition of the substance of bone remains of fossil camels

№ п/п No.	№ обр. Sample No.	Биоапатит / Bioapatite, ‰		Коллаген / Collagen, ‰	
		$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$	$\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$
1	Врб-1	-5.01	25.85	-32.24	н. о.
поздний миоцен / Late Miocene		-5.01	25.85	-32.24	н. о.
2	Врб-2	-7.21	18.14	-28.24	н. о.
3	Врб-3	-6.99	23.94	н. о.	
4	Врб-4	-6.75	23.64	-27.93	н. о.
Плиоцен / Pliocene		-6.19 ± 1.09	23.48 ± 3.16	30.16 ± 2.4	н. о.
5	Врб-5	-7.79	23.15	-27.62	н. о.
6	Врб-6	-10.45	22.72	-27.09	н. о.
7	Врб-7	-10.94	24.56	-26.8	н. о.
8	Тит-1	-8.75	22.6	-30.71	н. о.
9	Тит-2	-9.76	21.94	-27.41	н. о.
10	Тит-3	-9.46	21.73	-26.47	н. о.
плейстоцен (гелазийский век) Pleistocene (Gelasian)		-9.49 ± 1.15	22.78 ± 1.01	-27.68 ± 1.54	н. о.
11	Врб-8	-10.18	22.97	-18.68	8.24
12	Врб-9	-9.18	24.54	-20.03	6.53
13	Врб-10	-9.61	24.99	-24.48	н. о.
14	3.4	-9.5	24.4	-13.75	12.52
15	Титов	н. о.		-18.75	12.42
плейстоцен (калабрийский, тибанийский и поздний века) Pleistocene (Calabrian, Chibanian and Late ages)		-9.62 ± 0.42	24.22 ± 0.87	-19.14 ± 7.94	7.94 ± 5.15
16	Тит-4	-8.79	23.4	-18.69	8.09
17	Тит-5	-7.74	24.65	-17.61	9.5
18	Тит-6	-8.35	19.54	-17.49	11.34
19	Тит-3	-7.54	24.76	-15.46	10.74
Голоцен / Holocene		-8.11 ± 0.57	23.09 ± 2.44	-17.31 ± 1.35	9.92 ± 1.44

Примечание. Статистические оценки: среднее $\pm$ стандартное отклонение. н. о. — не определено

Note. Statistical estimates: mean $\pm$ standard deviation. н. о. — not determined

Рис. 22. Изотопный состав углерода и кислорода в биоапатите ископаемых костных остатков и в карбонатах эталонных геологических объектов:

1 — плейстоценовые лошади со стоянки Заозерье (Пермская область); 2, 3 — то же соответственно из Якутии и Западной Чукотки; 4, 5 — мамонтовая фауна соответственно с территорий Печорского Приуралья и Западной Сибири; 6 — мамонтовая фауна с Западной Европы; 7 — плейстоценовые лошади, Нидерланды; 8, 9 — люди эпох мезолита и неолита; 10, 11 — соответственно гигантопитек и орангутан, Южный Китай; 12 — карбонатные отложения в современных речных осадках, Пермский край; 13 — морские карбонатолиты; М, ПЛ, ПГ, ПК, ПКТ, Г — верблюды Северной Евразии с геологическим возрастом соответственно позднемиоценовым, плиоценовым, плейстоцен-гелазийским, плейстоцен-калабрийским, плейстоцен-калабрийско-чибанийским, голоценовым. США — данные по североамериканским плейстоценовым верблюдам

Fig. 22. Isotopic composition of carbon and oxygen in bioapatite of fossil bone remains and in carbonates of reference geological objects:

1 — Pleistocene horses from the Zaozerye site (Perm Region); 2, 3 — the same, respectively, from Yakutia and Western Chukotka; 4, 5 — mammoth fauna, respectively, from the territories of the Pechora Urals and Western Siberia; 6 — mammoth fauna from Western Europe; 7 — Pleistocene horses, the Netherlands; 8, 9 — people of the Mesolithic and Neolithic eras; 10, 11 — *Gigantopithecus* and orangutan, respectively, South China; 12 — carbonate deposits in modern river sediments, Perm Territory; 13 — marine carbonatoliths; M, PL, PG, PK, PKT, G — camels of northern Eurasia with a geological age of the Late Miocene, Pliocene, Pleistocene-Gelasian, Pleistocene-Calabrian, Pleistocene-Calabrian-Chibanian, Holocene, respectively. United States — data on North American Pleistocene camels

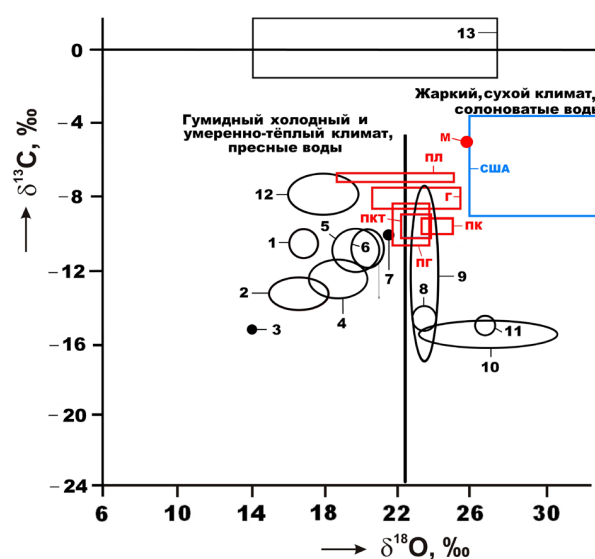


Рис. 23. Изотопный состав углерода и азота в коллагене ископаемых костных остатков:

1 — плейстоценовые лошади со стоянки Заозерье (Пермская область); 2 — мамонтовая фауна с территории Печорского Приуралья; 3—12 — плейстоценовые лошади с территорий соответственно Германии, Западной Европы, Франции, Бельгии, Украины, Якутии, Западной Чукотки, Аляски; 13 — мамонтовая фауна с территории Западной Сибири; 14 — лошади медного века, Румыния; 15 — средневековые лошади с европейской части России; 16, 17 — современные лошади с территории соответственно Польши и Румынии. PKT, ПН, Г — верблюды Евразии с геологическим возрастом соответственно плейстоцен (калорий-чибаний), поздний плейстоцен, голоцен. Ландшафты приведены по Г. Бошрену (Bocherences, 2003; Bocherences et al., 2003). C₃, CAM, C₄ — типы фотосинтеза в рамках цикла Кальвина—Бенсона—Бассам (Bassham et al., 1950) в последовательности от растений лесостепных обстановок (C₃) к растениям степей и саванн (CAM) и далее к растениям пустынь (C₄)

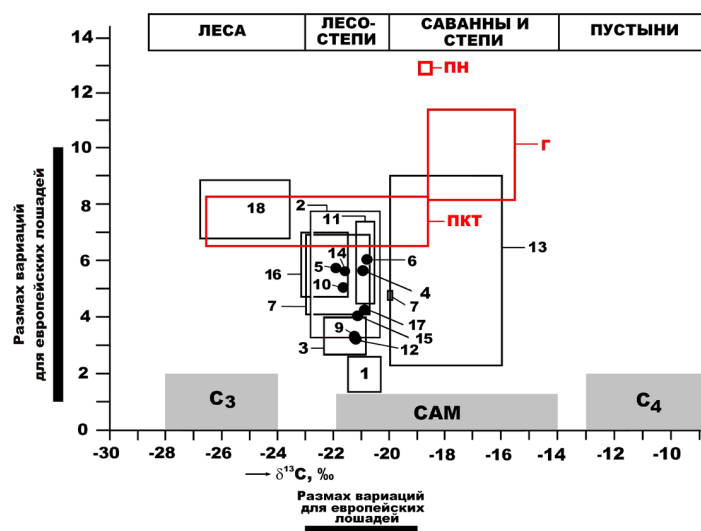


Fig. 23. Isotopic composition of carbon and nitrogen in the collagen of fossil bone remains:

1 — Pleistocene horses from the Zaozerye site (Perm region); 2 — mammoth fauna from the territory of the Pechora Cis-Urals; (3—12) Pleistocene horses from the territories of Germany, Western Europe, France, Belgium, Ukraine, Yakutia, Western Chukotka, and Alaska, respectively; 13 — mammoth fauna from the territory of Western Siberia; 14 — copper age horses, Romania; 15 — medieval horses from the European part of Russia; 16, 17 — modern horses from the territory of Poland and Romania, respectively. PKT, PN, G — camels of Eurasia with geological age, respectively, Pleistocene (Calabrian-Chibanian), Late Pleistocene, Holocene. Landscapes are given according to G. Bocheren (Bocherences, 2003; Bocherences et al., 2003). C₃, CAM, C₄ — types of photosynthesis within the Calvin—Benson—Bassam cycle (Bassham et al., 1950) in sequence from plants of forest-steppe environments (C₃) to plants of steppes and savannas (CAM) and further to desert plants (C₄)

реконструируется жаркий сухой климат в условиях саванно-пустынных обстановок. Плиоценовые верблюды *Paracamelus alexjevi* и *P. praebactrianus* (Одесса, Западная Сибирь, Западная Монголия) обитали в условиях перехода от жаркого относительно сухого климата к теплоте и относительно влажному климату саванн. Верблюды *P. alutensis* и *P. trofimovi* начала плейстоцена (гелазий; MIS 103-63) (Ростовская область, Таджикистан) существовали в условиях умеренно-жаркого и умеренно-влажного климата в саванно-степной ландшафтной обстановке. В раннем плейстоцене (калорий; MIS 62-20) условия проживания верблюдов *P. gigas* из Крыма отвечали климатическому оптимуму для саванн-степей. Ранннеоплейстоценовые верблюды *Camelus knoblochi* возрастом 120—80 тыс. лет (Поволжье, Забайкалье) обитали в условиях теплого влажного климата предледниковья в широком диапазоне ландшафтных обстановок от саванн до лесостепей и, возможно, лесов. Верблюды *Camelus cf. ferus* позднего плейстоцена (Астраханская область) проживали во время ленинградского (средневалдайского) мегаинтерстадиала (40—45 тыс. л., MIS-3), когда наступило потепление и развились лесотундровые ландшафты. Как раз для этого интерстадиального периода отмечают смягчение климата и увеличение площади лесного покрова (Ташак, Антонова, 2015). Голоценовые (MIS-1) верблюды *Camelus bactrianus* из археологических памятников Краснодарского края и Ростовской области обитали в условиях широких климатических вариаций от прохладного предоптимума к римскому оптимуму и далее к похолоданию в раннем средневековье (IV—VII века) и к средневековому оптимуму (X—XIII века). Очевидно, что полученные экспериментальные данные и сделанные выводы подтверждают ранее

высказанные предположения о широком распространении древних верблюдов в диапазоне от пустынных до лесостепных ландшафтов (Титов, 2004; Titov, Logvinenko, 2006; Titov, 2008).

В связи с реконструкциями условий обитания евразийских верблюдов большой интерес представляют аналогичные данные по плейстоценовым верблюдам, проживавшим на территории современных США. Судя по изотопным данным (Yann et al., 2016), североамериканские верблюды *Camelops*, *Hemiauchenia* и *Palaeolama* проживали в гораздо более жарких саванно-пустынных обстановках (поле США на рис. 23), что вполне совпадает с общими ландшафтно-климатическими реконструкциями для этой территории.

Изотопный состав стронция — важнейший индикатор миграционной активности животных (Силаев и др., 2021). Суть в том, что кости животных, проживающих на предгорных территориях, содержат изначально больше стронция с изотопным составом (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr) вблизи показателей морской воды и морских карбонатов — 0.706—0.709. Кости животных, проживающих в условиях континентальных низменностей, отличаются более низким содержанием стронция и его изотопным составом, сближающимся с аналогичными показателями подземных и речных вод — 0.707—0.712 (Фролова, Бурикова, 1997; Юдович, 2007; Алексеева и др., 2014; Киселева и др., 2022). Проведенные исследования показали (табл. 9), что исследованные образцы по содержанию и изотопному составу стронция могут быть подразделены на две группы (рис. 24).

В первую группу входят кости плиоценовых верблюдов из Одесских катакомб, юга Западной Сибири, Монголии и голоценовых из Краснодарского края. Для этих костей характерны относительно низкие содер-



Таблица 9. Содержание и изотопный состав стронция в исследованных образцах ископаемых верблюдов на территории Северной Евразии

Table 9. Content and isotopic composition of strontium in the studied samples of fossil camels in the territory of Northern Eurasia

№ п/п No.	№ обр. Sample No.	Геологический возраст Geological age	Место нахождения Location	Sr, г/т Sr, g/t	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
1	ВРБ-1	поздний миоцен / Late Miocene	Ростовская область / Rostov region	400	0.708628
2	»	»	»	1200	0.708786
3	»	»	»	300	0.708448
4	ТИТ-3	плиоцен / Pliocene	»	1500	0.709423
5	ВРБ-3	»	Одесса / Odessa	1400	0.709711
6	ВРБ-2	»	Западная Сибирь / Western Siberia	1400	0.710291
7	ВРБ-4	»	Западная Монголия / Western Mongolia	1200	0.709444
8	ТИТ-1	плейстоцен (гелазийский век) Pleistocene (Gelasian)	Ростовская область / Rostov region	1600	0.709449
9	ТИТ-2	»	»	1300	0.709011
10	ВРБ-10	»	»	1300	0.709428
11	ВРБ-5	»	Таджикистан / Tajikistan	2100	0.709329
12	ВРБ-7	плейстоцен (гелазийский век) Pleistocene (Gelasian)	Ростовская область / Rostov region	1700	0.709519
13	ВРБ-9	голоцен / Holocene	Забайкалье / Transbaikalia	900	0.707464
14	ВРБ-10	»	РФ/Монголия / RF/Mongolia	900	0.709925
15	ВРБ-8	»	Поволжье / Volga region	700	0.708462
16	ТИТ-4	»	Ростовская область / Rostov region	500	0.709158
17	ТИТ-5	»	Краснодарский край / Krasnodar region	1100	0.7096.46
18	ТИТ-6	»	Ростовская область / Rostov region	600	0.709136
19	ТИТ-7	»	Ростовская область / Rostov region	600	0.709322
Верблюды-аборигены / Aboriginal camels				933 ± 488 (52 %)	0.709298 ± 0.000772 (11 %)
Верблюды-мигранты / Migrating camels				1167 ± 510 (44 %)	0.709095 ± 0.00059 (8 %)

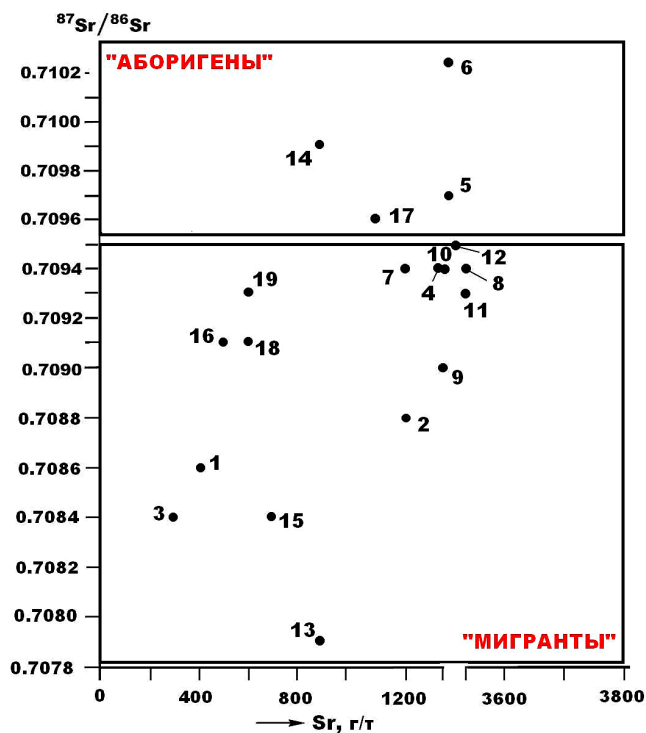


Рис. 24. Стронций в костях ископаемых верблюдов как критерий различия животных — «аборигенов» и «мигрантов». Расшифровка номеров образцов в табл. 7

Fig. 24. Strontium in the bones of fossil camels as a criterion for distinguishing between «aboriginal» and «migrant» animals. Explanation of sample numbers in table. 7

жания стронция (в среднем ниже 1000 г/т), но относительно высокие значения стронциевого изотопного коэффициента. Частота встречаемости таких образцов составляет около 21 %. Можно предполагать, что верблюды с такими параметрами по стронцию были в отношении соответствующих территорий животными-аборигенами (автохтонными), проживавшими в условиях саванн-степей в периоды более или менее стабильного теплого и умеренно влажного климата.

Вторую группу составляют резко преобладающие по частоте встречаемости кости с возрастом от позднего миоцена до голоцена, отобранные на территории от Краснодарского края и Ростовской области до Забайкалья и Западной Монголии. Эти образцы отличаются более высоким содержанием стронция (в среднем выше 1000 г/т), но относительно низким значением стронциевого изотопного коэффициента. Такие верблюды могли быть животными-мигрантами, проживавшими, судя по С-О-Н-изотопным данным, во времена широких колебаний климата и широком диапазоне ландшафтных обстановок — от полупустынь до саванн-степей и лесостепей.

Закключение

Исследована уникальная серия проб костных остатков ископаемых верблюдов, отобранных из местонахождений на территории Евразии от Северо-Западного Причерноморья до Западного Забайкалья и Монголии, датированных в хронологическом диапазоне от позднего миоцена (6 млн л.) до XIV века н. э. В ходе исслед-

дований применялся широкий комплекс современных методов: оптическая микроскопия, термический, химико-аналитический, рентгенофлуоресцентный, рентгенодифракционный и рентгеноспектральный микрозондовый анализы, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой; инфракрасная и рамановская спектроскопия; изотопная масс-спектрометрия (C, O, N, Sr).

Согласно полученным результатам, образцы костей верблюдов голоценового возраста характеризуются хорошей сохранностью как компактной, так и губчатой типов костной ткани. В более древних — плиоцен-плейстоценовых — костях плотная и губчатая костные ткани явно деградированы с образованием каверн и трещин, часто заполненных новообразованными минералами, особенно карбонатами и оксигидроксидами железа. Биоапатит в таких костях подвержен коллофанизации с потерей прозрачности и приобретением на таких участках буроватой окраски. По состоянию нанопористости верблюжьей кости ближе всего согласуются с костями плейстоценовой мамонтовой фауны. При этом кости верблюдов позднемiocен-плейстоценового возраста системно отличаются от костей голоценовых верблюдов как большим совокупным объемом нанопор, так и пропорционально большим их условным числом ($\lg N_0$). Это отражает хронологическую тенденцию наноструктурной деградации костных остатков верблюдов в ходе фоссилизации.

В химическом составе исследованных костей содержание неапатитовых примесей колеблется в довольно узких пределах — от 3.5 до 8.23 мас. %, возрастающая по мере удревнения костей. В целом это в 1.2—3.0 раза уступает костям ископаемых млекопитающих с территорий Печорского Приуралья, Пермской области (стоянка Заозерье), Северо-Восточного Казахстана (стоянка Ушбулак). Атомный модуль Ca/P, характеризующий биоапатитовую компоненту, свидетельствует об аномально высокой степени кальцитизации верблюжьих костей, возрастающей от голоценовых образцов к позднемiocеновым. По данным рентгенофазового и рентгеноспектрального микрозондового анализов, в исследованных костях присутствует терригенная микропримесь кварца, альбита, ортоклаза, циркона, ильменита, гидрослюда и хлоритов. Кроме того, в верблюжьих костях выявлен ряд аутигенно-эпигенетических минералов: кальцита, поликомпонентного родохрозита, барита, барито-ангидрита, пирита, гётита и манганита. Степень обогащения эпигенетическими минералами возрастает по мере удревнения костей.

В составе исследуемых костных остатков обнаружен 51 микроэлемент, в том числе 11 элементов-эссенциалов, 18 физиологически активных элементов и 22 элемента-антибионта. Суммарная концентрация микроэлементов изменяется в диапазоне от 1500 до 5000 г/т, возрастающая в 2—3 раза по мере удревнения костей. Отношение групповых концентраций микроэлементов-эссенциалов к микроэлементам-антибионтам снижается в среднем от 15.35 в голоценовых костях до 0.93 в плейстоценовых. Эту закономерность отражает и отношение содержаний эссенциального цинка и физиогенно-активной меди, которое в той же хронологической последовательности изменяется в среднем от 26.09 до 7.83. Таким образом, устанавливается

сильная хронологическая тенденция замещения сингенетических микроэлементов ксеногенными по мере фоссилизации верблюжьих костей. По суммарному содержанию микроэлементов исследованные верблюжьей кости могут быть сопоставлены только с костями млекопитающих со стоянки Ушбулак. Все другие изученные нами костные остатки характеризовались многократно большим обогащением микроэлементами.

Степень и тенденции изменения кристалличности биоапатита в верблюжьих костях определялись рентгеноструктурным и ИК-спектроскопическим методами. Из полученных данных следует, что в исследованной коллекции реализуется сильная тенденция увеличения степени кристалличности биоапатита в направлении от молодых костей к древним как следствие прогрессирующей фоссилизации. В составе биоапатита выявлены структурные примеси Sr и Mn в катионной и Si, S, C в анионной подрешетках. При этом биоапатит в голоценовых и плейстоцен-калaбрийских костях практически не содержит примесей в катионной подрешетке и минимально содержит примеси кремния и серы в анионной подрешетке. В гелазийско-миоценовых костях биоапатит гораздо более примесный в обеих подрешетках. Таким образом, в биоапатите верблюжьих костей явно реализуется хронологическая тенденция усложнения состава на фоне сокращения степени карбонизации.

На кривых нагревания в диапазоне 20—600 °C зарегистрированы все три характерных для костей термических эффекта, степень проявления которых обратно коррелируется с геологическим возрастом образцов: у костей голоценового возраста они реализуются гораздо лучше, чем у более древних. Очевидно, что это обусловлено резким сокращением содержания коллагена по мере удревнения костей. По данным СЭМ-исследований выделенного из костей коллагена, его микростроение тоже сильно зависит от возраста костей. В коллагене костей голоценового возраста хорошо сохраняется первичная плотность и волокнистость без явных признаков деструкции. В более древних костях первичная волокнистость в коллагене замещается агрегатом разориентированных фрагментов волокон, часто в комбинации с микроглобулярными бактериальными формами пирита. Степень деградации органического матрикса в ископаемых костях хорошо отражают спектры КР. В случае голоценовых костей регистрируется сильная люминесценция с весьма незначительным проявлением рамановских линий. В спектрах КР, полученных из более древних костей, доминируют рамановские линии G и D, указывающие на присутствие сильно преобразованного (углеродизированного) органического вещества.

Содержание углерода и азота в органической части коллагена колеблется в пределах соответственно 26—32 и 10.2—11.66 мас. %, снижаясь от голоценовых костей к палеоплейстоценовым. Атомное отношение C/N изменяется в рамках 3.1—3.83. Содержания неорганических примесей в костном коллагене, особенно карбонатных и гидроксиджелезистых, возрастает от молодых костей к древним в 15—300 раз.

В составе костного коллагена ископаемых верблюдов обнаружены 15 аминокислот, представляющих обе серии (незаменимые и заменимые) и шесть групп — алифатические (А), основные (О), кислые (К), гидрок-



сильные (Г), имино (И), серусодержащие (СС). Общее содержание аминокислот колеблется в пределах 700–915 мг/г, не коррелируясь с геологическим возрастом костей. Пропорция между незаменимыми и заменимыми кислотами колеблется в узких пределах от 0.17 до 0.26, тоже не обнаруживая корреляции с геологическим возрастом верблюдов. В целом в исследованной коллекции ископаемых костей реализуется универсальный ряд снижения содержания групп аминокислот в направлении: алифатические > имино > кислые > гидроксильные > ароматические > основные > серусодержащие.

Согласно полученным данным, исследованные нами ископаемые верблюды на фоне других плейстоцен-голоценовых млекопитающих, обитавших на территории Европы и севере Евразии, характеризуются аномальными изотопными свойствами как по биопатиту, так и костному коллагену. Это выражается в том, что биоapatит в костных остатках верблюдов демонстрирует сочетание относительно изотопно-тяжелого углерода (–11...–4 ‰) и изотопно-тяжелого кислорода (20–26 ‰). По коллагену верблюды отличаются аномально тяжелым азотом (7–14 ‰) и большей частью изотопно-утяжеленным углеродом (–22...–14 ‰). Все эти особенности могут указывать на обитание верблюдов, в отличие других ранее исследованных нами плейстоцен-голоценовых животных, в гораздо более теплых и при этом широко варьирующихся климатических условиях.

Результаты исследований содержания и изотопного состава стронция показали, что исследованные образцы по этим признакам могут быть подразделены на две группы. В первую группу входят кости верблюдов плиоценового возраста из Одесских катакомб, с юга Западной Сибири, из Монголии и голоценовых из Краснодарского края, для которых характерны относительно низкие содержания стронция (в среднем ниже 1000 г/т), но сравнительно высокие значения стронциевого изотопного коэффициента. Можно предполагать, что верблюды с такими параметрами были автохтонными животными, проживавшими в условиях саванн-степей в периоды более или менее стабильного теплого и умеренно влажного климата. Вторую группу составляют резко преобладающие по частоте встречаемости кости с возрастом от позднего миоцена до голоцена, отобранные на территории от Краснодарского края и Ростовской области до Забайкалья и Западной Монголии. Эти образцы отличаются более высоким содержанием стронция (в среднем выше 1000 г/т), но относительно низким значением стронциевого изотопного коэффициента. Соответственно, верблюды с такими показателями могли быть аллохтонными животными, обитавшими в условиях колебаний климата и мигрировавшими в широком диапазоне ландшафтных обстановок — от полупустынь до саванн-степей и лесостепей.

Все полученные результаты указывают на минералого-геохимические свойства ископаемых костей как на весьма эффективные средства эколого-климатических реконструкций и расшифровки истории эволюции млекопитающих.

Работа выполнена в рамках официальной научной темы 0333-2022-0044 «Фундаментальные проблемы минералогии и минералообразования, минералы как инди-

каторы петро- и рудогенеза, минералогия рудных районов и месторождений Тимано-Североуральского региона и арктических территорий» и гранта РФ № 22-27-00450 (палеонтологическая часть, В. В. Титов).

Авторы благодарят проф. Й. Плихта (Нидерланды) за получение первых данных по изотопии ископаемых костей евразийских верблюдов, м. н. с. Е. М. Тропникова и ст. инженера-технолога С. Т. Неверова за участие в исследованиях.

Литература/References

- Алексеева Л. И. Верблюды Северного Причерноморья и Предкавказья // Млекопитающие позднего кайнозоя юго-запада СССР. Кишинев: Штиинца, 1974. С. 53–76.
- Alekseeva L. I. Camels of the Northern Black Sea region and Ciscaucasia. Mammals of the Late Cenozoic of the southwest of the USSR. Chisinau: Shtiintsa, 1974, pp. 53–76. (in Russian)
- Алексеева Л. П., Алексеев С. В., Кононов А. М. Изотопные стронциевые отношения ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) в подземных льдах и водах Оленекского артезианского бассейна (Западная Якутия) // Известия Сибирского отделения Секции наук о Земле РАН. 2014. № 6. С. 97–103.
- Alekseeva L. P., Alekseev S. V., Kononov A. M. Strontium isotope ratios ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) in underground ice and waters of the Olenek artesian basin (Western Yakutia). News of the Siberian Branch of the Section of Earth Sciences of the Russian Academy of Natural Sciences. 2014, No. 6, pp. 97–103. (in Russian)
- Анищенко Л. А., Шанина С. Н. Аминокислоты в недрах: результаты исследования и перспективы изучения // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2010. № 9. С. 34–35.
- Anishchenko L. A., Shanina S. N. Amino acids as possible indicators of the conditions of accumulation and conservation of organic matter. Organic mineralogy: Proc. of the Russian meeting. Syktyvkar: Geoprint, 2009, pp. 71–74. (in Russian)
- Анищенко Л. А., Шанина С. Н. Аминокислоты как возможные индикаторы условий накопления и консервации органического вещества // Органическая минералогия: Материалы рос. совещания. Сыктывкар: Геопринт. 2009. С. 71–74.
- Anishchenko L. A., Shanina S. N. Sulfur in amino acids. Structure and diversity of the mineral world: Proc. of the International Mineralogical Seminar. Syktyvkar: Geoprint, 2008, pp. 302–304. (in Russian)
- Анищенко Л. А., Шанина С. Н. Сера в аминокислотах // Структура и разнообразие минерального мира: Материалы междунар. минералог. семинара. Сыктывкар: Геопринт. 2008. С. 302–304.
- Anishchenko L. A., Shanina S. N. Sulfur in amino acids. Structure and diversity of the mineral world: Proc. of the International Mineralogical Seminar. Syktyvkar: Geoprint, 2008, pp. 302–304. (in Russian)
- Аубекерова П. А. Новый гигантский верблюд из плиоценовых отложений текесской впадины // Фауна и флора из мезокайнозоя Южного Казахстана. Алма-Ата: Наука, 1974. Т. 6. С. 74–82 («*Gigantocamelus*» *longipes* Aubekero, 1974).
- Aubekero P. A. New giant camel from Pliocene deposits of the Tekes depression. Fauna and flora from the Meso-Cenozoic of Southern Kazakhstan. Alma-Ata:

- Nauka, 1974, V. 6, pp. 74–82 (“Gigantocamelus” longipes Aubekerova, 1974). (in Russian)
- Каткова В. И., Шанина С. Н. D-аминокислоты в составе биопатита // Органическая минералогия: Материалы минералог. семинара с междунар. участием. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2019. С. 45–46.
- Katkova V. I., Shanina S. N. D-amino acids in the composition of bioapatite. Organic mineralogy: Proc. of a mineralogical seminar with international participation. Syktyvkar: IG Komi SC UB RAS, 2019, pp. 45–46. (in Russian)
- Киселева Д. В., Шагалов Е. С., Окунева Т. Г., Солошенко Н. Г., Рянская А. Д., Панкрушина Е. А., Карпова С. В., Уразова К. К., Сидурок А. Р. Изотопные отношения стронция $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в воде ряда рек Южного Урала // Geodynamics and Tectonophysics, 2022. V. 13. № 12. <https://doi.org/10.5800/GT-2022-13-2s-0602>.
- Kiseleva D. V., Shagalov E. S., Okuneva T. G., Soloshenko N. G., Ryanskaya A. D., Pankrushina E. A., Karpova S. V., Urazova K. K., Siduruk A. R. Isotopic ratios of strontium $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in the water of a number of rivers of the Southern Urals. Geodynamics and Tectonophysics, 2022, V. 13, No. 12. <https://doi.org/10.5800/GT-2022-13-2s-0602>. (in Russian)
- Котельникова Е. Н. Особенности проявления изомерии, хиральности, четности и упаковки молекул в кристаллической структуре природных органических веществ // Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения — 2014). Сыктывкар: Геопринт, 2014. С. 201–208.
- Kotelnikova E. N. Features of the manifestation of isomerism, chirality, parity and packing of molecules in the crystal structure of natural organic substances. Modern problems of theoretical, experimental and applied mineralogy (Yushkin Readings 2014). Syktyvkar: Geoprint, 2014, pp. 201–208. (in Russian)
- Майдль Т. В., Филиппов В. Н. Фрамбоидальный пирит в фоссилизированных костных остатках позвоночных покаямской свиты девона Северного Тимана // Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения — 2018): Материалы минералог. семинара с междунар. участием. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2018. С. 141–142.
- Maidl T. V., Filippov V. N. Framboidal pyrite in fossilized bone remains of vertebrates of the Pokayama Formation of the Devonian of Northern Timan. Modern problems of theoretical, experimental and applied mineralogy (Yushkin Readings 2018): Proceedings of a mineralogical seminar with international participation. Syktyvkar: IG Komi SC UB RAS, 2018, pp. 141–142. (in Russian)
- Свистун В. И. Новые находки остатков верблюдов (TYLOPODA CAMELIDAE) в области Понта юга европейской части СССР // Вестник зоологии. 1971. № 1. С. 64–68.
- Svistun V. I. New finds of remains of camels (TYLOPODA CAMELIDAE) in the Pontus region of the south of the European part of the USSR Bulletin of Zoology, 1971, No. 1, pp. 64–68. (in Russian)
- Силаев В. И., Паршукова М. Н., Гимранов Д. О., Филиппов В. Н., Киселёва Д. В., Смолева И. В., Тропников Е. М., Хазов А. Ф. Минералого-геохимические особенности пещерной фоссилизации ископаемых костей на примере пещеры Иманай (Южный Урал) // Вестник Пермского университета. Геология. 2020. Т. 19. № 4. С. 323–358.
- Silaev V. I., Parshukova M. N., Gimranov D. O., Filippov V. N., Kiseleva D. V., Smoleva I. V., Tropnikov E. M., Khazov A. F. Mineralogical and geochemical Features of cave fossilization of fossil bones using the example of the Imanai cave (Southern Urals). Bulletin of Perm University. Geology, 2020, V. 19, No. 4, pp. 323–358. (in Russian)
- Силаев В. И., Смолева И. В., Филиппов В. Н., Шанина М. Н., Хазов А. Ф., Макеев Б. А., Киселева Д. В., Фокина А. К., ван дер Плихт Й. Плейстоценовый морж на р. Печоре: минералого-геохимические данные и палеоэкологические реконструкции // Известия Коми НЦ УрО РАН. Серия «Науки о Земле». 2023. № 2. С. 56–66.
- Silaev V. I., Smoleva I. V., Filippov V. N., Shanina M. N., Khazov A. F., Makeev B. A., Kiseleva D. V., Fokina A. K., J van der Plicht Pleistocene walrus on the river. Pechora: mineralogical and geochemical data and paleoecological reconstructions. Proceedings of the Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. Series «Earth Sciences», 2023, No. 2, pp. 56–66. (in Russian)
- Силаев В. И., Шанина С. Н., Смолева И. В., Киселёва Д. В., Чередниченко Н. В., Хазов А. Ф., Туманова Е. А., Павлов П. Ю. Опыт использования минералого-геохимических свойств костных остатков для реконструкции среды обитания на палеолитической стоянке Заозерье (Средний Урал) // ПАЖМИ. 2019. № 2. С. 35–77.
- Silaev V. I., Shanina S. N., Smoleva I. V., Kiseleva D. V., Cherednichenko N. V., Khazov A. F., Tumanova E. A., Pavlov P. Yu. Experience in using mineral-geochemical properties of bone remains for the reconstruction of the habitat at the Paleolithic site of Zaozerye (Middle Urals), PAJIR, 2019, No. 2, pp. 35–77. (in Russian)
- Силаев В. И., Аношкин А. А., Павлёнок Г. Д., Хазов А. Ф., Киселёва Д. В., Шанина С. Н., Макеев Б. А., Уразова К. К. Костные остатки млекопитающих с палеонтологической стоянки Ушбулак (Северо-Восточный Казахстан): археологический контекст, минералого-геохимические свойства и палеоэкологические реконструкции // Вестник геонаук. 2022. № 4. С. 3–37.
- Silaev V. I., Anoykin A. A., Pavlenok G. D., Khazov A. F., Kiseleva D. V., Shanina S. N., Makeev B. A., Urazova K. K. Bone remains of mammals from the paleontological site of Ushbulak (North-Eastern Kazakhstan): archaeological context, mineralogical and geochemical properties and paleoecological reconstructions. Vestnik of Geosciences, 2022, No. 4, pp. 3–37. (in Russian)
- Силаев В. И., Косинцев П. А., Филиппов В. Н., Киселева Д. А., Смолева И. В., Солошенко Н. Г., Окунева Т. Г., Чередниченко Н. В., Тропников Е. М., Хазов А. Ф. Байгаринский человек эпохи мезолита: минералого-геохимические исследования, палеоэкологические реконструкции и история ранних миграций человека на территорию Западной Сибири // Вестник геонаук. 2021. № 5. С. 5–8.
- Silaev V. I., Kosintsev P. A., Filippov V. N., Kiseleva D. A., Smoleva I. V., Soloshenko N. G., Okuneva T. G., Cherednichenko N. V., Tropnikov E. M., Khazov A. F. Baigarsky man of the Mesolithic era: mineralogical and geochemical studies, paleoecological reconstructions and the history of early human migrations to the territory of Western Siberia. Vestnik of Geosciences, 2021, No. 5, pp. 5–8. (in Russian)



- Силаев В. И., Пономарев Д. В., Симакова Ю. С., Шанина С. Н., Смолёва И. В., Тропников Е. М., Хазов А. Ф. Современные исследования ископаемого костного детрита: палеонтология, минералогия, геохимия // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2016. № 5. С. 19–31.
- Silaev V. I., Ponomarev D. V., Simakova Yu. S., Shanina S. N., Smoleva I. V., Tropnikov E. M., Khazov A. F. Modern studies of fossil bone detritus: paleontology, mineralogy, geochemistry. Vestnik IG Komi SC UB RAS, 2016, No. 5, pp. 19–31. (in Russian)
- Смирнов В. И., Вотяков С. Л., Садыкова Н. О., Киселёва Д. В., Щапова Ю. В. Физико-химические характеристики ископаемых костных остатков млекопитающих и проблема оценки их относительного возраста // Термический и масс-спектрометрический элементный анализ. Екатеринбург: Гошицкий, 2009. 118 с.
- Smirnov V. I., Votyakov S. L., Sadykova N. O., Kiseleva D. V., Shchapova Yu. V. Physicochemical characteristics of fossil bone remains of mammals and the problem of estimating their relative age. Thermal and mass spectrometric elemental analysis. Ekaterinburg: Goschitsky, 2009, 118 p. (in Russian)
- Ташиак В. И., Антонова Ю. Е. Модель поведения населения эпохи палеолита Западного Забайкалья при выборе мест стоянок (по материалам Подзвонкой) // Фундаментальные проблемы квартера, итоги изучения и основные направления исследований: Материалы IX Всеросс. совещ. по изуч. четвертичного периода. Иркутск: Изд-во географии СО РАН, 2015. С. 455–457.
- Tashak V. I., Antonova Yu. E. Model of behavior of the population of the Paleolithic era of Western Transbaikalia when choosing sites (based on materials from Podzvonka). Fundamental problems of the Quaternary, results of study and main directions of research: Proc. of the IX All-Russian meeting on the study of the Quaternary period. Irkutsk: Geography Publishing House SB RAS. 2015. pp. 455–457. (in Russian)
- Титов В. В. Остатки верблюдов из золотоордынских археологических памятников Приазовья // Диалог городской и степной культур на евразийском пространстве. Донские древности. Вып. 10. Азов, 2009. С. 472–475.
- Titov V.V. Remains of camels from the Golden Horde archaeological monuments from the Azov region. Dialogue of urban and steppe cultures in the Eurasian space. Don antiquities. V. 10, Azov, 2009, pp. 472–475. (in Russian)
- Титов В. В., Головачёв М. В. Остатки скелета ископаемого верблюда *Camelus cf. bactrianus* из верхнелепестовых отложений Нижней Волги // Биогеография и эволюционные процессы: Материалы LXVI сессии Палеонтологического общества при РАН. СПб.: Картфабрика ВСЕГЕИ, 2020. С. 276–278.
- Titov V.V., Golovachev M.V. Skeletal remains of the fossil camel *Camelus cf. bactrianus* from the Upper Neopleistocene deposits of the Lower Volga. Biogeography and evolutionary processes. Proc. of the LXVI session of the Paleontological Society of the Russian Academy of Sciences. St. Petersburg: VSEGEI Map Factory. 2020. pp. 276–278. (in Russian)
- Фролова Т. И., Бурикова И. А. Магматические формации современных океанических обстановок. М.: МГУ, 1997. 320 с.
- Frolova T. I., Burikova I. A. Magmatic formations of modern oceanic environments. M.: Moscow State University, 1997, 320 p. (in Russian)
- Хавесон Я. И. Третичные верблюды восточного полушария (род *Paracamelus*) // Тр. ПИН АН СССР. 1954. Т. 47. С. 100–161.
- Haveson Ya. I. Tertiary camels of the eastern hemisphere (genus *Paracamelus*) // Tr. PIN AS USSR, 1954, V. 47, pp. 100–161. (in Russian)
- Шанина С. Н., Голубев Е. А. Аминокислоты в шунгитах Карелии // Геохимия. 2010. № 9. С. 972–987.
- Shanina S.N., Golubev E.A. Amino acids in shungites of Karelia. Geochemistry, 2010, No. 9, pp. 972–987. (in Russian)
- Юдович Я. Э. Нормировка изотопного состава Sr в морской воде: удобный методический прием? // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2007. № 1. С. 9–10.
- Yudovich Ya. E. Normalization of the isotopic composition of Sr in sea water: a convenient methodological technique? Vestnik IG Komi SC UB RAS, 2007, No. 1, pp. 9–10. (in Russian)
- Bascham J., Benson A., Calvin M. The path of carbon in Photosynthesis // J. Biol. Chem., 1950. № 196 (2). P. 703–716.
- Bocherences H. Isotopic Biogeochemistry and the paleoecology of the mammoth Steppe Fauna // Advances in Mammoth Research, 2003. № 9. P. 57–76.
- Bocherences H., Drucker D. Trophic Level Isotopic Enrichment of Carbon and Nitrogen in Bone Collagen: Gase Studies from Recent an Ancient Terrestrial Ecosystems // Intern. J. Osteoarchaeology, 2003. V. 13. P. 46–53.
- Connin S. L., Betancourt J., Quade J. Late Pleistocene C⁴ plant dominance and summer rainfall in the southwestern United States from isotopic study of herbivore teeth // Quat. Res., 1998. V. 50. P. 179–193.
- Domingo L., Prado J. L., Alberdi M. T. The effect of paleoecology and paleobiogeography on stable isotopes of Quaternary mammals from South America // Quat. Sci. Rev., 2012. V.55. P. 103–113.
- Feranec R. S. Stable isotopes, hypsodonty, and the paleodiet of *Hemiauchenia* (Mammalia: Camelidae): a morphological specialization creating ecological generalization // Paleobiology, 2003. V. 29. № 2. P. 230–242.
- Feranec R. S., MacFadden B. J. Evolution of the grazing niche in Pleistocene mammals from Florida: evidence from stable isotopes // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2000. V. 162. P. 155–169.
- Feranec R. S., MacFadden B. J. Evolution of the grazing niche in Pleistocene mammals from Florida: evidence from stable isotopes // Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol., 2000. V. 162, № 1–2. P. 155–169.
- Feranec R.S., MacFadden B.J. Isotopic discrimination of resource partitioning among ungulates in C³-dominated communities from the Miocene of Florida and California // Paleobiology. 2006. Vol. 32. P. 191–205.
- Geraads D. *Camelus grattardi*, sp. nov., a new camel from the Shungura Formation, Omo Valley, Ethiopia, and the relationships of African fossil Camelidae (Mammalia) // Journal of Vertebrate Paleontology, 2014. V. 34. № 6. P. 1481–1485. DOI: 10.1080/02724634.2014.880447.
- Geraads D., Barr W.A., Reed D., Laurin M., Alemseged Z. New Remains of *Camelus grattardi* (Mammalia, Camelidae) from the Plio-Pleistocene of Ethiopia and the Phylogeny of the Genus // Journal of Mammalian Evolution. 2021. Vol. 28. P. 359–370. DOI: 10.1007/s10914-019-09489-2.
- Geraads D., Didier G., Barr, W. A. Reed, D., and Laurin M. The fossil record of camelids demonstrates a late divergence

- between Bactrian camel and dromedary // *Acta Palaeontologica Polonica*, 2020. V. 65, № 2. P. 251–260. DOI: 10.4202/app.00727.2020.
- Harris J. M., Geraads D., Solounias N. Camelidae. In: *Cenozoic mammals of Africa*. L. Werdelin & W.J. Sanders (Eds.). University of California Press, 2010. P. 815–820. DOI: 10.1525/california/9780520257214.003.0041.
- Higgins P., MacFadden B. J. Seasonal and geographic climate variabilities during the Last Glacial Maximum in North America: applying isotopic analysis and macrophysical climate models // *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 2009. V. 283, № 1–2. P. 15–27.
- Hoppe K. A., Koch P. L. The biogeochemistry of the Aucilla River fauna. First Floridians and Last Mastodons: The Page-Ladson Site in the Aucilla River. Springer, 2006. P. 379–401.
- Kita Z. A., Secord R., Boardman G. S. A new stable isotope record of Neogene paleoenvironments and mammalian paleoecologies in the western Great Plains during the expansion of C⁴ grasslands // *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 2014. V. 399. P. 160–172.
- Kohn M. J., McKay M. P. Paleoeology of late Pleistocene–Holocene faunas of eastern and central Wyoming, USA, with implications for LGM climate models // *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 2012. V. 326. P. 42–53.
- Kohn M. J., McKay M. P., Knight J. L. Dining in the Pleistocene—who's on the menu? // *Geology*, 2005. V. 33, № 8. P. 649–652.
- Likius A., Brunet M., Geraads D., Vignaud P. Le plus vieux Camelidae (Mammalia, Artiodactyla) d'Afrique limite Mio-Pliocène, Tchad // *Bulletin de la Société géologique de France*, 2003. T. 174. № 2. P. 187–193.
- Liu W., Hou S., Zhang X. Revision of the Late Cenozoic camelids from the Yushe Basin, Shanxi, with comments on Chinese fossil camels // *Quaternary Sciences*, 2023. V. 43. № 3. P. 712–751. DOI: 10.11928/j.issn.1001-7410.2023.03.05.
- MacFadden B. J., Cerling T. E. Mammalian herbivore communities, ancient feeding ecology, and carbon isotopes: a 10 million-year sequence from the Neogene of Florida // *J. Vertebr. Paleontol.*, 1996. V. 16. P. 103–115.
- MacFadden B. J., Shockey B. J. Ancient feeding ecology and niche differentiation of Pleistocene mammalian herbivores from Tarija, Bolivia: morphological and isotopic evidence // *Paleobiology*, 1997. V. 23, № 1. P. 77–100.
- Made van der J., Morales J. Family Camelidae. In: *The Miocene land mammals of Europe* / G.E. Rössner and K. Heissig (eds.). München: Pfeil, 1999. P. 221–224.
- Martini P., Costeur L., Le Tensorer J.-M., Schmid P. Pleistocene camelids from the Syrian Desert: The diversity in El Kowm L'anthropologie. 2015. Vol. 119. P. 687–693. DOI: 10.1016/j.anthro.2015.10.005.
- Martini P., Geraads D. *Camelus thomasi* Pomel, 1893, from the Pleistocene type-locality Tighennif (Algeria). Comparisons with modern *Camelus* // *Geodiversitas*, 2018. V. 40, № 5. P. 115–134. DOI:10.5252/geodiversitas2018v40a5.
- Nunez E. E., MacFadden B. J., Mead J. I., Baez A. Ancient forests and grasslands in the desert: diet and habitat of Late Pleistocene mammals from northcentral Sonora, Mexico // *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 2010. V. 297. P. 391–400.
- Orlov Ju. A. Über die Reste der fossilen Camelidae aus dem Gouvernement Semipalatinsk (Westsibirien) // *Ann. Soc. Pal. Russie*, 1930. № 8. S. 99–116.
- Orlov Ju. A. Über die Reste der fossilen Cameliden aus dem Gouvernement Akmolinsk (Westsibirien) // *Ann. Mus. Zool. Acad. Sci. URSS*, 1929. № 30. S. 549–587.
- Pérez-Crespo V. A., Arroyo-Cabrales J., Alva-Valdivia L. M., Morales-Puente P., Cienfuegos-Alvarado E. Datos isotópicos ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) de la fauna pleistocénica de la Laguna de las Cruces, San Luis Potosí, México // *Rev. Mex. Cienc. Geol.*, 2012. V. 29. P. 299–307.
- Rowan J., Martini P., Likius A., Merceron G., Boissérie J.-R. New Pliocene remains of *Camelus grattardi* (Mammalia, Camelidae) from the Shungura Formation, Lower Omo Valley, Ethiopia, and the evolution of African camels // *Historical Biology*, 2019. V. 31, № 9. P. 1123–1134. DOI: 10.1080/08912963.2017.1423485.
- Ruez D. Diet of Pleistocene *Paramylodon harlani* (Xenarthra: Mylodontidae): review of methods and preliminary use of carbon isotopes // *Tex. J. Sci.*, 2005. V. 57. P. 329.
- Silaev V. I., Ponomarev D. V., Kiseleva D. V., Smoleva I. V., Simakova Yu. S., Martirosyan O. V., Vasil'ev E. A., Khazov A. F., Tropnikov E. M. Mineralogical-Geochemical Characteristics of the Bone Detritus of Pleistocene Mammals as a Source of Paleontological Information // *Paleontological Journal*, 2017. V. 51. № 13. P. 1395–1421.
- Titov V. Earliest *Paracamelus* of the Old World / The 33rd intern. geol. Congr. (Oslo, 6–14 Aug. 2008). Oslo. 2008a. P. 1173.
- Titov V. V. Camels' remains from the archaeological sites of the early Iron Age of the Lower Don Region // *Die kultur- und naturraumliche Entwicklung des Don deltas: abstr. Intern. tagung (8–10 Dezember 2011, Berlin)*. Berlin, Deutsches Archäologisches institute, 2011. P. 11–12.
- Titov V. V. Habitat conditions for *Camelus knoblochi* and factors in its extinction // *Quaternary international*, 2008b. Vol. 179. P. 120–125. DOI:10.1016/j.quaint.2007.10.022.
- Titov V. V., Logvinenko V. V. Early *Paracamelus* (Mammalia, Tylopoda) in the Eastern Europe // *Acta zoologica cracoviensia*, 2006. V. 49. № 1–2. P. 163–178.
- Trayler R. B., Dundas R. G., Fox-Dobbs K., Van DeWater P. K. Inland California during the Pleistocene—megafaunal stable isotope records reveal new paleoecological and paleoenvironmental insights // *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 2015. V. 437. P. 132–140.
- Vetter L. Paleoeology of Pleistocene Megafauna in Southern Nevada, USA: Isotopic Evidence for Browsing on Halophytic Plants. University of Nevada, Las Vegas, 2007. 91 p.
- Votyakov S. L., Kiseleva D. V., Shchapova Yu. V., Smirnov N. G., Sadykova N. O. Thermal properties of Fossilized mammal bone remnants of the Urals // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2010. V. 101. P. 63–73.
- Yann L. T., DeSantis L. R. G., Koch P. L., Lundelius E. L. Dietary ecology of Pleistocene camelids: influences of climate, environment, and sympatric taxa // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2016. V. 461. P. 389–400 <http://dx.doi.org/10.1016/j.palaeo.2016.08.036>.
- Yoyce D. J. Chronology and new research on the Schaefer mammoth (?*Mammuthus primigenius*) site, Kenosha County, Wisconsin, USA // *Quaternary International*, 2006. № 142. P. 44–57.



Особенности фрамбоидальных пиритов Михеевского медно-порфирового месторождения (Южный Урал)

Л. В. Леонова, О. Б. Азовскова, Е. И. Сорока

Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург
lleonova@yandex.ru, oazovskova@yandex.ru, elsoroka@yandex.ru

Фрамбоидальные пириты в ассоциации с битумами были обнаружены в аргиллизитах Михеевского медно-порфирового месторождения Южного Урала. Широкое проявление низкотемпературного метасоматоза – аргиллизации – является особенностью месторождения. Присутствие битумов предполагает наличие веществ, необходимых для обитания микробных сообществ, включающих элементотлагающие бактерии. При изучении образцов из аргиллизитов Михеевского месторождения при помощи сканирующей электронной микроскопии с высоким разрешением выявлены сохранившиеся во фрамбоидах минерализованные биоплёнки и скопления внеклеточных биополимеров, в которых наблюдаются затравки формирующихся пиритов. Эти образования являются признаками бактериального происхождения фрамбоидальных пиритов в аргиллизитах Михеевского месторождения.

Ключевые слова: Михеевское медно-порфировое месторождение, аргиллизиты, фрамбоидальные пириты, минерализованные биоплёнки.

The peculiarities of the framboidal pyrites of the Mikheev porphyry copper deposit (Southern Ural)

L. V. Leonova, O. B. Azovskova, E. I. Soroka

Institute of Geology and Geochemistry UB of the RAS, Yekaterinburg

Framboids of pyrite were found in bituminized argillic metasomatites of the Mikheev porphyry copper deposit (Southern Urals). A wide occurrence manifestation of low-temperature metasomatism – argillization – is a feature of the rock complex of this deposit. According to the results of thermogravimetric analysis, the values of organic matter in bituminized argillic metasomatites correspond to kerite. The organic matter support the habitation of microbial communities, including the presence of element-depositing bacteria. The use of high-resolution scanning electron microscopy allowed identifying preserved mineralized biofilms and accumulations of extracellular biopolymers, including seeds of forming pyrites. Such morphological features suggest on a bacteria formation of the framboidal pyrites of the argillizites of the Mikheev deposit.

Keywords: Mikheev porphyry copper deposit, argillizites, framboidal pyrites, mineralized biofilms.

Введение

Термин «фрамбоид» возник из-за внешнего сходства минеральных микроагрегатов с ягодами малины (франц. la framboise — малина) (Раст, 1935) и характеризует их морфологию. По минеральному составу эти агрегаты могут быть представлены сульфидами: пиритом, троилитом, марказитом, гелъ-пиритом или оксидами железа: грейгитом, магнетитом, макинавитом. Обычно это шарообразные обособления диаметром 2–50 мкм с кристаллитами (микрорекристаллами) 0.25–2 мкм, но также могут формироваться скопления неупорядоченных кристаллитов. Нередко они приурочены к пустотам пород, полостям макробiotы и макрокосиллий. Фрамбоидальные пириты встречаются в донных отложениях современных озёр (Suits et al., 1998; Масленникова и др., 2015) и грязевых вулканов. Установлены они также в породах палеозойского и мезозойского возраста.

В настоящее время нет единого мнения по поводу происхождения фрамбоидальных пиритов (биогенное

или абиогенное). Например, в экспериментах по химическому синтезу пиритов были получены подобные структуры без участия микроорганизмов (Ohfuji, Rickard, 2005), однако это были отдельные октаэдр, но не фрамбоиды с типичными признаками (оболочки вокруг кристаллитов и чехлы на шаровидных скоплениях).

Было установлено (Кизильштейн, Минаева, 1972), что фрамбоидальным формам пирита предшествует образование коацерватных капель гидрата закиси железа, которые в процессе бактериальной сульфатредукции замещаются сульфидом железа. Микробиогенный источник сероводорода отнюдь не является обязательным, но коацерватный механизм играет определяющую роль во всех случаях.

В настоящее время сторонников модели формирования фрамбоидов как результата жизнедеятельности бактерий становится всё больше (Масленников и др., 2016; Антошкина и др., 2017; Butler et al., 2000; Астафьева и др., 2005; Yi-Ming Gong et al., 2008). По мнению ученых (Ленгелер и др., 2005; Соколова и др., 1964),

Для цитирования: Леонова Л. В., Азовскова О. Б., Сорока Е. И. Особенности фрамбоидальных пиритов Михеевского медно-порфирового месторождения (Южный Урал) // Вестник геонаук. 2023. 9(345). С. 33–39. DOI: 10.19110/geov.2023.9.2

For citation: Leonova L. V., Azovskova O. B., Soroka E. I. The peculiarities of the framboidal pyrites of the Mikheev porphyry copper deposit (Southern Ural). Vestnik of Geosciences, 2023, 9(345), pp. 33–39, doi: 10.19110/geov.2023.9.2

в формировании сульфидных фрамбоидов участвуют прокариотные организмы, извлекающие энергию при окислении серы из сероводорода, тиосульфата, самородной серы. Вещество клеток бактерий не фоссилируется, однако продукты микробиальной жизнедеятельности, такие как внеклеточные биополимеры, биоплёнки, некоторые метаболиты, способны минерализоваться в осадке и сохраняться в породах длительное время (Заварзин, 1993; Орлеанский и др., 2007). При изучении фрамбоидальных пиритов в образцах из разновозрастных отложений, в том числе измененных пород, можно обнаружить признаки, указывающие на первоначально микробиальное происхождение пиритов (например, наличие минерализованных биопленок и чехлов). Это представляется важным, т. к. позволяет уточнить генезис отложений.

На Михеевском медно-порфировом месторождении нами изучались фрамбоидальные пириты, образованные в аргиллизитах. Колломорфные и фрамбоидальные пириты являются признаками придонной гидротермально-осадочной фации (Масленников и др., 2016), поэтому целью наших исследований было выявление генезиса исследуемых образований и возможной связи формирования фрамбоидального пирита с бактериальной жизнедеятельностью. Кроме того, морфологические особенности пирита могут служить и признаками рудоносности отложений. Исследователи золотого оруденения некоторых терригенных комплексов Северо-Востока России считают, что морфолого-генетические особенности пирита позволяют выделить рудный пирит, который обычно имеет гидротермальный генезис (Соцкая и др., 2022). На золоторудном месторождении Кумтор осадочно-диагенетический пирит рассматривается в качестве источника многих химических элементов (в частности, Cu, Se, Zn, Pb, Ag, Au), которые мобилизуются в раствор и перееотлагаются на гидротермальной стадии в виде собственных минералов (Шевкунов и др., 2018). На колчеданных месторождениях Южного Урала (Галкинское, Учалинское) встречается колломорфный пирит с ростовой зональностью, обогащённый As, Sb, Cu, Ag, Au (Викентьев, 2015) на одной из стадий гидротермального рудообразования. Аргиллизиты Михеевского месторождения также являются рудоносными (Azovskova et al., 2019), однако изучаемые пириты являются более поздними по отношению к аргиллизитовой стадии рудообразования. Их геохимические особенности пока детально не изучены. Низкотемпературные гидротермальные процессы на Михеевском месторождении предположительно являются многостадийными и могут быть связаны с разными этапами геологического развития Урала, в том числе с поздней (*Mz-Kz*) тектономагматической активизацией (Азовскова и др., 2021).

Методы изучения

Изображения сканирующей электронной микроскопии (SEM) и энергодисперсионные спектры (EDS) были получены с помощью сканирующих электронных микроскопов JEOL JSM-6390LV и TESCAN MIRA LMS (S6123), оснащенных спектрометром INCA Energy 450 X-MaxEDS и программным обеспечением AZtecOne. Образцы изучались в полированных шлифах и аншлифах, напыление углеродное.

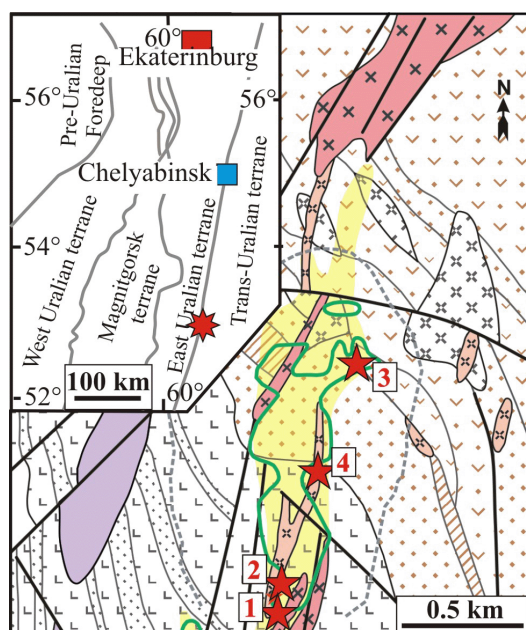
Тепловые эффекты исследовались методом дифференциально-термического анализа (ДТА) на установке синхронного термического анализа STA 449 F5 Jupiter, NETZSCH. Измерения ТГ-ДТА проводились в тиглях из оксида алюминия α -Al₂O₃ в потоке синтетического воздуха 50 мл/мин со скоростью нагрева 10 °С/мин в температурном интервале 30–1100 °С, а также на дериватографе Q-1500 D фирмы «МОМ». Измерения методом ТГ-ДТА проводились в платиновых тиглях в воздушной среде со скоростью нагрева 10 °С/мин в температурном интервале 30–1100 °С. Исследования были выполнены в ЦКП «Геоаналитик» (ИГГ УрО РАН, Екатеринбург).

Объекты исследований

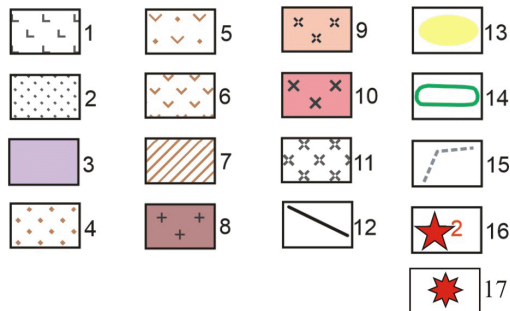
Фрамбоидальные пириты были обнаружены в процессе изучения аргиллизитов Михеевского месторождения. Это месторождение (Mo, Au)-Cu-порфировых руд расположено в Варненском районе Челябинской области, в 250 км южнее Челябинска (рис. 1), и является одним из наиболее значительных объектов порфирового типа на территории России.

В региональном геотектоническом плане месторождение приурочено к границе крупных структур — Восточно-Уральской и Зауральской мегазон. Порфировое оруденение имеет раннекаменноугольный (турнейский) возраст (Re-Os-датирование, Tessalina, 2017), оно пространственно и генетически связано с малыми интрузиями михеевского комплекса *D₃-C₁* (Грабежев, 2014). На месторождении широко проявлен низкотемпературный метасоматоз (аргиллизация). Установлено (Azovskova et al., 2019), что этот тип метасоматитов имеет промышленную рудоносность. Аргиллизиты часто приурочены к крутопадающим зонам тектонических нарушений, дайкам и их экзоконтактам. В верхней части разреза они представляют собой неравномерные площадные образования мощностью до 46 м. Предполагается два или три этапа аргиллизации (Азовскова и др., 2021). Последний из них, вероятно, связан с позднемезозойской тектономагматической активизацией региона и с позднемеловой морской трансгрессией (Azovskova et al., 2019; Азовскова и др., 2021). Аргиллизиты участками слабобитуминизированы (рис. 2, а). По результатам термовесового анализа (рис. 2, б) значения органического углерода попадают в область керита, точнее слабо изменённых органических веществ (рис. 2, с).

При детальном изучении фрамбоидального пирита из аргиллизитов было установлено его морфологическое разнообразие. На СЭМ-фото (рис. 3, а) в скоплениях фрамбоидальных пиритов наблюдаются массивные кубические формы в тесной ассоциации с мелкими кристаллитами, упорядоченными в виде шара, сферы и хаотически расположенными. Кристаллиты могут заполнять частично или полностью внутреннее пространство фрамбоида (рис. 3, б). Причем размер кристаллитов в «кольце» (видимый срез сферы) многократно крупнее, чем в шаровидном скоплении. Проблематично объяснить чисто хемогенной моделью образования фрамбоидов столь различной морфологии, при том что расстояние между этими обособлениями всего лишь 10 мкм. Встречаются и такие формы, где мелкие кристаллиты расположены в центре обосо-



Условные обозначения / Conventions



бления, а существенно более крупные — по периферии (рис. 3, с) или без иерархии по размерам (рис. 3, d).

Но наибольший интерес в изученных образцах представляют находки минерализованных биоплёнок. На СЭМ-фото (рис. 3, е) на них указывают стрелки. Хотя эти образования очень тонкие (0.1 мкм), на спектрах ЭДС фиксируются сигналы Si и O, иногда Al. Однако только по ЭДС-спектрам невозможно установить, какой именно минерал заместил биоплёнки. Кроме того, в центре ячеек находятся, вероятно, затравки будущих кристаллитов пирита (рис. 3, е). Предположительно, их рост может регламентироваться биопленками. В неупорядоченных фрамбоидах пириты наблюдаются в скоплениях внеклеточных биополимеров, минерализованных SiO_2 (рис. 3, f). На СЭМ-фото минерализованные биополимеры (показаны стрелками) выглядят как полупрозрачные сгустки, вероятно негативно влияющие на четкость изображения самих пиритов.

Обсуждение полученных результатов и выводы

Изучены фрамбоидальные пириты Михеевского медно-порфирового месторождения, обнаруженные в метасоматически измененных породах (аргиллизитах). Аргиллизиты формируются под воздействием га-

Рис. 1. Обзорная карта и геологическая схема Михеевского месторождения (по: Plotinskaya, 2018) с точками находок фрамбоидального пирита.

Вулканогенно-осадочные образования нижнего девона (D_1): 1—2 — верхняя вулканогенная толща: 1 — афировые базальты, лавокластиты, 2 — кремнистые и углисто-кремнистые сланцы, песчаники; 3—6 — нижняя вулканогенно-осадочная толща: 3 — туфопесчаники, песчаники; 4 — грубообломочные вулканокластические породы (туфы, туффиты), 5 — андезибазальты порфировые, 6 — силицитовые сланцы, кварциты. Интрузивные образования: 7 — серпентиниты и апосерпентинитовые породы; 8—10 — гранитоиды михеевского комплекса (C_1): плагиогранодиорит-порфиры (8), диорит-порфиры (9), кварцевые диориты (10); 11 — диоритовые и дацитовые порфиры ульяновского комплекса (D_3); 12 — тектонические нарушения; 13 — рудная зона с $\text{Cu} > 0.3\%$; 14 — контур промышленных аргиллизитовых руд («рыхлые сульфидные руды») на поверхности; 15 — контур карьера на июль 2016; 16 — точки находок фрамбоидального пирита; 17 — Михеевское месторождение на обзорной схеме

Fig. 1. Overview map and geological scheme of the Mikheev deposit (according to Plotinskaya, 2018) with framboidal pyrite finds.

Lower Devonian volcanogenic-sedimentary formations of the (D_1): 1, 2 — upper volcanogenic sequence: 1 — aphyric basalts, lavaclastites, 2 — siliceous and carbonaceous-siliceous shales, sandstones; 3—6 — lower volcanogenic-sedimentary sequence: 3 — tuff sandstones, sandstones; (4) coarse clastic volcanoclastic rocks (tuffs, tuffites), (5) porphyritic basaltic andesites, (6) silicite schists, quartzites. Intrusive formations: 7 — serpentinites and aposerpentinite rocks; 8—10 — granitoids of the Mikheev complex (C_1): plagiogranodiorite porphyry (8), diorite porphyry (9), quartz diorites (10); 11 — diorite and dacitic porphyries of the Ulyanovsk complex (D_3). 12 — tectonic disturbances; 13 — ore zone with $\text{Cu} > 0.3\%$; 14 — contour of industrial argillic ores («loose sulfide ores») on the surface; 15 — quarry outline as of July, 2016; 16 — points of finds of framboidal pyrite; 17 — Mikheev field in the overview scheme

зофлюидных кислых растворов, pH которых изменяется от 5—6 до 1—2. Растворы насыщены SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , CH_4 , F^- . Температурный интервал образования аргиллизитов — 300—50 °C, чаще 200—50 °C. Процесс характеризуется привнесом K, Na, Ca, Mn, Si. В результате исходные породы замещаются глинистыми минералами (сметитами, хлорит-сметитами, каолинит-сметитами, минералами подгруппы каолинита и др.) с новообразованными кварцем, полевым шпатом, карбонатами, хлоритом, а также неокисленными сульфидами (пирит и др.).

На Михеевском месторождении фрамбоидальные пириты нередко непосредственно связаны с микропроявлениями битумов (рис. 2, а), что может косвенно свидетельствовать об их бактериальном происхождении. Приуроченность сообществ прокариот к нефтям отмечали Розанова и др. (1982), Назина* (2000). В изученных образцах с фрамбоидальными пирита-

* Назина Т. Н. Микроорганизмы нефтяных пластов и использование их в биотехнологии повышения нефтеотдачи: автореф. дисс. ... докт. биол. наук : 03.00.07 / Ин-т микробиологии РАН. Москва, 2000. 67 с.

Nazina T. N. Microorganisms of oil reservoirs and their use in biotechnology for enhanced oil recovery. D. Sc. extended thesis, Institute of Microbiology RAS, Moscow, 2000, 67 p. (in Russian)

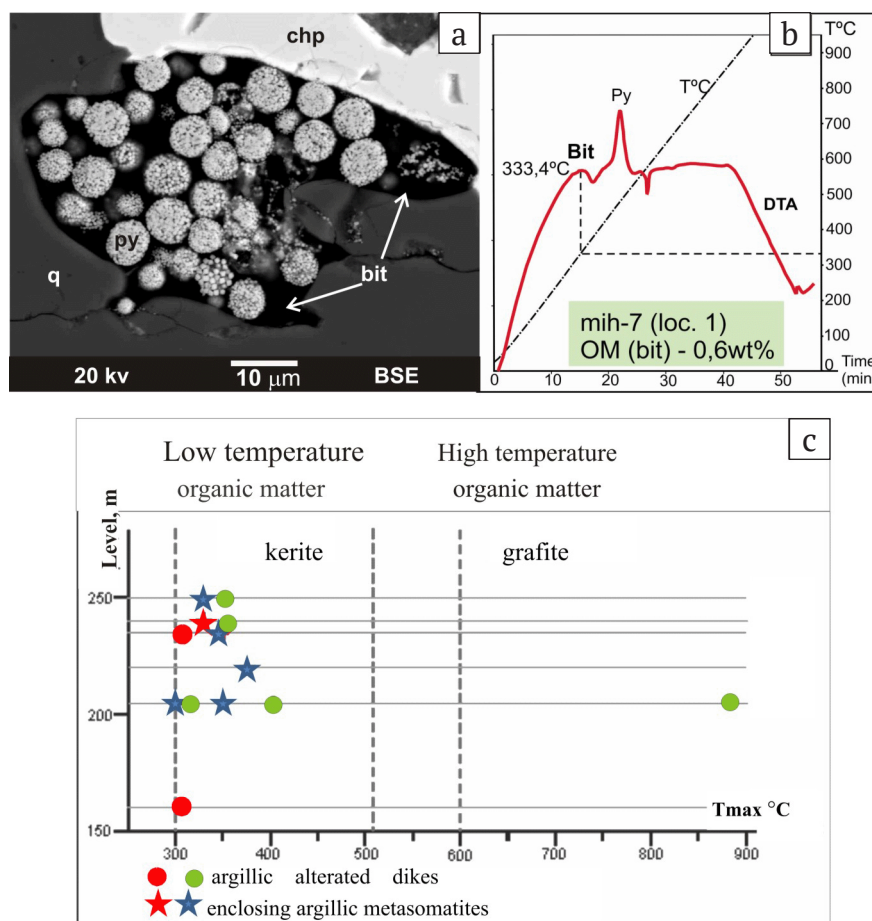


Рис. 2. Михеевское месторождение, фрамбоидальные пириты из аргиллизитов: а — СЭМ-фото линзы с битумом и фрамбоидальными пиритами; б — термограмма анализа битума с фрамбоидальными пиритами; в — график, показывающий степень изменённости органического вещества (битума). Обозначения: py — пирит, bit — битум, q — кварц, chp — халькопирит; ●● — аргиллизированные порфировые дайки; ★★ — площадные аргиллизиты. Цветом обозначены участки опробования (см. рис. 1): синим — участок 1; красным — участок 2; зеленым — участок 3

Fig. 2. Mikheev deposit, framboidal pyrites of the argillic metasomatites: a — SEM photo of a lens with bitumen and framboidal pyrites; b — thermogram of analysis of bitumen with framboidal pyrites; c — graph showing the degree of alteration of organic matter (bitumen). ●● — argillic altered dikes; ★★ — enclosing argillic metasomatites. The color indicates the sampling areas (Fig.1): blue — 1 area; red — 2 area; green — 3 area. Designations: py — pyrite, bit — bitumen, q — quartz, chp — chalcopyrite

ми обращает на себя внимание хорошая сохранность минерализованных кремнеземом биоплёнок и ступков с затравками пиритов. Известно, что при неблагоприятных внешних условиях многие микробные организмы (бактерии, цианобактерии, актиномицеты и др.) и микромицеты выделяют защитную слизь — внеклеточные биополимерные вещества (Мудрецова-Висс и др., 2014), способные минерализоваться в том числе диоксидом кремния (Toporski et al., 2002; Орлеанский и др., 2007). Минерализованные кремнеземом ступки и пленки во фрамбоидах изученных образцов мы рассматриваем как первоначально слизистые образования внеклеточных биополимеров.

Неизвестно, какие конкретно представители микробиоты участвовали в формировании фрамбоидов в данном случае. Однако само наличие биоплёнок и ступков свидетельствует о способности выделять внеклеточные биополимеры этими ископаемыми микробными организмами. Мы предполагаем, что одновременное присутствие в ячейках фрамбоидов уже сформированных кристаллитов пирита (возможно, за-

травок) (рис. 3, е) может свидетельствовать, что не все кристаллиты пирита формировались одновременно (рис. 3, б — в центре «кольца»). Кроме того, по нашим представлениям, внеклеточные биополимеры, вероятно, служили питательной средой для пиритотлающих прокариот. В таком случае ископаемые фрамбоидальные пириты являются продуктами жизнедеятельности микробных трофически связанных сообществ.

Таким образом, в результате изучения фрамбоидов пирита из аргиллизитов Михеевского медно-порфирового месторождения были установлены признаки их микробного происхождения.

Исследования выполнены в рамках государственного задания ИГГ УрО РАН, тем № 123011800014-3 и № 123011800011-2 с использованием оборудования ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН. Дооснащение и комплексное развитие ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН осуществляется при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Соглашение № 075-15-2021-680.

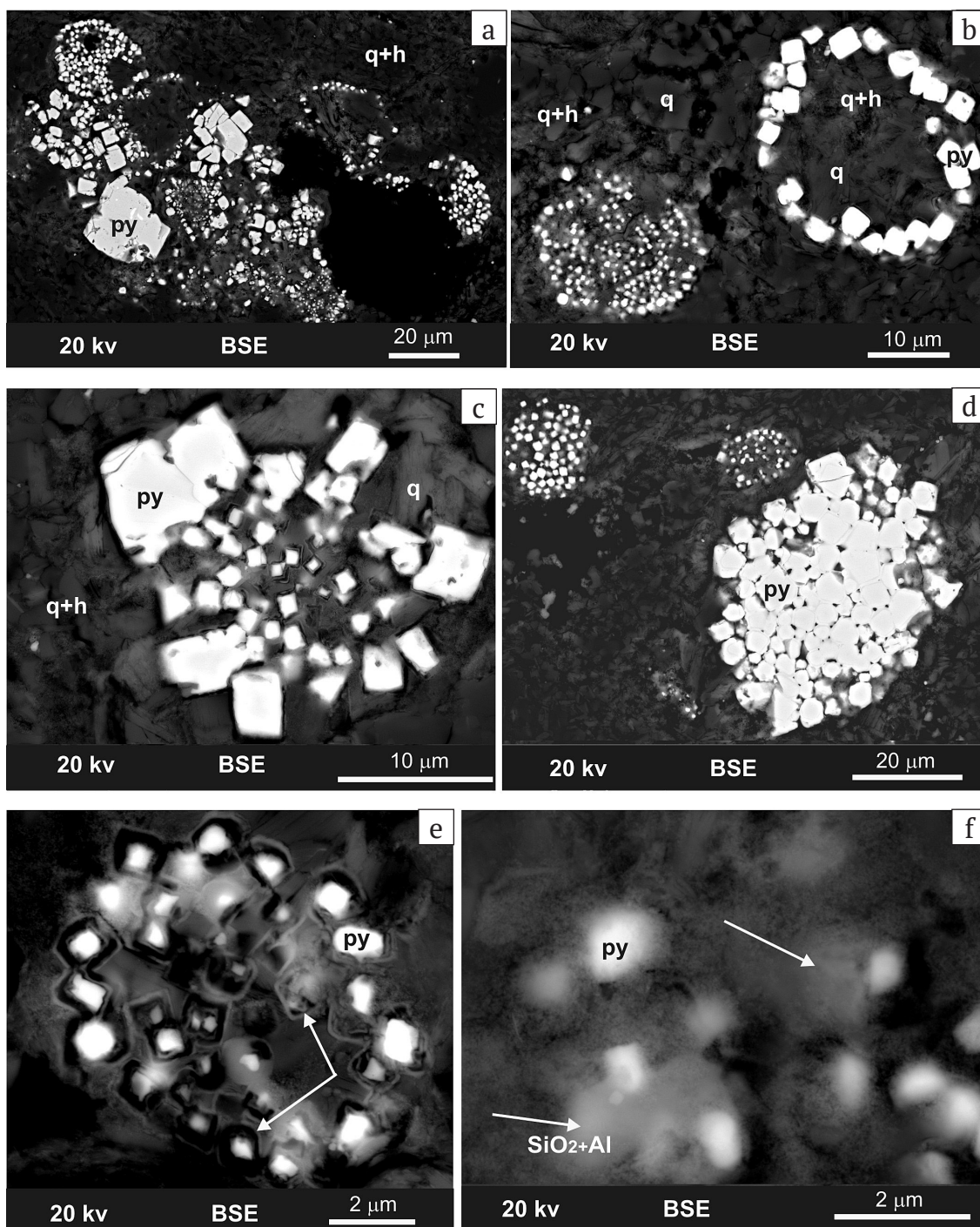


Рис. 3. СЭМ-фото фрамбоидальных пиритов различной морфологии:

а — скопление с крупными кубическими кристаллами в тесной ассоциации с фрамбоидами; б — фрамбоидальные пириты с кристаллитами, частично и полностью заполнившими внутреннее пространство; в — обособление с мелкими кристаллитами пирита, расположенными в центре, а с существенно более крупными — по периферии; д — фрамбоиды без иерархии кристаллитов по размерам; е — минерализованные биоплёнки с кристаллитами-затравками в срезе, стенки биоплёнок показаны стрелками; ф — скопления внеклеточных биополимеров с затравками пиритов в неупорядоченных фрамбоидах. Стрелками показаны сгустки минерализованного ($\text{SiO}_2 + \text{Al}$) внеклеточного биополимера.

Обозначения: py — пирит, q — кварц, q + h — кварц-гидрослюда, $\text{SiO}_2 + \text{Al}$ — диоксид кремния с примесью алюминия

Fig. 3. SEM-images of framboid pyrites of different morphology:

a — accumulation with large cubic crystals in close association with framboids; b — framboidal pyrites with crystallites partially and completely filling the inner space; c — segregation with small pyrite crystallites located in the center, and much larger crystallites along the periphery; d — framboids without a hierarchy of crystallites in size; e — mineralized biofilms with seed crystallites in the section, biofilm walls are shown by arrows; f — accumulations of extracellular biopolymers with pyrite seeds in disordered framboids.

Arrows show clots of mineralized ($\text{SiO}_2 + \text{Al}$) extracellular biopolymer.

Designations: py — pyrite, q — quartz, q + h — quartz-hydromica, $\text{SiO}_2 + \text{Al}$ — silicon dioxide with an admixture of aluminum

Литература / References

- Азовскова О. Б., Ровнушкин М. Ю. Особенности минералогии и вероятная модель образования аргиллизитов («рыхлых сульфидных руд») Михеевского Су-порфинового месторождения, Южный Урал // Россыпи и месторождения кор выветривания XXI века: задачи, проблемы, решения: Материалы XVI Междунар. совещ. по геологии россыпей и месторождений кор выветривания. Воронеж, 2021. С. 12–14.
- Azovskova O. B., Rovnushkin M. Yu. Features of mineralogy and a probable model of the formation of argillites («loose sulfide ores») of the Mikheevskoe Cu-porphry deposit, Southern Urals. Placers and deposits of weathering crusts of the 21st century: tasks, problems, solutions. Materials of the 16th International Meeting on the geology of placers and weathering crust deposits. Voronezh, 2021, pp. 12–14.
- Антошкина А. И., Рябинкина Н. Н., Валяева О. В. Генезис сидеритовых конкреций из терригенной толщи нижнего карбона на Приполярном Урале // Литология и полезные ископаемые. 2017. № 2. С. 130–144.
- Antoshkina A. I., Ryabinkina N. N., Valyaeva O. V. Genesis of siderite nodules from the Lower Carboniferous terrigenous sequence in the Subpolar Urals. Lithology and Mineral Resources, 2017, No. 2, pp. 130–144.
- Астафьева М. М., Розанов А. Ю., Хувер Р. Фрамбониды: их структура и происхождение // Палеонтологический журнал. 2005. № 5. С. 1–7.
- Astafieva M. M., Rozanov A. Yu., Hoover R. Framboids: their structure and origin. Paleontological Journal, 2005, No. 5, pp. 1–7.
- Викентьев И. В. Невидимое и микроскопическое золото в пирите: методы исследования и новые данные для колчеданных руд Урала // Геология рудных месторождений. 2015. Т. 57. № 4. С. 267–298.
- Vikentyev I. V. Invisible and microscopic gold in pyrite: methods and new data for massive sulfide ores of the Urals. Geology of ore deposits, 2015, V. 57, No. 4, pp. 237–265.
- Грабежев А. И. Новониколаевский (Mo, Au)-Су-порфировый рудный узел (Южный Урал): петрогеохимия рудоносных гранитоидов и метасоматитов // Литосфера. 2014. № 2. С. 60–76.
- Grabezhev A. I. Novonikolaevsky (Mo, Au)-Cu-porphry ore cluster (Southern Urals): petrogeochemistry of ore-bearing granitoids and metasomatites. Lithosphere, 2014, No. 2, pp. 60–76 (in Russian)
- Заварзин Г. А. Развитие микробных сообществ в истории земли. Проблемы доантропогенной эволюции биосферы. М.: Наука, 1993. С. 212–222.
- Zavarzin G. A. Development of microbial communities in the history of the earth. Problems of pre-anthropogenic evolution of the biosphere. Moscow: Nauka, 1993, pp. 212–222 (in Russian)
- Кизильштейн Л. Я., Минаева Л. Г. Происхождение фрамбональных форм пирита // Доклады АН СССР. 1972. Т. 206. № 5. С. 1187–1189.
- Kizilshtein L. Ya., Minaeva L. G. Origin of the framboidal pyrite forms. Doklady Earth Sciences, 1972, V. 206, No. 5, pp. 1187–1189. (in Russian)
- Ленгелер Й., Дреус Г., Шлегель Г. Современная микробиология. Прокариоты: в 2 т. М.: Мир, 2005. 49 с.
- Lengeler J., Drews G., Schlegel G. Modern microbiology. Prokaryotes: in 2 volumes. Moscow: Mir, 2005, 49 p. (in Russian)
- Масленникова А. В., Блинов И. А., Удачин В. Н. Фрамбональный пирит в донных отложениях озер Южного Урала: Научное издание. Миасс: ИМин УрО РАН, 2015. С. 215–218 с.
- Maslennikova A. V., Blinov I. A., Udachin V. N. Framboidal pyrite in bottom sediments of lakes in the Southern Urals. Scientific edition. Imin UB RAS Miass, 2015, pp. 215–218. (in Russian)
- Масленников В. В., Аюпова Н. Р., Масленникова С. П., Целуйко А. С. Гидротермальные биоморфозы колчеданных месторождений: микротекстуры, микроэлементы и критерии обнаружения. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2016. 387 с.
- Maslennikov V. V., Ayupova N. R., Maslennikova S. P., Tseluiko A. S. Hydrothermal biomorphoses of sulfide deposits: microtextures, trace elements and detection criteria Yekaterinburg: RIO UB RAS, 2016, 387 p. (in Russian)
- Мудрецова-Висс К. А., Дедюхина В. П., Масленникова Е. В. Основы микробиологии: Учебник / Владивостокский университет экономики и сервиса. 5-е изд., испр., пересм. и доп. М.: ИНФРА-М, 2014. 354 с.
- Mudretsova-Viss K. A., Dedyukhina V. P., Maslennikova E. V. Fundamentals of microbiology: textbook. Vladivostok University of Economics and Service, 5th ed., corrected, revised and enlarged. Moscow: INFRA-M, 2014, 354 p. (in Russian)
- Орлеанский В. К., Карпов Г. А., Жегалло Е. А., Герасименко Л. М. Биогенно-кремнистые постройки термальных полей и их лабораторное моделирование // Минералогия и жизнь: происхождение биосферы и коэволюция минерального и биологического миров, биоминералогия. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2007. С. 127–128.
- Orleansky V. K., Karpov G. A., Zhegallo E. A., Gerasimenko L. M. Biogenic-siliceous structures of thermal fields and their laboratory modeling. Mineralogy and life: the origin of the biosphere and the co-evolution of the mineral and biological worlds, biomineralogy. IG Komi SC UB RAS, Syktyvkar, 2007, pp. 127–128. (in Russian)
- Раст Г. В. Коллоидные первичные медные руды на рудниках Корнуолла, юго-восточная Миссури // Журнал геологии. 1935. № 43. С. 398–426.
- Rust G. W. Colloidal primary copper ores in the mines of Cornwall, southeastern Missouri. Journal of Geology, 1935, No. 43, pp. 398–426. (in Russian)
- Розанова Е. П., Назина Т. Н. Угледородородокисляющие бактерии и их активность в нефтяных пластах // Микробиология. 1982. Т. 51. С. 342–348.
- Rozanova E. P., Nazina T. N. Hydrocarbon-oxidizing bacteria and their activity in oil reservoirs. Microbiology. 1982, V. 51, pp. 342–348 (in Russian)
- Соколова Г. А., Каравайко Г. И. Физиология и геохимическая деятельность тионовых бактерий. Институт микробиологии АН СССР. М.: Наука, 1964. 336 с.
- Sokolova G. A., Karavaiko G. I. Physiology and geochemical activity of thionic bacteria. Institute of Microbiology, Academy of Sciences of the USSR. Moscow: Nauka, 1964, 336 p. (in Russian)
- Соцкая О. Т., Семышев Ф. И., Малиновский М. А., Альшевский А. В., Ливач А. Э., Горячев Н. А. Пирит зон сульфидизации терригенных комплексов Яно-Колымского орогенного пояса (Северо-Восток России): генерации, типохимизм, минеральные ассоциации // Вестник



- Северо-Восточного научного центра ДВО РАН. 2022. № 1. С. 14—30.
- Sotskaya O. T., Semyshev F. I., Malinovsky M. A., Alshevsky A. V., Livach A. E., Goryachev N. A. Pyrite from sulfidization zones of terrigenous complexes in the Yana-Kolyma orogenic belt (North-East Russia): generations, typochemistry, mineral associations. Bulletin of the North-East scientific center, FEB RAS, 2022, No. 1, pp. 14—30. (in Russian)
- Шевкунов А. Г., Масленников В. В., Ларж Р. Р., Масленникова С. П., Данюшевский Л. В. Геохимические особенности разновидностей пирита золоторудного месторождения Кумтор, Кыргызстан // Минералогия. 2018. № 4(4). С. 22—40.
- Shevkunov A. G., Maslennikov V. V., Large R. R., Maslennikova S. P., Danyushevsky L. V. Geochemical features of pyrite types of the Kumtor gold deposit, Kyrgyzstan. Mineralogy, 2018, No. 4(4), pp. 22—40. (in Russian)
- Azovskova O. B., Plotinskaya O. Y., Rovnushkin M. Y., Gemel V. A. Argillic alteration of the Mikheevskoe porphyry copper deposit (South Urals, Russia) // 15th SGA Biennial Meeting, 2019. № 2. P. 1038—1041.
- Butler I. B., Rickard D. Framboidal pyrite formation via the oxidation of iron (II) monosulfide by hydrogen sulfide // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2000. № 64(15). P. 2665—2672. doi:10.1016/s0016-7037(00)00387-2
- Ohfuji H., Rickard D. Experimental synthesis of framboids — a review. Earth-Science Reviews. 2005. 71. P. 147—170.
- Plotinskaya O. Yu., Baksheev I. A., Minervina E. A. REE Distribution in Scheelite from the Yubileinoe Porphyry Gold Deposit, South Urals: Evidence from LA-ICP-MS Data // Geology of Ore Deposits. 2018. V/ 60 №4. P. 355—364. doi:10.1134/s1075701518040025
- Suits N. S., Wilkin R. T. Pyrite formation in the water column and sediments of meromictic lake // Geology. 1998. V. 26, №12. P. 1099—1102. doi:10.1130/00917613(1998)026<1099:pfitwc>2.3.co;2.
- Tessalina S. G., Plotinskaya O. Y. Silurian to Carboniferous Re-Os molybdenite ages of the Kalinovskoe, Mikheevskoe and Talitsa Cu-Mo porphyry deposits in the Urals: implications for geodynamic setting // Ore Geology Reviews. 2017. V. 85. P. 174—180.
- Toporski J. K. W., Steele A., Westall F., Kathie L., Thomas-Keptra, McKay D. S. The Simulated Silicification of Bacteria — New Clues to the Modes and Timing of Bacterial // Preservation and Implications for the Search for Extraterrestrial Microfossils. Astrobiology. 2002. V. 2, №1. P. 1—26.
- Yi-Ming Gong, R. Shi Guang, Weldon E. A., Yuan-Sheng Du, Ran Xu. Pyrite framboids interpreted as microbial colonies within the Permian Zoophycos spreiten from southeastern Australia // Geol. Mag. 2008. V. 145, № 1. P. 95—103.

Поступила в редакцию / Received 08.08.2023

Природа сфероидального золота Среднекыввожской россыпи на Среднем Тимане

М. Ю. Сокерин¹, Ю. В. Глухов¹, Р. И. Шайбеков¹, Б. А. Макеев¹, С. О. Зорина²

¹ Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

m_sokerin@mail.ru, glukhov@geo.komisc.ru, shaybekov@geo.komisc.ru, makboris@mail.ru

² Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань

svzorina@yandex.ru

Проведено комплексное минералогическое исследование 13 образцов сфероидального золота из шлиховых концентратов Среднекыввожской золотоносной россыпи, входящей в состав Кыввожского золотороссыпного поля, расположенного в центральной части Вольско-Вымской гряды Среднего Тимана. Установлено присутствие в концентратах как природного, так и техногенного золота. Природное россыпное сфероидальное золото характеризуется изношенной поверхностью с оксидными плёнками и развитием высокопробной коррозионной каймы. Техногенные сфероиды золота обладают полигонально-мозаичной бугорчато-ямчатой или гладкой поверхностью, наличием алюмосиликатных стёкол и шлаков в виде корок или включений в матрице, присутствием нехарактерных для самородного золота минеральных включений и примесей металлов платиновой группы, олова и свинца. Формирование природных сфероидов обусловлено естественной голтовкой в водном потоке при формировании россыпи. Образование техногенных сфероидов связывается с воздействием на обогащенный россыпными золотом и платиноидами шлиховой концентрат высокотемпературной плазмы, возникающей при электросварочных работах во время ремонта шлюзов промывочных приборов. Результаты исследования должны помочь избежать ошибок в трактовке генезиса подобного золота и, как следствие, в определении природы первичных источников россыпей.

Ключевые слова: самородное золото, сфероидальное золото, россыпь, техногенное золото, иридоосмин, железистая платина, Средний Тиман.

The nature of spheroidal gold of the Middle Kyvvozh placer in the Middle Timan

M. Yu. Sokerin¹, Yu. V. Glukhov¹, R. I. Shaibekov¹, B. A. Makeev¹, S. O. Zorina²

¹ Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar

² Kazan federal university, Kazan

A comprehensive mineralogical study of 13 samples of spheroidal gold from schlich concentrates of the Middle Kyvvozh gold placer, which is part of the Kyvvozh gold placer field located in the central part of the Volsk-Vym ridge of the Middle Timan, was carried out. The presence of both natural and technogenic gold in concentrates was established. Natural placer spheroidal gold is characterized by a worn surface with oxide films and the development of a high-grade corrosion rim. Technogenic gold spheroids have a polygonal-mosaic tuberculate-pitted or smooth surface, the presence of aluminosilicate glasses and slags in the form of crusts or inclusions in the matrix, the presence of mineral inclusions and impurities of platinum group metals, tin and lead, which are not characteristic of native gold. Natural spheroids were formed by natural smoothing in the water flow during the formation of the placer. The formation of technogenic spheroids is associated with the impact of high-temperature plasma on the concentrate enriched in placer gold and platinoids, which occurs during electric welding undertaken during the repair work of the flushing devices. The results of the study should help to avoid errors in the interpretation of the genesis of such gold and, as a result, in determining the nature of the primary sources of placers.

Keywords: native gold, spheroidal gold, technogenic gold, placer, iridosmine, ferrian platinum, Middle Timan.

Введение

Сфероидальная форма характерна для широкого спектра минеральных веществ, образованных в самых разных условиях. Самородное золото не является исключением. Его сфероиды описаны в пикритах в виде включений во вкрапленниках оливина (Zhang, 2006), пирокластических породах (Бердников, 2021; Berdnikov, 2023), кварцевых жилах (Новгородова, 2003; Татаринцов, 2016), осадочных коллекторах углеводородов (Лукин, 2009), рудоносных черносланцевых поро-

дах (Медведев, 2013), золотоносных корах выветривания (Жмодик, 2012; Калинин, 2010; Майорова, 2010; Янченко, 2019) и техногенных отвалах и россыпях (Литвинцев, 2005).

Соответственно, условия образования сфероидального золота также весьма разнообразны — от ликвационной дифференциации рудно-силикатных расплавов при высоких скоростях охлаждения (Бердников, 2021; Berdnikov, 2023) и кавитационных процессов в гидротермальных флюидах (Новгородова, 2003; Лукин,

Для цитирования: Сокерин М. Ю., Глухов Ю. В., Шайбеков Р. И., Макеев Б. А., Зорина С. О. Природа сфероидального золота Среднекыввожской россыпи на Среднем Тимане // Вестник геонаук. 2023. 9(345). С. 40–47. DOI: 10.19110/geov.2023.9.3

For citation: Sokerin M. Yu., Glukhov Yu. V., Shaibekov R. I., Makeev B. A., Zorina S. O. The nature of spheroidal gold of the Middle Kyvvozh placer in the Middle Timan. Vestnik of Geosciences, 2023, 9(345), pp. 40–47, doi: 10.19110/geov.2023.9.3



2013; Татаринев, 2005) до бактериально инициированного минералообразования в корях выветривания (Жмодик, 2012; Калинин, 2010; Никифорова, 2020; Янченко, 2019; Southam, 2009) и механической голтовки при формировании россыпи. Есть предположение об образовании сфероидов золота по механизму роста сферокристаллов (Майорова, 2010).

Находки сфероидов золота, других металлов и их сплавов в россыпях не являются большой редкостью. Если искусственное происхождение свинцовой дробы, железных, медных, латунных шариков обычно не вызывает сомнений, особенно на объектах, на которых шла разведка и добыча металла, то объяснение природы сфероидального золота в свете приведенного выше краткого обзора является нетривиальной задачей. Ошибочная трактовка генезиса такого золота может привести и к неправильному определению генезиса первичных источников россыпей и, как следствие, неверным прогнозным построениям.

Объектом настоящего исследования явились 13 образцов сфероидального золота (рис. 1), обнаруженных при минералогическом анализе тяжёлой фракции шлиховых концентратов большеобъёмных проб частично отработанной Среднекыввожской золотосносной россыпи, входящей в состав Кыввожского золотороссыпного поля. Россыпь находится в центральной части Вольско-Вымской гряды Среднего Тимана (Глухов, 2018; Дудар, 1996), локализована в пойменно-русловых приплотиковых псефитах и кровле пород верхнерифейского сланцевого комплекса, сложенного покъюской, лунвожской и кыввожской свитами. Свиты характеризуются близким литологическим составом — серицит-кварц-хлоритовые, серицит-хлорит-кварцевые углеродсодержащие алевросланцы, кварцевые метапесчаники — и отличаются текстурно-структурными особенностями и количественным соотношением литотипов в различных интервалах разреза.

Кроме самородного золота и его сростков с гётитом, кварцем и кварц-гётит-хлорит-серицитовыми

агрегатами в составе тяжёлой фракции шлиховых концентратов присутствовали гематит, гранат, циркон, эпидот, куларит, гётит, округлые частицы шлакоподобного стекла и единичные знаки минералов платиновой группы, касситерита, киновари, а также большое количество явно техногенного материала — свинцовой дробы, железных шариков, изредка образующих сростания с окатанным самородным золотом (рис. 1, f), мелких частиц латуни и др.

Методика исследований

Собранный материал обрабатывался и исследовался на базе ЦКП «Геонаука» в Институте геологии им. академика Н. П. Юшкина ФИЦ Коми НЦ УрО РАН. Изучение поверхности, внутреннего строения и состава образцов проводилось при помощи растрового электронного микроскопа Tescan VEGA 3 LMN с энергодисперсионной приставкой INCA X-MAX 50 mm² (EDS) Oxford Instruments (рабочее напряжение — 20 kV, сила тока — 15 нА, диаметр пучка — 2 мкм, напыление углеродом). Оптические изображения получены на поляризационном микроскопе Nikon EKLIPSE LV100ND. Структурные характеристики золота регистрировались фотометрически рентгенодифрактометрическим методом Дебая — Шеррера. Использовалась камера РКД с диаметром 57.3 мм, аппарат АРОС с рентгеновской трубкой с железным анодом, ток — 10 мА, напряжение — 30 kV, фильтрация не проводилась.

Результаты исследований

Изученные образцы золота представлены сфероидальными круглыми или слегка сплюснутыми, каплевидными, гантелеобразными частицами (рис. 2). Половина образцов представляет собой агрегаты в различной степени сростшихся сфероидов разного размера. Средняя величина отдельных сфероидов и их агрегатов составляет 0.4 мм (до 0.7 мм). Минимальный размер мелких сфероидов в агрегатах — 15 мкм.

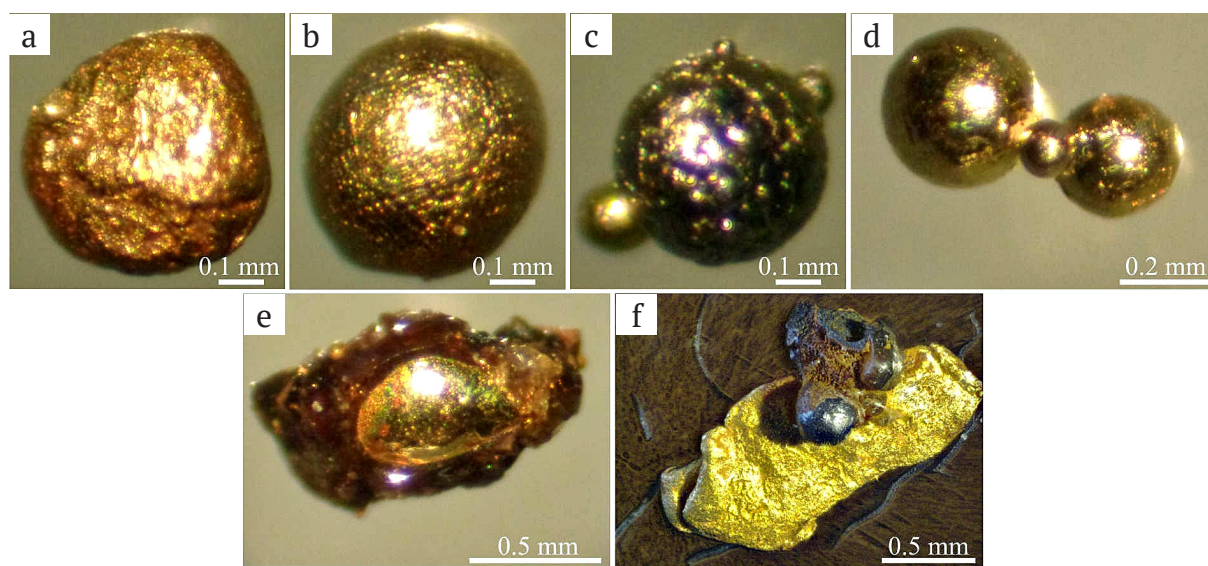


Рис. 1. Вид сфероидов золота (а—е) и сростка пластинчатого аллювиального самородного золота с железным шариком под бинокуляром (f)

Fig. 1. View of gold spheroids (a—e) and an intergrowth of lamellar alluvial native gold with an iron ball under a binocular (f)

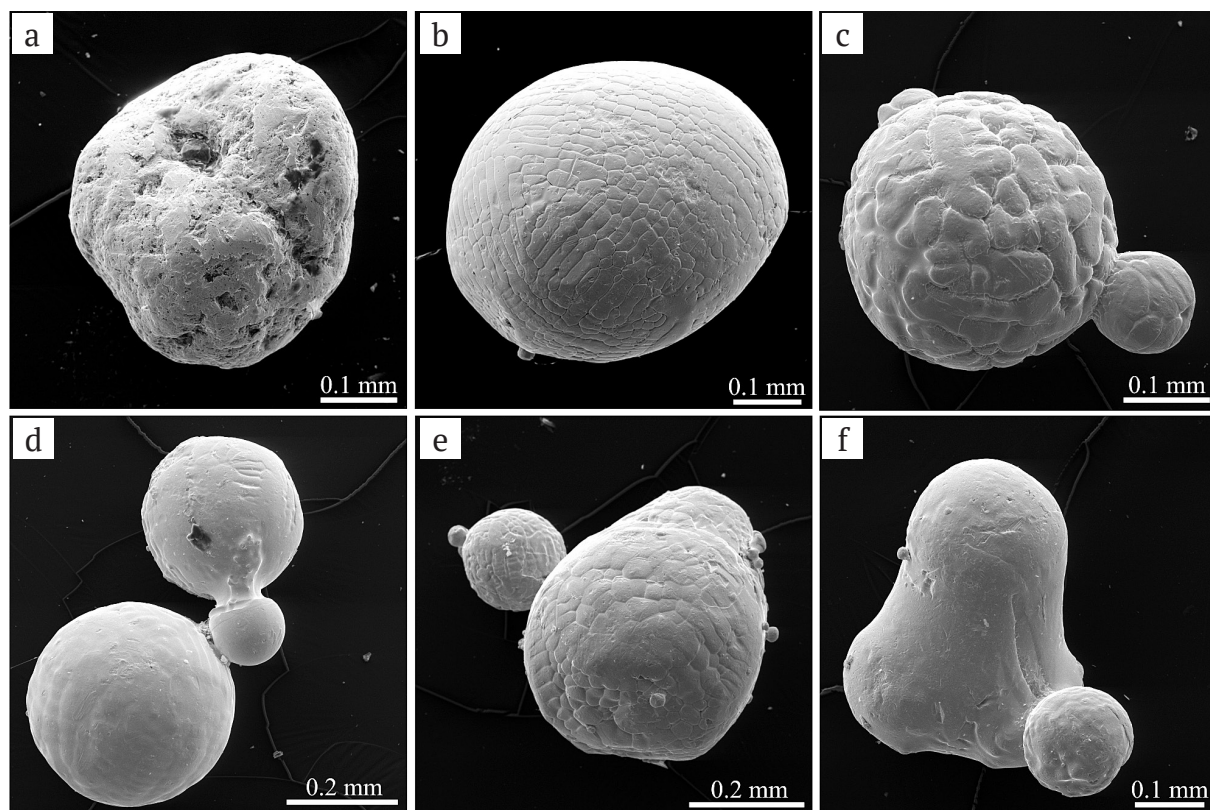


Рис. 2. СЭМ-изображения сфероидов золота первого (а) и второго (б–ф) морфологических типов в режиме вторичных электронов

Fig. 2. SEM-images of gold spheroids of the first (a) and second (b–f) morphological types in the secondary electron mode

По характеру рельефа поверхности сфероидов золота выделено 3 типа.

Первый тип (2 образца) характеризуется изношенной бугорчато-ямчатой поверхностью с тонкими плёнками оксигидроксидов Fe и Mn, включениями кварца, каолинита и гётита в кавернах (рис. 3, а).

Рельеф золота *второго типа* (8 образцов) имеет в различной степени выраженную полигонально-мо-

заичную бугристо-ячеистую текстуру, подобную конвекционным ячейкам Рэлея–Бенара (рис. 3, б). Часто между бугорками присутствуют мелкие ямки микрометрового размера (рис. 3, с).

Золото частиц *третьего типа* (3 образца) обладает сферической или эллипсоидальной гладкой поверхностью, иногда с мелкими царапинами, стёсами и вмятинами (рис. 4). Во всех образцах этого типа золото

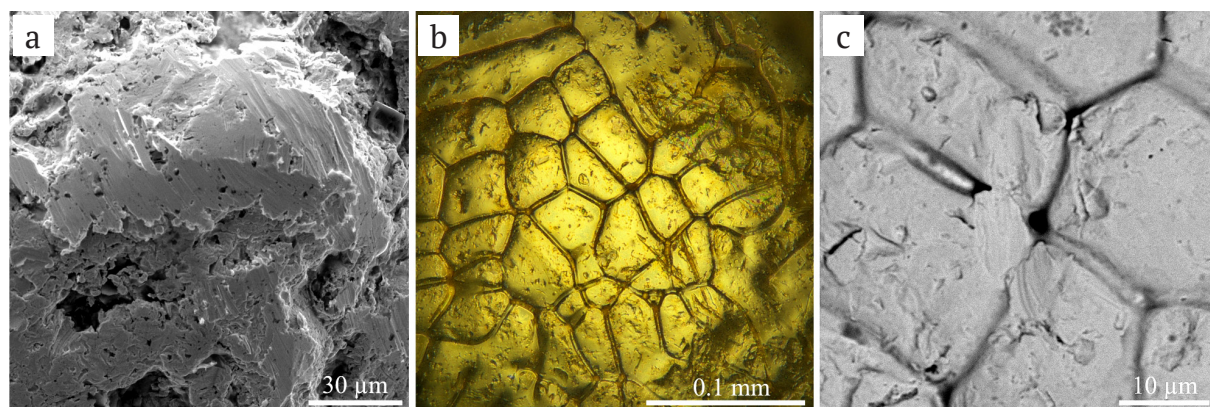


Рис. 3. Характер поверхности сфероидов золота:

а — бугорчато-ямчатая изношенная поверхность золота первого морфотипа, б — полигонально-мозаичный рельеф золота второго морфотипа; с — ямки между полигональными бугорками на поверхности золота второго морфотипа. Режимы съёмки: а — СЭМ-изображение в режиме вторичных электронов, б — оптическое изображение в отраженном свете, с — СЭМ-изображение в режиме обратнорассеянных электронов

Fig. 3. Character of the surface of gold spheroids:

а — tuberculate-pitted worn surface of gold of the first morphotype, б — polygonal-mosaic relief of gold of the second morphotype; с — pits between polygonal tubercles on the surface of gold of the second morphotype. Imaging modes: а — SEM image in the secondary electron mode, б — optical image in reflected light, с — SEM image in the backscattered electron mode

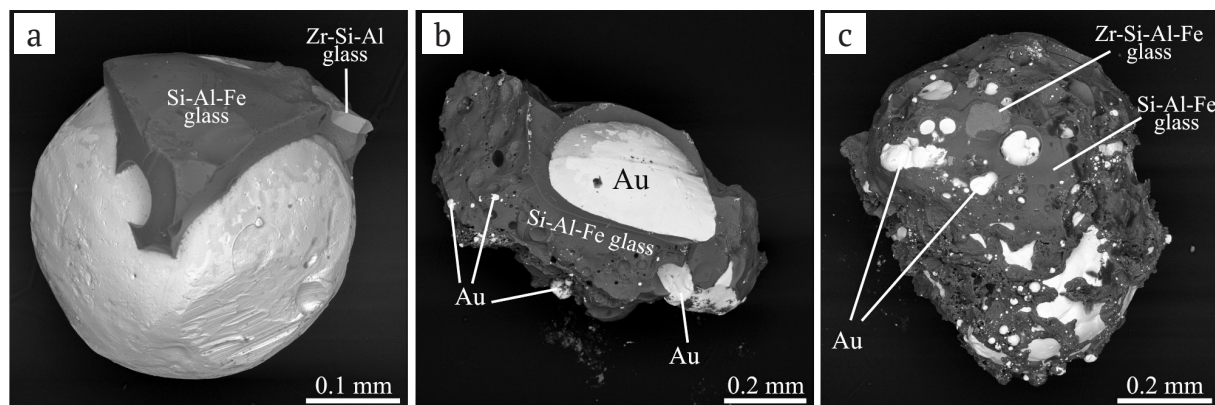


Рис. 4. Сфероиды золота третьего морфологического типа. СЭМ-изображения в режиме обратнорассеянных электронов

Fig. 4. Gold spheroids of the third morphological type. SEM images in the backscattered electron mode

полностью или частично покрыто тонкой (20—50 мкм) коркой стекла или шлака преимущественно Si-Al-Fe-с участками Zr-Si-Al-состава с примесью Na, K и Ti в разных пропорциях (рис. 4, а, с; 5, h). Часть пор в шлаковых корочках выполнена золотом.

Весьма информативным для определения природы сфероидов золота оказалось и их внутреннее строение, изученное на срезах (рис. 5, табл. 1).

Сфероиды с первым типом рельефа имеют однородное строение, Au-Ag-состав, соответствующий электруму в одном образце и умеренно высокопробному золоту в другом. Характерно также наличие весьма высокопробной коррозионной каймы толщиной около 10 мкм (рис. 5, а).

Сфероиды второго и третьего типов рельефа обычно также обладают однородным строением (рис. 5, б).

Таблица 1. Химический состав сфероидов золота (мас. %)

Table 1. Chemical composition of gold spheroids (wt.%)

Морфотип Morphotype	№ обр. Sample No.	№ анализа Analysis No.	№ рис. Fig. No.	Au	Ag	Fe	Cu	Sn	Pb	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt	Сумма Total
1	10	10-1	5 a	56.05	45.15	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	101.20
»	»	10-2	»	100.20	0.40	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	100.57
»	»	10-3	»	54.54	45.11	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	99.65
»	»	10-4	»	56.27	45.29	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	101.56
»	»	10-5	»	55.00	44.13	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	99.13
»	»	10-6	»	54.89	44.88	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	99.77
»	»	10-7	»	54.89	44.84	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	99.73
2	2	2-1	5 b	96.97	3.42	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	100.39
»	»	2-2	»	96.30	2.72	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	99.02
»	8	8-1	5 c	95.46	1.84	»	»	1.89	»	»	»	»	»	»	»	99.19
»	»	8-4	»	96.64	1.99	»	»	2.12	»	»	»	»	»	»	»	100.75
»	»	8-2	5 d	70.49	н.о.	»	»	17.96	12.45	»	»	»	»	»	»	100.90
»	»	8-3	»	70.87	»	»	»	18.43	12.42	»	»	»	»	»	»	101.72
»	9	9-1	5 e	2.87	»	0.36	»	н.о.	н.о.	4.30	»	»	58.04	32.64	»	98.21
»	»	9-2	»	3.85	»	0.42	»	»	»	4.11	»	»	54.12	34.55	»	97.05
»	»	9-3	»	99.21	1.77	н.о.	»	»	»	н.о.	»	»	н.о.	н.о.	»	100.98
»	»	9-4	»	86.29	1.69	0.41	»	»	»	»	»	»	1.95	10.69	»	101.03
»	»	9-5	»	86.51	1.12	0.24	»	»	»	»	»	»	2.05	10.11	»	100.03
»	»	9-6	»	97.35	2.09	н.о.	»	»	»	»	»	»	н.о.	н.о.	»	99.44
»	»	9-7	»	99.41	2.35	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	101.76
3	12	12-1	5 f	93.07	1.54	»	»	»	»	»	»	»	»	»	5.24	99.85
»	»	12-2	»	97.61	1.53	»	»	»	»	»	»	»	»	»	н.о.	99.14
»	»	12-3	»	96.07	1.17	0.40	»	»	»	»	»	»	»	»	3.43	101.07
»	»	12-4	»	97.77	1.72	0.34	»	»	»	»	»	»	»	»	н.о.	99.83
»	»	12-5	»	6.84	н.о.	8.56	»	»	»	0.46	5.11	»	»	1.82	75.88	98.46
»	»	12-6	5 g	н.о.	»	8.56	1.08	»	»	0.39	1.20	1.25	»	н.о.	88.45	100.93
»	»	12-7	»	»	»	8.52	0.78	»	»	н.о.	1.36	1.38	»	»	87.62	99.66
»	13	13-1	5 h	97.67	2.01	н.о.	н.о.	»	»	»	н.о.	н.о.	»	»	н.о.	99.68
»	»	13-2	»	97.37	2.62	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	99.99

Примечание. Номера анализов соответствуют номерам точек анализов на рис. 5; н. о. — элемент не обнаружен.

Note. The numbers of the analyzes correspond to the numbers of the analysis points in Fig. 5; н. о. — element not found.

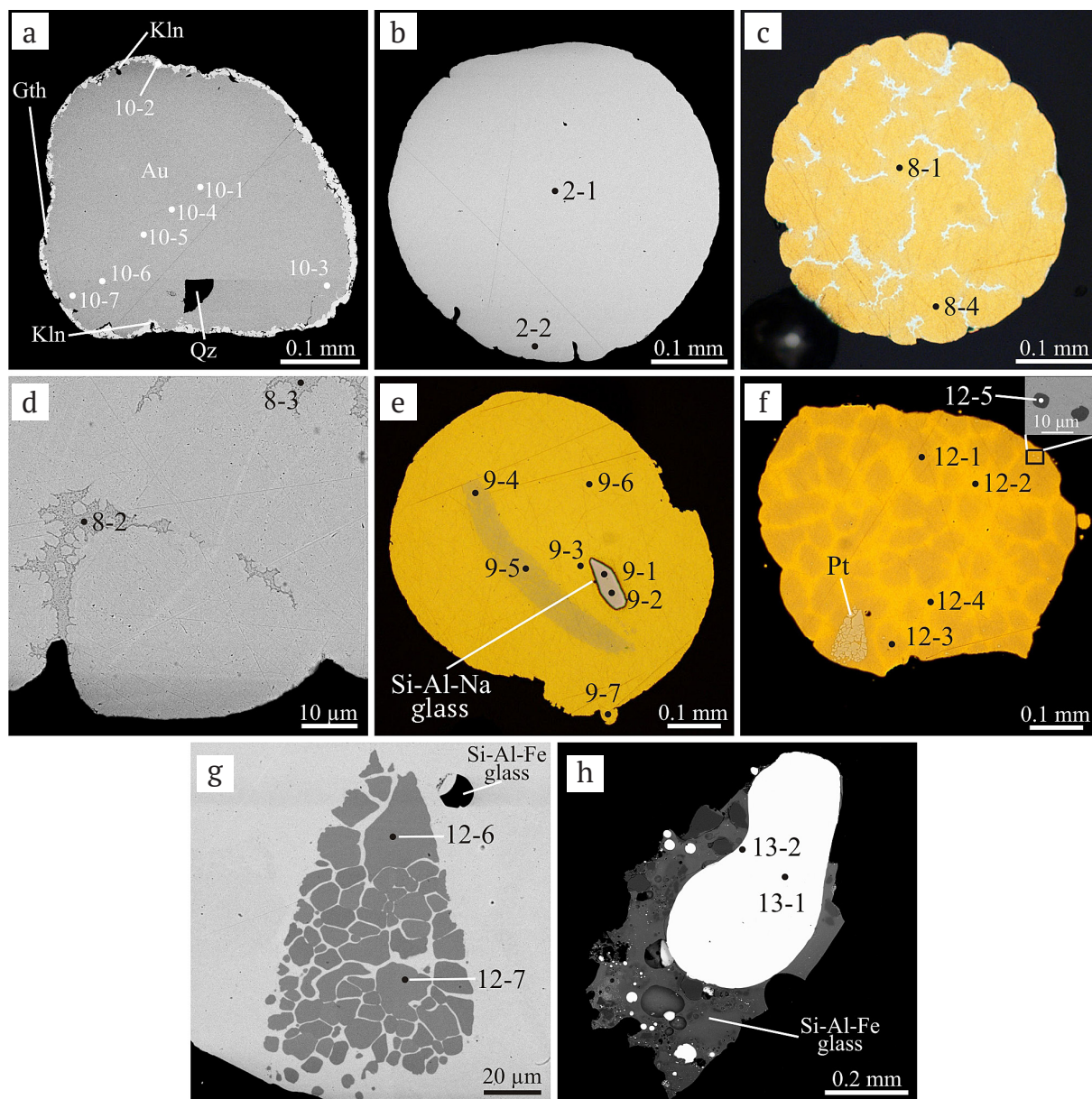


Рис. 5. Внутреннее строение сфероидов золота первого (а), второго (б–е) и третьего (ф–h) морфологических типов. Точками показаны места микрозондовых анализов, цифры соответствуют номерам анализов в таблице. Qz — кварц, Kln — каолинит. Режим съёмки: а, б, d, g, h — СЭМ-изображение в режиме обратнорассеянных электронов; c, e — оптическое изображение в отраженном свете; f — оптическое изображение в отраженном свете с врезкой (вверху справа) в режиме обратнорассеянных электронов

Fig. 5. Internal structure of gold spheroids of the first (a), second (b–e), and third (f–h) morphological types. The dots show the locations of microprobe analyses; the numbers correspond to the numbers of analyzes in the table. Qz — quartz, Kln — kaolinite. Imaging mode: a, b, d, g, h — SEM image in the backscattered electron mode; c, e — optical image in reflected light; f — an optical image in reflected light with an insert (upper right) in the backscattered electron mode

Концентрация примеси Ag примерно одинакова во всех образцах и составляет в среднем 1.9 мас. % при дисперсии 0.8 мас. %. Коррозионная кайма отсутствует. Примерно в половине образцов этих типов присутствуют мелкие округлые включения стеклоподобного вещества Si-Na-Al- и Si-Al-Fe-составов с примесью Ti, Zr, Ca, Mg, K, Mn и Pt в разных соотношениях. В одном образце второго типа выявлены тонкие короткие ветвящиеся прожилки и сгустки, обогащенные Sn и Pb (рис. 5, c, d), часть из которых выходит на поверхность в области упомянутых выше ямок.

Минеральные фазы и примеси металлов платиновой группы обнаружены в двух образцах, отнесён-

ных ко второму и третьему типам рельефа. Один из них содержит угловатое зерно, близкое по составу иридистому осмию с примесью Ru и Fe, и вытянутую диффузную область, обогащенную Ir и Os (рис. 5, e). В другом присутствует одно относительно крупное и два субмикронных включения железистой платины (рис. 5, f, g). Крупное включение фрагментировано и содержит примеси Pd, Rh и Cu. Субмикронные включения имеют округлую форму и обогащены Rh, Ir и Ru. Кроме того, в самой золотой матрице этого образца выявлены примеси Pt и Fe, обособляющиеся в виде неконтрастных пятен и полигонов. При этом соотношение между содержаниями Fe и Pt как во включени-



ях железистой платины, так и в золоте остается одинаковым — 1×10 .

На фотодебаграммах образцов сфероидов золота второго и третьего типов наблюдаются штриховые линии отражающих плоскостей (рефлексов), характеризующиеся типичными для золота значениями межплоскостных расстояний D_{hkl} (Å): 2.33(111), 2.03(200), 1.434(220), 1.227(311), 1.174(222) и 1.020(400). Штриховой тип линий указывает на субориентированный характер микрокристаллитов (текстурированность). Кроме того, на фоне утолщённых штриховых линий различимы слабые тонкие сплошные линии рефлексов. Последнее характерно для случая хаотически ориентированных микрокристаллитов, что, по-видимому, указывает на незначительное механическое обминание исследованных образцов. По набору пиков отражений методом наименьших квадратов рассчитан параметр элементарной ячейки — $a_0 = 4.054 \pm 0.007$ Å, что соответствует параметрам высокопробного золота.

Обсуждение результатов

Анализ полученных результатов выявил значимые различия в свойствах сфероидального золота выделенных морфологических типов. Наиболее велика разница между первым и двумя другими типами.

Сфероиды золота первого морфотипа по степени изношенности поверхности, развитию плёнок оксидгидроксидов Fe и Mn, ассортименту минеральных включений, а также наличию практически беспримесной каймы хорошо сопоставляются с самородным золотом Среднекувужской россыпи (Глухов, 2018) и, скорее всего, таковым и являются. Очевидно, что их сфероидальная форма является следствием естественной голтовки в водном потоке при формировании россыпи.

Характер сростаний сфероидов золота второго и третьего морфотипов в агрегатах, присутствие корочек стекла и шлака на поверхности и расплавных включений в матрице золота свидетельствуют об их кристаллизации из расплава. Весьма вероятно, что и необычный полигонально-мозаичный бугристо-ячеистый рельеф сфероидов второго морфотипа обусловлен высокой скоростью остывания капелек расплавленного золота. Подобная ячеистая структура поверхности искусственных Au-Ag-Cu-сфероидов была описана в работе Н. В. Бердникова (Berdnikov, 2023) в экспериментах по охлаждению в воздухе при нормальных условиях расплава 14-каратного золотого лома. О высокой температуре формирования описываемых сфероидов свидетельствуют участки, обогащенные примесями металлов платиновой группы, в том числе тугоплавких платиноидов — Ru, Os, Ir — в золоте и участки Zr-Si-Al-состава в стеклах и шлаке. Наличие этих примесей позволяет предполагать минимальную верхнюю границу температуры их образования от 1700 (t пл. Pt — 1774 °C) до 3000 °C (t пл. Os — 3027 °C).

Местное происхождение изученных образцов доказывает состав корочек стёкол и шлаков, удовлетворительно соответствующий примерному химическому составу смеси лёгкой (кварц, полевые шпаты, слюды, хлорит) и тяжёлой (гранат, циркон, эпидот, гётит,

ильменит) фракций аллювиальных отложений россыпи. Выявленные в виде минеральных включений в золоте железистая платина и иридий также встречаются в Среднекувужской россыпи в ассоциации с самородным золотом (Макеев, 1996).

Вызвала некоторые затруднения расшифровка природы экзотических выделений Sn-Pb-состава в золоте второго морфотипа. Однако, учитывая близкое количественное соотношение этих металлов во включениях в нашем образце и в баббите (антифрикционный сплав, используемый во вкладышах подшипников), а также факт использования различной техники при разведочных и добычных работах на россыпи, можно предположить, что первоначально это и был баббитовый сплав, фрагменты которого попали в тяжёлую фракцию концентратов.

Таким образом, приведенный анализ позволяет исключить магматогенную, вулканогенную и экзогенную версии происхождения второго и третьего морфотипов сфероидов золота. Наиболее вероятна их техногенная природа. Единственным источником столь высоких температур, достаточных для плавления золотосодержащего шлихового концентрата, могла служить только высокотемпературная плазма, возникающая при электросварке — вполне обычных работах при ремонте шлюзов промышленных промывочных приборов.

Выводы

Результаты проведенных исследований показывают, что типоморфными признаками изученных сфероидов природного россыпного золота служат механически изношенная поверхность с оксидными плёнками и минеральными включениями в кавернах и наличие высокопробной коррозионной каймы, свидетельствующие о естественном, природном происхождении золота.

Отличительными свойствами сфероидов техногенного золота являются:

- полигонально-мозаичный бугорчато-ямчатый рельеф;
- гладкая поверхность без признаков механического износа;
- развитие алюмосиликатных стёкол и шлаков в виде корок или включений в золоте;
- присутствие нехарактерных для самородного золота минеральных включений и примесей металлов платиновой группы, олова и свинца.

Их образование, по нашему мнению, вызвано воздействием на обогащенный россыпными золотом и платиноидами шлиховой концентрат высокотемпературной плазмы, возникающей при электросварочных работах во время ремонта шлюзов промывочных приборов.

Авторы благодарны работникам Института геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН Н. Х. Хачатурян, Т. Н. Бушенёвой и Д. А. Шушкову за выделение образцов из шлиховых концентратов, А. С. Шуйскому и Е. М. Тропникову — за выполнение микронзондовых исследований.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН по теме НИР «Фундаментальные проблемы минералогии и минералогического образования, минералы как индикаторы петро- и рудо-

генеза, минералогия рудных районов и месторождений Тимано-Североуральского региона и арктических территорий» (ГР № 122040600009-2).

Литература / References

- Бердников Н. В., Невструев В. Г., Кеpezжинская П. К., Крутикова В. О., Коновалова Н. С., Астапов И. А. Силикатные, железооксидные и золото-медь-серебряные микросферы в рудах и пирокластике Костеньгинского железорудного месторождения (Дальний Восток России) // Тихоокеанская геология. 2021. Т. 40. № 3. С. 67–84.
- Berdnikov N. V., Nevstruev V. G., Kepezzhinskaya P. K., Krutikova V. O., Konovalova N. S., Astapov I. A. Silicate, iron-oxide and gold-copper-silver microspherules in ores and pyroclastics of the Kostenginskoe iron ore deposit (Far East of Russia). Pacific Geology, 2021, V. 40, No. 3, pp. 67–84. (in Russian)
- Глухов Ю. В., Кузнецов С. К., Савельев В. П., Котречко Е. Ю. Золото из аллювиальных отложений Среднего Киввозжа (Вольско-Вымская гряда, Тиман) // Известия Коми НЦ УрО РАН. 2018. № 1 (33). С. 49–59.
- Glukhov Yu. V., Kuznetsov S. K., Saveliyev V. P., Kotrechko E. Yu. Gold from alluvial deposits of the Middle Kyvvozh (Volsko-Vymskaya ridge, Timan). Proc. Komi SC UB RAS, 2018, No. 1 (33), pp. 49–59. (in Russian)
- Дудар В. А. Россыпи Среднего Тимана // Руды и металлы. 1996. № 4. С. 80–90.
- Dudar V. A. Placers of the Middle Timan. Ores and Metals, 1996, No. 4, pp. 80–90. (in Russian)
- Жмодик С. М., Калинин Ю. А., Росляков Н. А., Миронов А. Г., Михлин Ю. Л., Белянин Д. К., Немировская Н. А., Спиридонов А. М., Нестеренко Г. В., Айриянец Е. В., Мороз Т. Н., Бульбак Т. А. Наночастицы благородных металлов в зоне гипергенеза // Геология рудных месторождений. 2012. Т. 54. № 2. С. 168–183.
- Zhmodik S. M., Kalinin Yu. A., Roslyakov N. A., Mironov A. G., Mikhlin Yu. L., Belyanin D. K., Nemirovskaya N. A., Spiridonov A. M., Nesterenko G. V., Ayriyants E. V., Moroz T. N., Bulbak T. A. Nanoparticles of noble metals in the hypergenesis zone. Geology of ore deposits, 2012, V. 54, No. 2, pp. 168–183. (in Russian)
- Калинин Ю. А., Жмодик С. М., Спиридонов А. М. Сфероидальное золото из латеритной коры выветривания // Россыпи и месторождения кор выветривания: современные проблемы исследования и освоения. Материалы XIV международного совещания по геологии россыпей и месторождений кор выветривания (РКВ-2010). Новосибирск: Апельсин, 2010. С. 290–294.
- Kalinin Yu. A., Zhmodik S. M., Spiridonov A. M. Spheroidal gold from lateritic weathering crust. Proceedings of the 14 International Meeting on the Geology of Placers and Weathering Crust Deposits (RKV-2010). Novosibirsk: Apelsin, 2010, pp. 290–294. (in Russian)
- Литвинцев В. С., Пономарчук Г. П., Банщикова Т. С. Морфологическая характеристика золота техногенных россыпей р. Джалинда и р. Б. Ингали и проблемы его извлечения // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2005. С. 318–326.
- Litvintsev V. S., Ponomarchuk G. P., Banchshikova T. S. Morphological characteristics of gold from technogenic placers of the Jalinda River and B. Ingali River and problems of its extraction. Mining information and analytical bulletin (scientific and technical journal), 2005, pp. 318–326. (in Russian)
- Лукин А. Е. Минеральные сферы — индикаторы специфического флюидного режима рудообразования и нафтидогенеза // Геофизический журнал. № 6. Т. 35. 2013. С. 10–53.
- Lukin A. E. Mineral spherules as indicators of the specific fluid regime of ore formation and naftidogenesis. Geophysical Journal, No. 6, V. 35, 2013, pp. 10–53. (in Russian)
- Лукин А. Е. Самородно-металлические микро- и нановключения в формациях нефтегазоносных бассейнов — трассеры суперглубинных флюидов // Геофиз. журн. 2009. Т. 31. № 2. С. 61–92.
- Lukin A. E. Native-metallic micro- and nanoinclusions in formations of oil and gas bearing basins — tracers of superdeep fluids. Geophysical Journal, 2009, V. 31, No. 2, pp. 61–92. (in Russian)
- Майорова Т. П. Редкие формы самородного золота — «усы» и сферокристаллы // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2010. № 9–1. С. 22–23.
- Mayorova T. P. Rare forms of native gold — «whiskers» and spherocrystals. Vestnik IG Komi CC UB RAS, 2010, No. 9–1, pp. 22–23. (in Russian)
- Макеев А. Б., Крапля Е. А., Брянчанинова Н. И. Платиноиды в аллювии и россыпях — ключ к поискам коренных месторождений платины в Республике Коми. Сыктывкар. 1996. 44 с.
- Makeev A. B., Kraplya E. A., Brianchaninova N. I. Platinoids in alluvium and placers — the key to the search for primary deposits of platinum in the Komi Republic. Syktyvkar, 1996, 44 p. (in Russian)
- Медведев Е. И., Молчанов В. П. Амальгама золота и её минералы-спутники (Дальний Восток, Приморье) // Фундаментальные исследования. 2013. № 11–5. С. 958–963. URL: <https://fundamental-research.ru/ru/article/view?id=33233>
- Medvedev E. I., Molchanov V. P. Gold amalgam and its satellite minerals (Far East, Primorye). Fundamental researches, 2013, No. 11–5, pp. 958–963. URL: <https://fundamental-research.ru/ru/article/view?id=33233> (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.
- 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. (in Russian)
- Новгородова М. И., Андреев С. Н., Самохин А. А., Гамянин Г. Н. Кавитационные эффекты в образовании минеральных микросферул в гидротермальных растворах // ДАН. 2003. т. 389. № 5. С. 669–671.
- Novgorodova M. I., Andreev S. N., Samokhin A. A., Gamyannin G. N. Cavitation effects in the formation of mineral microspherules in hydrothermal solutions. Doklady Earth Sciences, 2003, V. 389, No. 5, pp. 669–671. (in Russian)
- Татаринова А. В., Яловик Л. И., Ванин В. А. Сферические микрочастицы из золоторудных кварцевых жил Ирокиндинского месторождения (Западное Забайкалье) // Геодинамика и тектонофизика. 2016. Т. 7. № 4. С. 651–662. doi:10.5800/GT?2016?7?4?0226



- Tatarinov A. V., Yalovik L. I., Vanin V. A. Spherical microparticles from gold ore quartz veins of the Irokinda deposit (Western Transbaikalia). *Geodynamics and Tectonophysics*, 2016, V. 7, No. 4, pp. 651—662. doi:10.5800/GT?2016?7?4?0226 (in Russian)
- Янченко О. М., Ворошилов В. Г., Тимкин Т. В., Мартыненко И. В., Зиаи Мансур. Морфология и состав золота кор выветривания Томь-Яйского междуречья // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2019. Т. 330. № 3. С. 84—92. DOI 10.18799/24131830/2019/3/166
- Yanchenko O. M., Voroshilov V. G., Timkin T. V., Martynenko I. V. Morphology and composition of gold in the weathering crusts of the Tom-Yaya interfluvium. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Engineering of geo-resources*, 2019, V. 330, No. 3, pp. 84—92. DOI 10.18799/24131830/2019/3/166 (in Russian)
- Berdnikov N., Kepezhinskaya P., Krutikova V., Kozhemyako N., Konovalova N. Cu-Ag-Au Microspherules in Igneous Rocks: Morphology, Composition, Diagnostic Criteria and Possible Origin. *Minerals*. 2023; 13(6):819. <https://doi.org/10.3390/min13060819>
- Southam G., Lengke M. F., Fairbrother L., Reith F. The biogeochemistry of gold // *Elements*. 2009. V. 5. P. 303—307.
- Zhaochong Zhang, Jingwen Mao, Feusheng Wang and Franco Pirajno. Native gold and native copper grains enclosed by olivine phenocrysts in a picrite lava of the Emeishan large igneous province, SW China // *American Mineralogist*. 2006. V. 91. P. 1178—1183. doi.org/10.2138/am.2006.1888

Поступила в редакцию / Received 04.07.2023



Арктический вектор геологических исследований Arctic vector of geological research

УДК 549.691.1 [234.82]

DOI: 10.19110/geov.2023.9.4

Сравнительная характеристика диаплектовых и расплавных силикатных стёкол Карской астроблемы

А. А. Зубов, Т. Г. Шумилова, С. И. Исаенко

Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
alexander.zubov.1994@gmail.com

Объектами исследования являются диаплектовые и расплавные силикатные стёкла из жильных расплавных импактитов Карской астроблемы. Получены микроскопические и спектроскопические характеристики двух принципиально различающихся по механизму формирования стёкол, позволившие сравнить их структурные особенности. Установлено, что силикатные диаплектовые и расплавные импактные стёкла из высокобарных/высокотемпературных жильных тел Карской астроблемы характеризуются аналогичными структурными признаками — высокой степенью полимеризации, присутствием четырёхчленных и многочленных колец SiO_4 , что свойственно всем стёклам состава SiO_2 . Диаплектовые стёкла отличаются постоянным наличием трёхчленных колец SiO_4 , расплавные стекла характеризуются отсутствием данного признака, что определяется более экстремальными условиями стеклования расплава.

Ключевые слова: Карская астроблема, импактные расплавные стёкла, диаплектовые стёкла, рамановская спектроскопия.

Comparative characteristics of diaplectic and melt silicate glasses of the Kara astrobleme

A. A. Zubov, T. G. Shumilova, S. I. Isaenko

Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar

The objects of study are diaplectic and melt silicate glasses from vein melt impactites of the Kara astrobleme. Microscopic and spectroscopic characteristics of two glasses with fundamentally different formation mechanisms were obtained, which allowed comparing their structural features. We found that silicate diaplectic and melt impact glasses from high-pressure/high-temperature vein bodies of the Kara astrobleme were characterized by similar structural features — a high degree of polymerization, the presence of four-membered and polymembered SiO_4 rings, which was characteristic of all glasses were the SiO_2 composition. Diaplectic glasses are characterized by the constant presence of three-membered SiO_4 rings; melt glasses were characterized by the absence of this feature, which was determined by more extreme conditions for the glass from melt.

Keywords: Kara astrobleme, melt glass, diaplectic glass, Raman spectroscopy.

Введение

В современном понимании стеклом называется твердое аморфное вещество, не обладающее высокоупорядоченной структурой кристаллов (Henderson, 2005; Yadav et al., 2015; Mysen, Richet, 2018 и др.). На текущий момент времени стекла остаются сложными для исследования и интерпретации. В природе существует большое разнообразие стёкол, обусловленное вещественным составом, структурными параметрами, механическими свойствами и т. д. Особый интерес вызывают импактные стекла, среди которых выделяются две разновидности: первая образуется в результате закалки расплава, вторая — в ходе твердо-

фазной трансформации кристаллического вещества без плавления.

Наиболее важное значение имеют стёкла состава SiO_2 (далее по тексту — «силикатные стёкла» или «кварцевые стёкла»). Структура силикатных стёкол состоит из структурных единиц — тетраэдрических группировок SiO_4 , соединенных друг с другом вершинами. Каждый атом кислорода в структуре чистого кварцевого стекла выступает в роли своеобразного «мостика» между соседними тетраэдрами и поэтому называется «мостиковым кислородом». Структура полностью полимеризована. При наличии примесных ионов в сетке стекла связи между тетраэдрами SiO_4 могут разрываться с по-

Для цитирования: Зубов А. А., Шумилова Т. Г., Исаенко С. И. Сравнительная характеристика диаплектовых и расплавных силикатных стёкол Карской астроблемы // Вестник геонаук. 2023. 9(345). С. 48–55. DOI: 10.19110/geov.2023.9.4

For citation: Zubov A. A., Shumilova T. G., Isaenko S. I. Comparative characteristics of diaplectic and melt silicate glasses of the Kara astrobleme. Vestnik of Geosciences, 2023, 9(345), pp. 48–55, doi: 10.19110/geov.2023.9.4



явлением немостиковых атомов кислорода, связность тетраэдрической сетки нарушается, изменяются вязкость стекла, электрическая проводимость и другие свойства (Mysen, Richet, 2018). Различные структурные состояния тетраэдров SiO_4 описывают в терминах Q^n , где n — число мостиковых атомов кислорода.

Импактные силикатные стёкла интересны главным образом тем, что импактный метаморфизм протекает в широком диапазоне температур и давлений. При этом в точке контакта ударника с породами мишени температуры могут достигать 10 000 °C и более, а давления доходят до первых сотен ГПа (Вишневский, 2007). Продукты импактного метаморфизма в большом количестве содержат стёкла различного вещественного состава, зависящего от вещества протолита (импактированных пород). Преимущественно это алюмосиликатные и силикатные стёкла (SiO_2). По механизму формирования в импактатах присутствуют стёкла, образовавшиеся при закалке импактного расплава, и диаплектовые стёкла. Последние характеризуются отсутствием пористости, текстур течения, более высокой плотностью по сравнению с синтетическим силикатным стеклом, а также сохранением реликтовой морфологии угловатого зерна прекурсора (кварца) (Langenhorst, 2002).

Изучению силикатных синтетических и природных стёкол посвящено множество работ отечественных и зарубежных исследователей. Среди диаплектовых стёкол наибольшее количество исследований проведено для маскелинита (алюмосиликатное диаплектовое стекло по полевому шпату) (Ahrens et al., 1969), в то время как чистые силикатные диаплектовые стёкла изучены в меньшей степени. Существуют работы по изучению структурных особенностей стёкол при больших давлениях (Sugiura et al., 1992), выявлению специфики природных, богатых кремнезёмом стёкол по данным инфракрасной (ИК) спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР) (Faulques et al., 2005). Исследования диаплектовых стёкол приобрели наибольшую популярность в ходе изучения процессов импактитогенеза. Здесь большой вклад внесли Д. Штофлер и Ф. Лангенхорст (Stöffler, 1984; Langenhorst, 2002). Экспериментальная работа по изучению при помощи КРС ударной трансформации кварца позволяет проследить изменение спектроскопических характеристик в широком диапазоне давлений вплоть до аморфизации (Kowitz et al., 2013). Несмотря на довольно длительную историю изучения импактных стёкол, детальный сравнительный анализ диаплектовых и расплавных импактных стёкол не проводился. Одним из наиболее удачных объектов для сравнительного анализа являются силикатные стекла в жильных телах Карской астроблемы.

Силикатные стёкла Карской астроблемы ранее изучались В. П. Лютоевым и А. Ю. Лысюком, ими были исследованы кремнеземистые образцы ряда импактного преобразования кварца, в том числе диаплектовые кварцевые стекла с коэситом, обнаруженным в зювите (Лютоев и др., 2015). Позднее были изучены силикатные расплавные стекла с коэситом и смектитом в виде капель в алюмосиликатных стеклах жильного типа (Shumilova et al., 2018; Golubev et al., 2020). Присутствующие в жильных расплавных телах одновременно и диаплектовые, и расплавные силикатные

стёкла позволяют *in situ* выполнить сопоставление структурных особенностей принципиально различных по механизму формирования стёкол.

Материал и методы исследования

Объектом исследования данной работы являются силикатные импактные расплавные и диаплектовые стёкла в жильных высокobarных телах Карской астроблемы. Каменный материал отобран из естественных обнажений в долинах рр. Кара, Анарога в ходе геологических экспедиций 2017 и 2021 гг. Исследования были выполнены с использованием больших петрографических полированных шлифов без покровных стёкол.

В связи с малыми размерами изучаемых силикатных стёкол (не более 50 мкм в поперечнике) в структуре жильных тел Карской астроблемы доступными методами для их качественной характеристики являются сканирующая электронная микроскопия, микрозондовый анализ и КР-спектроскопия. В данной работе спектры КР сняты преимущественно с чистых расплавных силикатных стёкол без включений в виде смектита и силикатных капель со смектитом и коэситом. Получение рамановского сигнала возбуждением точки анализа близко к смектиту приводит к появлению люминесценции на спектре.

Исследование состоит из двух частей: микроскопической характеристики расплавных и диаплектовых стёкол по данным оптической поляризационной и электронной микроскопии, а также спектроскопических исследований и сопоставления спектроскопических данных и выявления специфических особенностей изучаемых разновидностей силикатных стёкол.

Микроскопические исследования диаплектовых и расплавных стёкол в структуре жильных расплавных образований Карской астроблемы были проведены при помощи оптического поляризационного микроскопа Nikon Eclipse E400 POL, а также сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Tescan Vega 3 (Czech Republic) с энергодисперсионной приставкой Oxford instruments X-Max. Цветная катодолюминесценция изучалась на сканирующем электронном микроскопе Axia ChemiSEM (Thermo Fisher Scientific) с приставкой для катодолюминесценции. Спектроскопические характеристики стёкол получены при помощи КР-спектрометра LabRam HR800 (Horiba Jobin Yvon) при комнатной температуре, используемый лазер — 514.5 нм. В связи с малыми размерами стёкол (< 50 мкм) их первичный поиск производился при помощи СЭМ с последующими оптической фотофиксацией и съёмкой рамановских спектров. Спектры комбинационного рассеяния получены преимущественно без фильтра (D0) с поверхности полированных шлифов с углеродным напылением, а также с фильтром D1. В качестве референтного использован спектр синтетического кварцевого стекла Suprasil.

Результаты

Общая характеристика жильных тел

Жильные тела присутствуют на рр. Кара, Анарога, а также на побережье Карского моря. Они образуют штокверкоподобную систему тонких субпараллельных

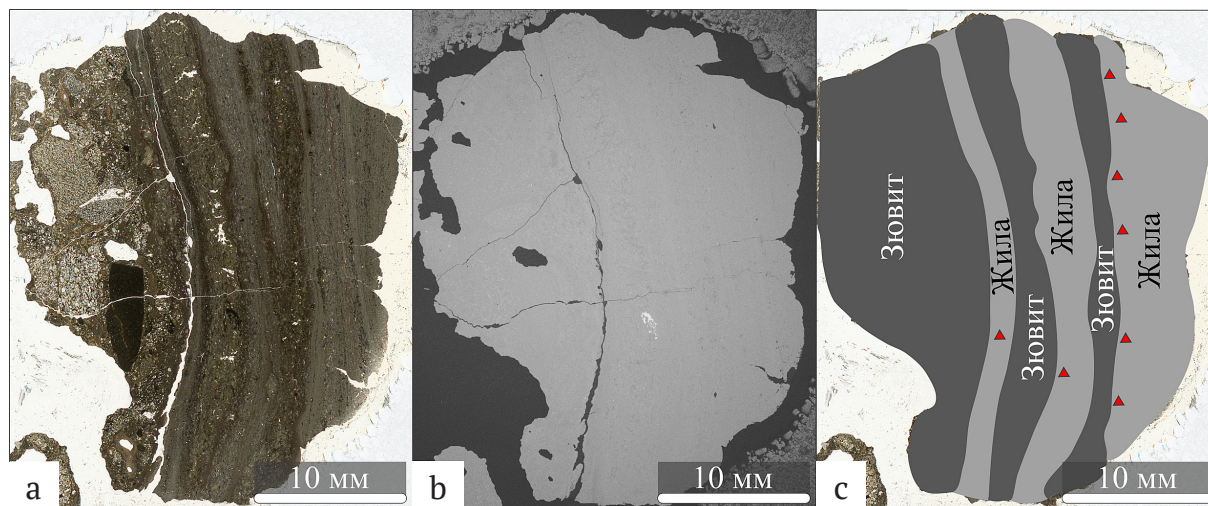


Рис. 1. Жильное тело серого цвета с коэситом:

a — оптическое изображение, b — по данным СЭМ, c — схематическое изображение пространственного взаимоотношения жильного тела и вмещающего его зювита (красные треугольники — области распределения диаплектовых стёкол)

Fig. 1. Gray vein body with coesite:

a — optical image, b — according to SEM data, c — schematic representation of the spatial relationship between the vein body and the enclosing suevite (red triangles — areas of distribution of diaplectic glasses)

жил стекла мощностью до 10 см в раздувах, пронизывающих вмещающий её зювит (рис. 1). Наиболее представительный на уровне современной эрозии и доступный для исследования коренной выход жильного комплекса находится на правом и левом берегах р. Кары в районе устья руч. Тогорей на ЮВ-краю импактного кратера. Жильные тела представлены частично кристаллизованным импактным расплавом — аморфной стекловатой матрицей с микрокристаллами авгита, содержащей силикатные капли с коэситом, и округлыми микроминдалинами смектита. Текстура жильных стёкол флюидальная, цвет преимущественно серый, чёрный с фиолетовым оттенком. Реже встречаются стёкла коричневого цвета. Строение жилок, как правило, зональное — внешняя (контактовая) зона мощностью до 5 мм имеет белую окраску.

Диаплектовое стекло

Диаплектовые стёкла среди расплавных импактитов Карской астроблемы обнаружены в прикраевой зоне жильных тел серого цвета, представленных угловатыми обособлениями зонального строения (рис. 2). Они неравномерно (спорадически) распределены в прикраевой зоне на контакте с зювитом.

В центральной части обособления располагает непосредственно диаплектовое стекло, которое характеризуется однородным строением, не содержит видимых на микроуровне включений других минеральных фаз, что подтверждается данными КР, ЭДС и СЭМ (рис. 2). В некоторых случаях в спектрах КР диаплектового стекла присутствует главная полоса кварца 464 см^{-1} (рис. 3). Иногда по всему обособлению наблюдаются трещины. Данная зона характеризуется красным цветом катодолюминесценции (рис. 2, c).

Рамановские спектры получены для четырех обособлений диаплектового стекла в виде профилей с шагом профилирования 2 мкм (рис. 3, П1-4). Наиболее интенсивной является асимметричная полоса в ин-

тервале $200\text{--}500\text{ см}^{-1}$ с положением около 445 см^{-1} . Она осложнена двумя узкими полосами 200 и 464 см^{-1} кристаллического кварца и относительно узкой полосой 495 см^{-1} на высокочастотном крыле полосы. Выделения кварца, видимо, локализованы в мелких трещинах и имеют то же происхождение, что и кварц промежуточной зоны. Относительная интенсивность линий кварца сильно различается в разных обособлениях и заметно варьирует по профилям. Существенно менее интенсивные широкие полосы присутствуют в диапазонах $750\text{--}900$ и $1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$, максимумы которых, соответственно, приходятся на 445 , 605 , $800\text{--}820$, 970 , 1064 см^{-1} . Соотношение интенсивностей и форма основных широких полос в целом хорошо выдержаны для разных обособлений, при этом заметные вариации демонстрирует полоса 495 см^{-1} .

В целом рамановские спектры диаплектового стекла по форме полос и соотношению их интенсивностей очень близки к спектрам синтетического плавленого кварца Suprasil, что будет показано ниже. Отличие состоит в меньшей относительной интенсивности полосы 495 см^{-1} , наличии дополнительной полосы 970 см^{-1} , а также присутствии полос кварца в диаплектовом стекле.

Промежуточная зона обособления, окаймляющая центральную зону диаплектового силикатного стекла, имеет радиально-лучистое строение, поэтому с учетом данных комбинационного рассеяния и микронзондовых определений СЭМ относится к халцедону (рис. 2, h). На некоторых участках диагностируется слабоинтенсивная полоса 504 см^{-1} , которая может быть отнесена к могоаниту (рис. 2, h) (Jackson et al., 2016). По совокупным данным СЭМ и КР-спектроскопии непосредственно в самом кварце местами фиксируется присутствие мелких кристаллов коэсита размером до 1 мкм (рис. 2, d, h), иногда имеющего удлинённую форму (рис. 2, g). Данная зона имеет ярко выраженное голубовато-белое свечение катодолюминесценции

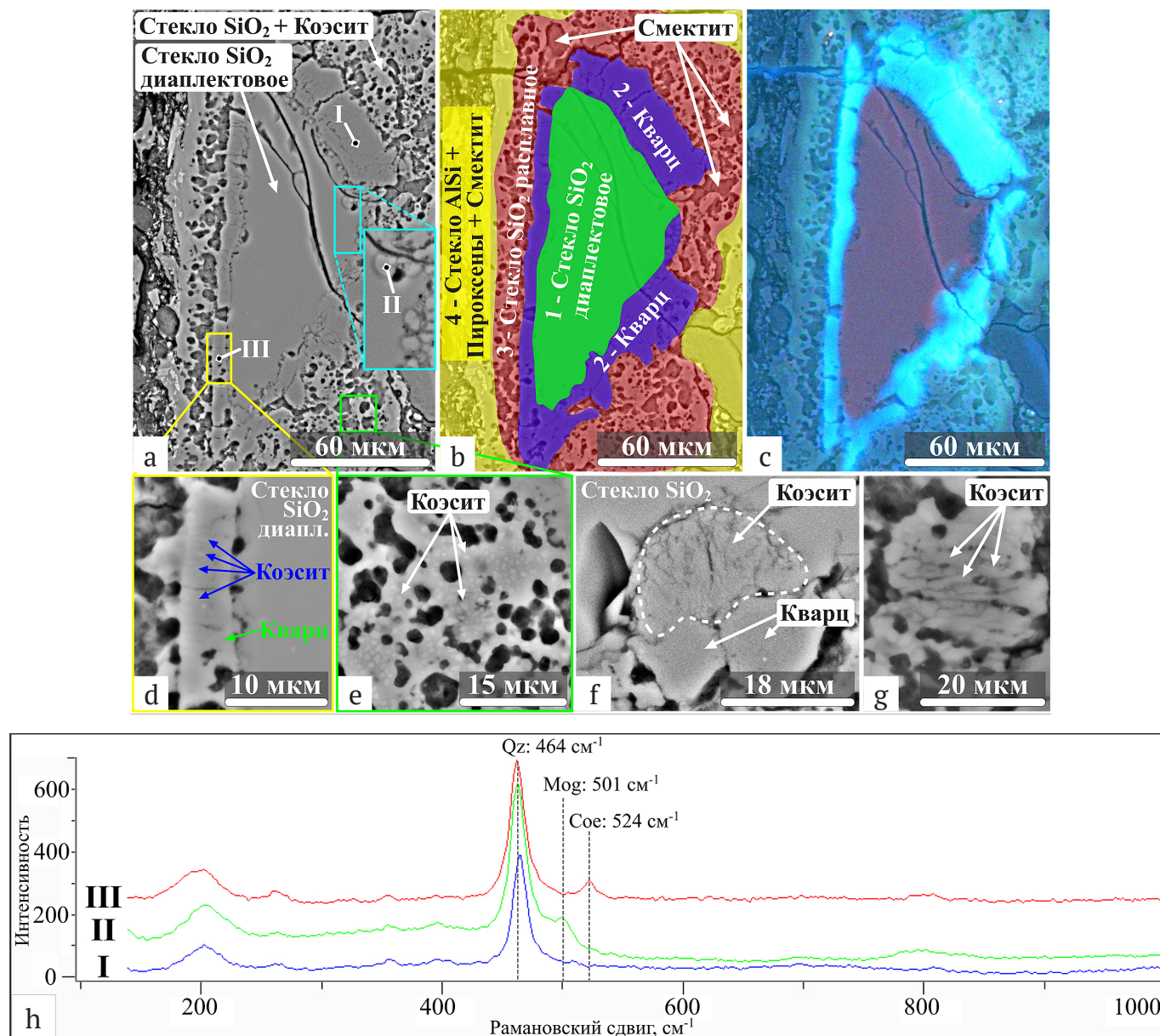


Рис. 2. Сложное зональное силикатное обособление с диаплектовым стеклом в центральной части (1), халцедоновой промежуточной зоной (2), расплавленным стеклом во внешней зоне (3) и зоной алюмосиликатного стекла с пироксенами и смектитом (4) из жильного расплавленного импактита Карской астроблемы:

a — комплексное силикатное обособление (СЭМ), b — схема зональности обособления, c — изображение цветной катодолюминесценции, d — мелкие включения коэсита в кварце переходной зоны (увеличенный фрагмент СЭМ-изображения на рис. a), e — коэсит в расплавленном силикатном стекле из внешней зоны силикатного обособления (увеличенный фрагмент СЭМ-изображения на рис. a), f — крупное обособление коэсита на контакте диаплектового силикатного стекла и кварцевой каймы (по данным СЭМ), g — удлинённые кристаллы коэсита (по данным СЭМ), h — спектры КР кварца (I), кварца с могонитом (II) и кварца с коэситом (III)

Fig. 2. Complex zonal silicate segregation with diaplectic glass in the central part (1), chalcedony intermediate zone (2), melt glass in the outer zone (3) and zone of aluminosilicate glass with pyroxenes and smectite (4) from vein melt impactite of the Kara astrobleme:

a — complex silicate segregation (SEM), b — segregation zoning scheme, c — color cathodoluminescence image, d — small inclusions of coesite in quartz of the transition zone (enlarged fragment of the SEM image in Fig. a), e — coesite in melt silicate glass from the outer zone of silicate segregation (enlarged fragment of the SEM image in Fig. a), f — large segregation of coesite at the contact of diaplectic silicate glass and quartz rim (according to SEM data), g — elongated coesite crystals (according to SEM data), h — Raman spectra of quartz (I), quartz with moganite (II), and quartz with coesite (III)

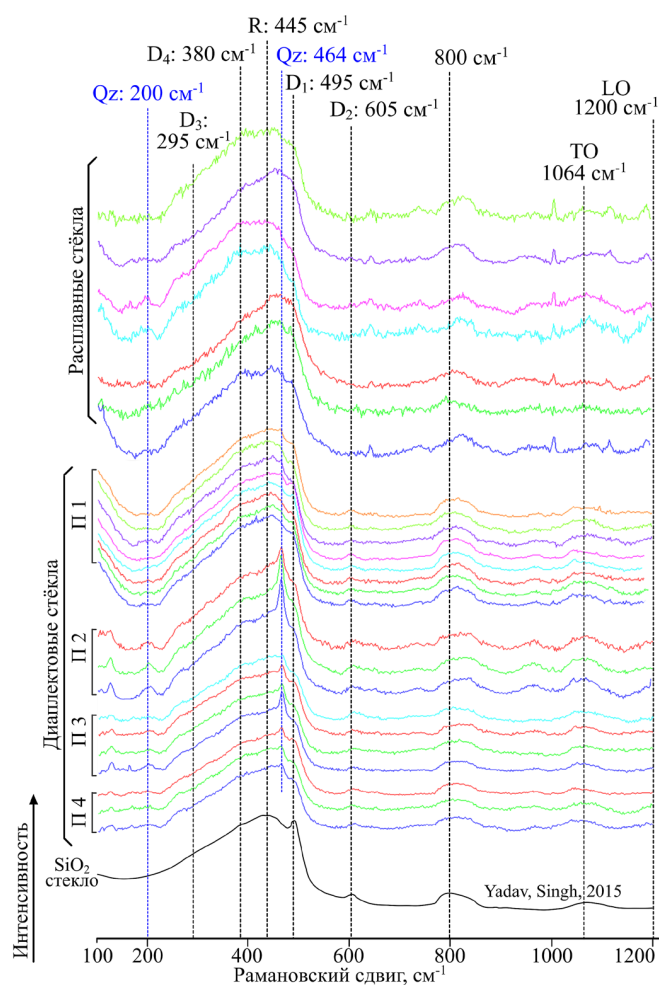


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния света расплавных и диаплектических силикатных стёкол Карской астроблемы, а также референтный спектр стекла SiO_2

Условные обозначения: П1-4 — профили рамановской съёмки по разным диаплектическим стёклам

Fig. 3. Raman scattering spectra of melt and diaplectic silicate glasses of the Kara astrobleme, as well as the reference spectrum of SiO_2 glass.

Note: P1-4 — profiles of Raman sampling on different diaplectic glasses

(рис. 2, с). В единичном случае на контакте силикатного диаплектового стекла и кварца обнаружено присутствие относительно крупного агрегата коэсита с системой радиальных трещин (рис. 2, ф).

Внешняя зона обособления представлена силикатным стеклом с коэситом и каплевидными обособлениями (микроминдалинами) смектита (рис. 2, е). Данная зона согласно совокупности морфологических особенностей составляющих ее фаз имеет расплавную природу. Рамановские спектры силикатного стекла в данной зоне получить не удалось вследствие интенсивной люминесценции, вызванной предположительно включениями смектита.

Подобные сложные силикатные образования с зональной структурой были обнаружены ранее в тектитовых Мунг-Нонг (Masotta et al., 2020). В них центральное стекло содержит коэсит, а кварцевая кайма

была интерпретирована как реликтовая, однако генетическая природа данной каймы не была раскрыта. В нашем случае кварцевая кайма имеет радиально-лучистое строение (халцедон), силикатное диаплектовое стекло в центральной части, судя по спектрам КР, не содержит коэсита. Наличие внешней зоны с расплавленным стеклом указывает на то, что в данном случае диаплектовое стекло с поверхности претерпело частичное плавление. Таким образом, в данном случае мы наблюдаем пространственно близко расположенное положение двух типов силикатных стёкол.

Согласно данным Ковиц и Гюльдемайстера (Kowitz, Güldemeister et al., 2013), для диаплектового силикатного стекла при разных давлениях отмечается сохранение главной полосы кварца 464 см^{-1} (при снятии давления), которая с возрастанием давления смещается в низкочастотную область спектра. Согласно данным Ковиц и Гюльдемайстера, в нашем случае полностью аморфизованный прекурсор соответствует ударному давлению $> 36 \text{ ГПа}$, демонстрируя при этом наличие главной кварцевой полосы 464 см^{-1} . Причину этого на данный момент выяснить невозможно.

Силикатные расплавные стекла

Силикатные стёкла, образовавшиеся в результате закалки импактного расплава, присутствуют в виде застывших капель в матрице жильных алюмосиликатных стёкол серого и коричневого цвета. Они подразделяются по присутствующим в них включениям на следующие разновидности:

1) *монофазные силикатные расплавные стёкла* — обнаружены в коричневых жильных стёклах, находятся внутри алюмосиликатной матрицы, имеют сложную морфологию и микронеоднородности (рис. 4, а). Обособления кремнезёма имеют размеры до 200 мкм в поперечнике, распределены неравномерно, являются относительно редкими, на снимке цветной катодолюминесценции практически не проявляют свечения (рис. 4, б);

2) *расплавные силикатные стёкла с каплевидными обособлениями смектита* — встречаются в жильных коричневых стёклах (рис. 4, д). Обладают размером до 200 мкм в поперечнике. Миндалины со смектитом размером до 50 мкм имеют округлые и вытянутые каплевидные очертания, что указывает на расплавный генезис стекла.

3) *расплавные силикатные стёкла с коэситом и каплевидными обособлениями (микроминдалинами) смектита* присутствуют в жильных телах как серого, так и коричневого цвета. В серых жильных телах ранее установлены обособления расплавных силикатных (SiO_2) стёкол в виде капель SiO_2 с коэситом и смектитом (рис. 4, с) (Shumilova et al., 2018).

Рамановские спектры образцов расплавного стекла также содержат широкие полосы $200\text{—}500$, $750\text{—}900$ и $1000\text{—}1100 \text{ см}^{-1}$, в целом довольно схожие по форме и соотношению интенсивностей с полосами эталонного расплавного (рис. 5, с) и диаплектового стекла (рис. 3). При этом форма наиболее интенсивной полосы $200\text{—}500 \text{ см}^{-1}$ заметно варьируется. Кроме того, в некоторых случаях заметна полоса 970 см^{-1} , наблюдаемая в спектрах всех диаплектовых стёкол. Полоса 605 см^{-1} (D_2) в расплавном стекле отсутствует, не на

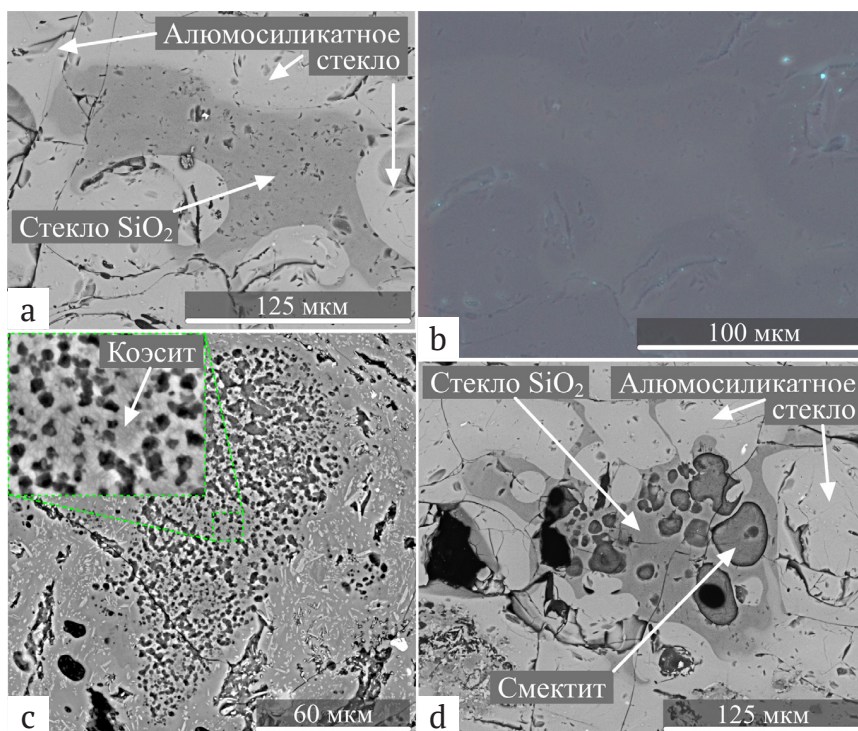


Рис. 4. Разновидности расплавных силикатных стёкол из жильных тел расплавных импактитов Карской астроблемы (по данным сканирующей электронной микроскопии и цветной катодолуминесценции):

a — монофазное силикатное расплавное стекло (по данным СЭМ), b — стекло (a) по данным цветной катодной люминесценции, c — силикатное стекло в форме капли с коэситом и смектитом в окружающей её алюмосиликатной матрице с пироксенами (по данным СЭМ), d — расплавное силикатное стекло со смектитом в алюмосиликатной матрице (по данным СЭМ)

Fig. 4. Varieties of melt silicate glasses from vein bodies of melt impactites of the Kara astrobleme according to scanning electron microscopy and color cathodoluminescence data:

a — single-phase silicate melt glass (according to SEM data), b — glass (a) according to color cathode luminescence data, c — silicate glass in the form droplets with coesite and smectite in the surrounding aluminosilicate matrix with pyroxenes (according to SEM data), d — melt silicate glass with smectite in the aluminosilicate matrix (according to SEM data)

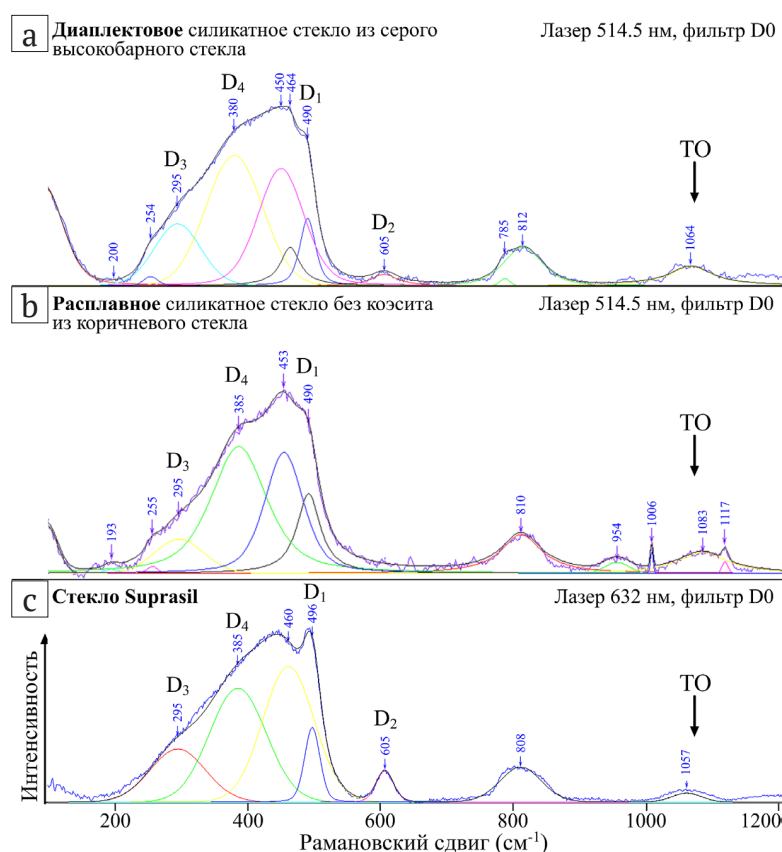


Рис. 5. Разложенные на компоненты спектры комбинационного рассеяния света диаплектового силикатного стекла (a), расплавного силикатного стекла без коэсита (b) и синтетического эталона стекла SiO_2 (c) (Suprasil)

Fig. 5. Deconvoluted Raman spectra of diaplectic silicate glass (a), melt silicate glass without coesite (b) and a synthetic SiO_2 glass standard (c) (Suprasil)

всех спектрах наблюдается полоса 495 см^{-1} . Спектры также содержат ряд малоинтенсивных узких линий (кристаллических фаз) $640, 740, 1005$ и 1113 см^{-1} , относящихся к пироксену. Непосредственно в расплавленном стекле SiO_2 включения пироксенов, по данным СЭМ, не регистрируются, однако в окружающей алюмосиликатной матрице выделения пироксена многочисленны (Shumilova et al., 2018; Golubev et al., 2020). В связи с этим полосы пироксена в анализируемых спектрах силикатного стекла могут возникнуть за счет сигнала от окружающей матрицы алюмосиликатного стекла с микрокристаллами пироксена.

Обсуждение

Наблюдаемые в спектре референтного стекла широкие полосы с максимумами вблизи $445, 800, 1060, 1200\text{ см}^{-1}$ относятся к полосам фундаментальных колебаний в сетке «сухого» силикатного стекла (чистого SiO_2). Структура стекла полностью полимеризована, т. е. четыре атома кислорода всех тетраэдров SiO_4 являются мостиковыми (Q^4). Интерпретация рамановских полос в стеклах основана главным образом на выделении спектральных мод симметричных и асимметричных валентных колебаний связей Si—O и деформационных колебаний O—Si—O или Si—O—Si кольцевых структур в сетке стекла (Paleari, 2000; Kalampounias et al., 2006; Henderson et al., 2009; Chligui et al., 2010 и др.).

Референтный спектр комбинационного рассеяния силикатного стекла раскладывается на следующие компоненты (рис. 5, с). Бозонный пик $\sim 50\text{ см}^{-1}$ характерен для аморфного состояния вещества (Courtens et al., 2002). Основная широкая полоса с центральным положением около 445 см^{-1} отражает характер аморфного состояния вещества (Henderson et al., 2009). Она объясняется симметричными растягивающими/деформационными колебаниями шести и более многочленных SiO_4 -колец, определяющих основной мотив структуры стекла SiO_2 . Согласно М. Члигуи с соавторами, дополнительно выделяются полосы $D_3 \approx 295\text{ см}^{-1}$ и $D_4 \approx 380\text{ см}^{-1}$, которые относятся к широкой R-полосе (Chligui et al., 2010). Различие в ширине основной полосы и наличие D_3 - и D_4 -полос указывают на степень структурной неоднородности стекла. В расплавленных стёклах данные полосы закономерно проявляются с разным соотношением интенсивностей в разных точках анализа, что, вероятно, является результатом локально неоднородных условий стеклообразования, в то время как для диаплектовых стёкол данная область спектра является более выдержанной.

Малоинтенсивные полосы D_1 и D_2 (490 и 605 см^{-1}), регистрируемые обычно в рамановских спектрах референтных силикатных стекол (получаемых плавлением кварца и закалкой при атмосферном давлении), в настоящее время уверенно относят к симметричным валентным колебаниям SiO_4 в четырех- и трехчленных кольцах соответственно (Henderson, 2005; Henderson et al., 2009; Mysen, Richet, 2018). Такие колебания иногда называют «дыхательными» (breathing). Полосы D_1 и D_2 называют «полосами дефектов». Интересно, что в рамановских спектрах диаплектового стекла эти полосы в разной степени всегда проявляются, в то время как в расплавленном силикатном стекле коричневых тел они не обнаруживаются.

Широкие полосы в области $800, 1060$ и 1200 см^{-1} в обоих типах стекол можно интерпретировать симметричными и асимметричными колебаниями валентных связей Si—O . Соотношение интенсивностей полос $445, 800$ и 1060 см^{-1} в спектрах как диаплектового, так и расплавленного стекла соответствует спектрам референтного образца чистого SiO_2 -стекла, поэтому можно считать, что изучаемые стекла являются практически полностью полимеризованными и все тетраэдры SiO_4 находятся в конфигурации Q^4 . Кроме того, как уже было отмечено выше, во всех спектрах диаплектового стекла и некоторых спектрах расплавленного стекла наблюдается малоинтенсивная полоса 970 см^{-1} , которая может быть связана с валентными колебаниями группы — Si—OH или $Q^3(\text{OH})$ (Paleari, 2000; Kalampounias et al., 2006; Mysen, Richet, 2018).

Анализ полученных данных показывает, что сравниваемые диаплектовое и расплавленное стекла в жильных телах Карской астроблемы характеризуются аналогичным набором основных спектральных полос, указывающих на высокую степень полимеризации. Различающиеся профили спектров отражают неоднородное строение изучаемых стекол, вызванное, по всей видимости, исключительно неравновесными условиями стеклообразования. При этом диаплектовые стекла, в отличие от расплавных, всегда содержат малоинтенсивные полосы D_1 и D_2 , отвечающие за колебания в четырех- и трёхчленных кольцах SiO_4 . Кроме того, в диаплектовых стеклах весьма часто наблюдается основная диагностическая полоса кварца (465 см^{-1}). В целом наблюдаемые различия в спектрах диаплектовых и расплавных стекол можно объяснить различными условиями стеклообразования. Согласно фазовой диаграмме состояния SiO_2 (Mysen, Richet, 2018), расплавленные образуются при существенно более высоких температурах и давлении — порядка $2500\text{—}2700\text{ }^\circ\text{C}$ и $4\text{—}8\text{ ГПа}$.

Выводы

Проведенный анализ данных рамановской спектроскопии импактных диаплектовых и расплавных силикатных стекол жильных тел Карской астроблемы в комплексе со сканирующей электронной микроскопией и цветной катодолюминесценцией показал, что и те и другие характеризуются высокой степенью полимеризации, имеют локальные неоднородности. Впервые на основе спектроскопических данных установлено структурное различие импактных диаплектовых и расплавных стекол — диаплектовые содержат четырех- и трёхчленные кольца SiO_4 , расплавные не содержат указанных структурных элементов в сетке стекла, что определяется более экстремальными условиями их образования. Существенным отличием также является разная катодолюминесценция — диаплектовое стекло имеет интенсивную красную люминесценцию, расплавленное — очень слабое зеленоватое свечение.

Авторы выражают огромную благодарность В. П. Лютюеву за консультации и ценные советы, Е. А. Тропникову (сканирующая электронная микроскопия), А. С. Шуйскому (сканирующая электронная микроскопия, цветная катодолюминесценция).

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ № 20-35-90065.



Литература / References

- Вишнеvский С. А. Астроблемы // Новосибирск: Нонпарель, 2007. 288 С.
Vishnevskij S. A. Astroblems. Novosibirsk: Nonparel', 2007, 288 p. (in Russian)
- Лютеев В. П., Лысюк А. Ю. Структура и текстура кремнезема импактитов Карской астроблемы // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2015. № 9. С. 24—32.
Lutoev V. P., Lysjuk A. Ju. Structure and texture of silica from impactites of the Kara astrobleme. Vestnik IG Komi SC UB RAS, 2015, No. 9, pp. 24—32. (in Russian)
- Ahrens T. J., Petersen C. F., Rosenberg J. T. Shock compression of feldspars // Journal of Geophysical Research. 1969. 74(10). P. 2727—2746. DOI: 10.1029/jb074i010p02727.
- Chlignu M., Guimbretière G., Canizarès A., Matzen G., Vailis Y., Simon P. New features in the Raman spectrum of silica: key-points in the improvement on structure knowledge // 2010. URL: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00520823>(дата обращения: 25.07.2023).
- Courten E., Yamanaka A., Inoue K. Nature of the Boson peak of silica glasses from hyper-Raman scattering // Journal of Non-Crystalline Solids. 2002. P. 307—310. 87—91. DOI: 10.1016/S0022-3093(02)0.
- Faulques E., Fritsch E., Ostroumov M. Spectroscopy of natural silica-rich glasses // Journal of Mineralogical and Petrological Sciences. 2005. 96. P. 120—128. DOI: 10.2465/jmps.96.120.
- Golubev Y. A., Shumilova T. G., Isaenko S. I., Radaev V. A., Utkin A. A., Makeev B. A., Ernstson K. Microscopic studies of ultra-high pressure glasses from impactites of the Kara astrobleme // Journal of Non-Crystalline Solids. 2020. 534, 119951. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2020.119951.
- Henderson G. S. The structure of silicate melts: a glass perspective // The Canadian Mineralogist, 2005. V. 43. P. 1921—1958. DOI: 10.2113/gscanmin.43.6.1921.
- Henderson G. S., Neuville D. R., Cochain B., Cormier L. The structure of $\text{GeO}_2\text{—SiO}_2$ glasses and melts: A Raman spectroscopy study // Journal of Non-Crystalline Solids, 2009. 355(8). P. 468—474. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2009.01.024.
- Jackson J.C., Horton J.W., Jr., Chou I. M., Belkin H. E. Coesite in suevites from the Chesapeake Bay impact structure // Meteorit Planet Sci. 2016. 51. P. 946—965. DOI: 10.1111/maps.12638.
- Kalampounias A. G., Yannopoulos S. N., Papatheodorou G. N. Temperature-induced structural changes in glassy, supercooled, and molten silica from 77 to 2150 K // The Journal of Chemical Physics, 2006. V. 124, 014504. DOI: 10.1063/1.2136878.
- Kowitz A., Güldemeister N., Reimold W. U., Schmitt R. T., Wünnemann K. Diaplectic quartz glass and SiO_2 melt experimentally generated at only 5 GPa shock pressure in porous sandstone: Laboratory observations and meso-scale numerical modeling // Earth and Planetary Science Letters. 2013. 384. P. 17—26. DOI: 10.1016/j.epsl.2013.09.021.
- Langenhorst F. Shock metamorphism of some minerals: Basic introduction and microstructural observations // Bulletin of the Czech Geological Survey. 2002. V. 77. No. 4. P. 265—282.
- Masotta M., Peres S., Folco L. et al. 3D X-ray tomographic analysis reveals how coesite is preserved in Muong Nong-type tektites // Scientific Reports. 2020. 10, 20608.
- Mysen B., Richet P. Silicate Glasses and Melts / 2nd Edition, 2018. 720 p.
- Paleari A. Ge and Sn doping in silica: structural changes, optically active defects, paramagnetic sites / Defects in SiO_2 and related dielectrics: science and technology (Ed. by G. Pacchioni, L. Skuja, D. L. Griscom) / Proceeding of the NATO Advanced Study Institute. Erice, Italy, 2000. P. 307—327. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-94-010-0944-7>.
- Shumilova T., Lutoev V., Isaenko S., Kovalchuk N., Makeev B., Lysiuk A., Zubov A., Ernstson K. Spectroscopic features of ultrahigh-pressure impact glasses of the Kara astrobleme // Scientific Reports. 2018. 8. DOI: 10.1038/s41598-018-25037-z.
- Sugiura H., Yamadaya T. Raman scattering in silica glass in the permanent densification region // Journal of Non-Crystalline Solids. 1992. 144. P. 151—158. DOI: 10.1016/s0022-3093(05)80395-3.
- Stöffler D. Glasses formed by hypervelocity impact // Journal of Non-Crystalline Solids. 1984. 67(1—3). P. 465—502. DOI: 10.1016/0022-3093(84)90171-6.
- Yadav A. K., Singh P. A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy // RSC Advances. 2015. 5(83), P. 67583—67609. DOI: 10.1039/c5ra13043c.

Поступила в редакцию / Received 11.08.2023

Геохимия органического вещества природных битумов в разрезе р. Кожвы (Тимано-Печорская провинция)

О. В. Валяева, Н. Н. Рябинкина

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

Приведены результаты детальных геохимических исследований природных битумов в разрезе р. Кожвы Тимано-Печорской провинции, локализованных в доломитах каменной свиты верхнего фамена. В групповом составе битумов преобладают смолисто-асфальтеновые компоненты. Методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии доказано, что битумы претерпели интенсивную бактериальную деградацию, что привело к потере *n*-алканов и изопреноидов, стеранов и частично гопанов. Изотопный состав углерода отдельных фракций характерен для сапропелевого органического вещества, а состав битумоидов сопоставим с нефтями доманикового типа Тимано-Печорской провинции.

Ключевые слова: природные битумы, углеводороды-биомаркеры, биodeградация, Тимано-Печорская провинция, отложения верхнего фамена, изотопия углерода.

Geochemistry of organic matter of natural bitumen in the section of the Kozhva river (Timan-Pechora province)

O. V. Valyaeva, N. N. Ryabinkina

Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar

The results of detailed geochemical studies of natural bitumen in the section of the Kozhva River of the Timan-Pechora province, localized in the dolomites of the Kamensk formation of the Upper Famenian, are presented. It is established that bitumen is allochthonous. This is quite understandable from a geological point of view: the formation of bitumen manifestations is associated with the vertical migration of hydrocarbons (HC) in the zone of the Pripechorsky deep fault, resinous-asphaltene components predominate in the bitumen group composition. Gas chromatography and gas-chromatography-mass spectrometry proved that bitumen underwent intensive bacterial degradation, which led to the loss of *n*-alkanes and isoprenoids, steranes and partially hopanes. Tricyclanes of composition C₁₉-C₂₅, tetracyclane C₂₄ and «geohopanes» with configuration 17 α (H)21 β (H) of composition C₂₇ (Ts, Tm) and C₂₉ were identified on mass chromatograms of *m/z* 191. It was found that tricyclanes predominate. On chromatograms according to *m/z* 177, 25-norhopane of the composition C₂₈ was identified. Series 25-norhopane series was observed. The isotopic composition of carbon of individual fractions is characteristic of sapropel OM and is similar to the ICC of the previously studied bitumen of the Voya deposit.

Keywords: natural bitumen, biomarker hydrocarbons, biodegradation, Timan-Pechora province, Upper Famenian deposits, carbon isotopy.

Введение

Как показали современные геолого-геофизические исследования, большинство месторождений и залежей нефти и газа, а также битумопроявлений пространственно совпадают с зонами разломов различного ранга и кинематического типа, которые могли служить зонами транзита (глубинного подтока) углеводородов (УВ) из нижележащих отложений в ловушки более молодых НГК вплоть до настоящего времени. Следы вертикальной миграции УВ, фиксирующие процессы формирования, переформирования и разрушения залежей, прослеживаются и в зоне Припечорского глубинного разлома Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции (ТПП) на Каменной и Войской структурах в верхнедевонских и нижнекаменноугольных породах соответственно, где образовались месторождения битума, а на Югидской структуре — тяжелой нефти.

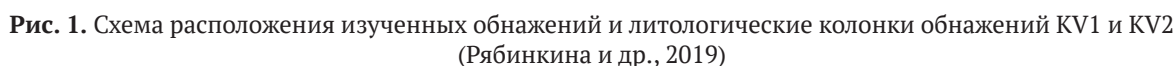
Природные битумы — это естественные производные нефти, образующиеся при нарушении консерва-

ции её залежей в результате химического и биохимического окисления или тектонических процессов. Кроме углеводородов природные битумы нередко содержат нафтеновые кислоты, сульфокислоты, простые и сложные эфиры, серу, редкие цветные металлы (ванадий, никель, рений) в кондиционных концентрациях. В связи с этим вопрос изучения природных битумов остается весьма актуальным.

Одним из наиболее полных и доступных для изучения верхнефаменского интервала разрезов в мелководных фациях на востоке Печорской плиты является разрез в обнажениях по берегам р. Кожвы (Журавлев и др., 2020) (рис. 1). Фаменские отложения вскрываются в ядре антиклинальной складки Кожва-Каменной структуры Печоро-Кожвинского мегавала Тимано-Печорской провинции в обнажениях KV1, KV2. С юго-запада антиклинальная структура ограничена древним Припечорским разломом, который оказал значительное влияние на формирование геофлюидальных

Для цитирования: Валяева О. В., Рябинкина Н. Н. Геохимия органического вещества природных битумов в разрезе р. Кожвы (Тимано-Печорская провинция) // Вестник геонаук. 2023. 9(345). С. 56–62. DOI: 10.19110/geov.2023.9.5

For citation: Valyaeva O. V., Ryabinkina N. N. Geochemistry of organic matter of natural bitumen in the section of the Kozhva river (Timan-Pechora province). Vestnik of Geosciences, 2023, 9(345), pp. 56–62, doi: 10.19110/geov.2023.9.5



систем зон нефтегазоаккумуляции ТПП (Рябинкина, 2018; Рябинкина и др., 2019). В зоне Припечорского глубинного разлома за счет вертикальной миграции на близрасположенных Кожвинской, Каменской и Войской структурах выявлены проявления и месторождения битума. В связи с тем, что данные битумы выведены на поверхность, стоит вопрос об уточнении их происхождения и степени преобразования ОВ на стадии гипергенеза.

Литологические породы в обнажении по р. Кожве в разрезах KV1 и KV2 характеризуются в различной степени перекристаллизованными (от микро- до мелкокристаллических) вторичными доломитами с тонким и мелким детритом (иногда до среднего). Текстура пород массивная или нечетливо волнисто-слоистая, волнисто-линзовидно-слоистая. Редкие недоломитизированные участки представлены микритовыми биолитокластовыми и литокластовыми известняками.

Размерность кластической части колеблется от тонкой до крупной. Битуминозность пород возрастает вверх по разрезу. В нижней части разреза битум развит по трещинам и выщелоченному детриту, в верхней — пропитывает всю породу, занимая мелкие поры и межкристаллическое пространство. Видимая мощность — около 2 м (Рябинкина и др., 2019). Детальное литологическое описание разреза представлено в работе Журавлева и др. (2020). По данным А. В. Журавлева с соавторами, накопление осадков происходило в мелководно-морских условиях от открытого мелководья до полуизолированных участков с развитием микробиально-водорослевых матов (тихое мелководье). Стратиграфически исследованные комплексы отложений можно сопоставить с ыджид-каменной свитой, коррелирующей с верхней частью фаменского яруса (Геологическое наследие..., 2008). Результаты исследований последних лет (Журавлев и др., 2020; Журавлев, 2023) показали, что данные отложения выделяются в объеме каменной свиты (D₃km) и согласно перекрываются еджидской свитой. По индексам окраски конодонтов температура прогрева

рассматриваемых отложений составляет 50—70 °С, что соответствует стадии протокатагенеза (ПК) (Журавлев и др., 2020). Детальных геохимических исследований на данной территории не проводилось. В данной работе представлены результаты изучения органического вещества из наиболее битуминозных пород нижних слоев обнажения KV1.

Методы исследования

Содержание органического углерода ($C_{орг}$) определялось в остатке породы, нерастворимом в 10 % кислоте, путем сжигания навески нерастворимого остатка в токе кислорода. Полученные результаты пересчитаны на исходную породу. Содержание $C_{орг}$ определяли на анализаторе углерода и серы МЕТАВАК CS-30. Аналитик — В. А. Лобанов.

Выделение хлороформенного битумоида А (ХБА) проводилось методом горячей экстракции хлороформом растертой породы в аппарате Сокслета. Элементная сера удалялась из экстракта добавлением в приемник губчатой меди. Аналитик — Т. А. Зубова.

Фракционирование. Из навески битумоида методом осаждения 40-кратным объёмом *n*-гексана были выделены асфальтены, полученная мальтеновая фракция была разделена на колонке с оксидом алюминия на аполярную (масла, 50 мл 20 % р-ра дихлорметана в *n*-гексане) и полярную (смолы, 50 мл смеси 1:1 этанол-бензол). Аполярная фракция была разделена на колонке с силикагелем на фракции насыщенных углеводородов (элюент — *n*-гексан) и ароматическую (элюент — бензол).

Газохроматографический анализ (ГХ) выполнялся на приборе «Кристалл-2000М». Колонка DB-5, 30 м × 0.32 мм, толщина слоя неподвижной фазы 0.25 мкм. Температура программировалась от 110 до 300 °С со скоростью 5 °С/мин. Температура инжектора и детектора 300 °С.

Хромато-масс-спектрометрия (ХМС) проводилась на приборе Shimadzu QP 2010 Ultra. Колонка HP-5, 30 м × 0.25 мм, толщина слоя неподвижной фазы 0.25 мкм. Температура программировалась от 110 до 300 °С, со скоростью 5 °С/мин. Температура инжектора 300 °С, детектора — 250 °С.

Изотопный состав углерода (ИСУ) отдельных фракций битума определялся на масс-спектрометре Delta V Advantage (Thermo), сопряжённом с элементным анализатором Flash EA. Погрешность измерений ИСУ составила 0.15 ‰. Значения $\delta^{13}C_{орг}$ даны в промилле от-

носительно стандарта PDB при ошибке измерения ± 0.15 ‰. Аналитик — И. В. Смолева.

Результаты и их обсуждение

В таблице 1 представлены данные по выходу $C_{орг}$, нерастворимого остатка породы (НОП), ХБА и битумоидного коэффициента (β^{XB}), рассчитанного по соотношению ХБА к $C_{орг}$. Содержание НОП составляет 2.6—15.3 %. Содержание $C_{орг}$ варьирует от 0.27 до 8.22 %, содержание битума в породе изменяется от 0.014 до 12.069 %. Значения β^{XB} показали, что в изученных образцах практически все битумоиды аллохтонные (за исключением образца kv1-1), что вполне закономерно, т. к. формирование проявлений битума связывается с вертикальной миграцией углеводородов в зоне Припечорского глубинного разлома (Рябинкина и др., 2019).

Для всех образцов были выделены насыщенная и ароматическая фракции, а для образцов kv1-3, kv1-4 и kv1-6 было проведено полное фракционирование. В групповом составе битумов преобладают смолы и асфальтены (табл. 2). На долю асфальтенов приходится от 36.7 до 56.8 %. Содержание смол варьирует от 28.54 до 30.6 %. Доля насыщенной фракции составляет 7—14.6 %, на ароматическую фракцию приходится от 7.6 до 18.3 %.

Анализ алифатической фракции битумоидов методом ГХ показал существенную степень биodeградации образцов: практически полностью отсутствуют *n*-алканы и изопреноиды — соединения, разрушающиеся в первую очередь в процессе биodeградации нефти; наблюдается значительный нафтенный горб, в высокомолекулярной области присутствуют пики, характерные для полициклических углеводородов (рис. 2, а).

Исключение составляет лишь образец kv1-1, который находится на начальной стадии биологического окисления микроорганизмами. В его углеводородной фракции удалось идентифицировать *n*-алканы и изопреноиды (рис. 2, б). Учитывая характер распределения *n*-алканов и значение отношения Pr/Ph (1.01), можно предположить, что исходное ОВ — сапропелевого типа, накопление которого протекало в восстановительных условиях.

Полное отсутствие насыщенных УВ характерно и для изученных нами ранее битумов Войского месторождения ТПП (Валяева и др., 2018; Валяева и др., 2019), а также для битумов пермского возраста Оленекского

Таблица 1. Характеристика пород верхнего фамена из обнажения KV1

Table 1. Characteristics of Upper Famenian rocks from outcrop KV1

Образец Sample	Возраст Age	Литология / Lithology	НОП, % NRR, %	$C_{орг}$, % C_{org} , %	ХБА, % CBA, %	β^{XB} , % β^{CB} , %
kv1-1	D ₃ fm	доломит / dolomite	2.6	0.27	0.014	5.2
kv1-2	D ₃ fm	доломит нефтенасыщенный oil-saturated dolomite	5.1	0.60	0.538	89.7
kv1-3	D ₃ fm	«	4.6	2.67	1.712	64.1
kv1-4	D ₃ fm	известняк нефтенасыщенный oil-saturated limestone	3.2	1.24	1.839	148.3
kv1-5	D ₃ fm	доломит нефтенасыщенный oil-saturated dolomite	3.1	1.88	2.489	132.34
kv1-6	D ₃ fm	«	15.3	8.22	12.069	146.8

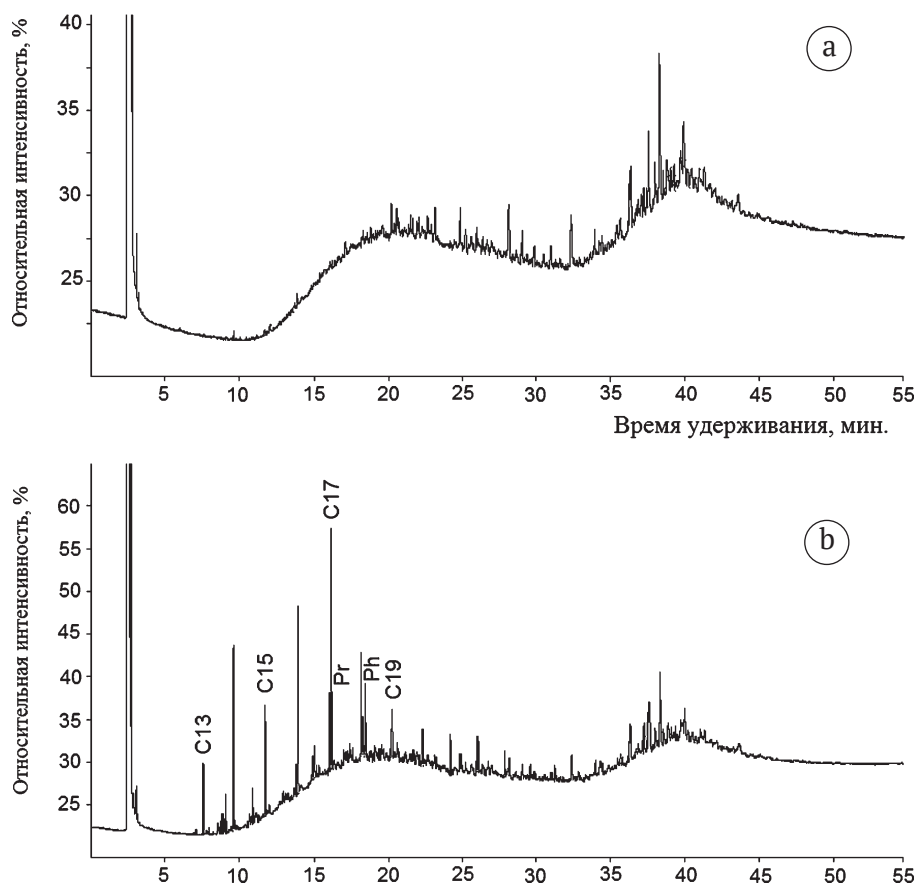


Рис. 2. Хроматограммы распределения нормальных и изопреноидных алканов в битумоидах: а) типичная для биодegradированных образцов, б) образца kv1–1; C (число) — *n*-алканы, Pr — пристан, Ph — фитан

Fig. 2. Chromatograms of the distribution of normal and isoprenoid alkanes in bitumens: a) typical for biodegraded samples, b) sample kv1–1; C (number) — *n*-alkanes, Pr — pristane, Ph — phytane

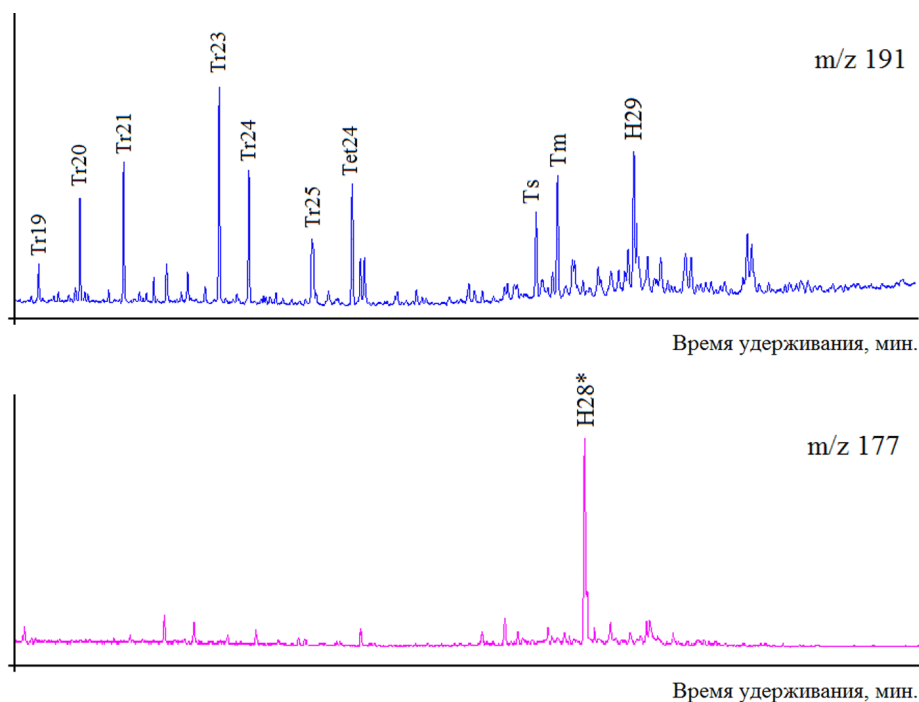


Рис. 3. Типичные масс-хроматограммы по m/z 191 и 177 насыщенной фракции битума. Ts — триснорнеогопан, Tm — трисноргопан, Tri — трицикланы, Tet24 — тетрациклан, H29 — гопан; H28* — 25-норгопан

Fig. 3. Typical mass-chromatograms for m/z 191 and 177 of the saturated fraction of the bitumen. Ts — trisnorneohopane, Tm — trisnorhopane, Tri — tricyclanes, Tet24 — tetracyclane, H29 — hopane; H28* — 25-norhopane

поднятия северо-востока Сибирской платформы (Каширцев и др., 1993, 2010).

Для анализа полициклических УВ было проведено изучение состава алифатических фракций методом ХМС. Масс-фрагментограммы, построенные по характерным для стеранов ионам (с m/z 217, 218), показали отсутствие определяемых концентраций этих соединений.

На масс-фрагментограммах с m/z 191 приведены терпановые УВ (рис. 3). Среди них идентифицированы трицикланы, тетрацикланы C_{24} , гопаны. Установлено, что преобладают трицикланы (табл. 2).

Трицикланы. В изученных образцах определены трициклоалкановые УВ состава C_{19} – C_{26} . Среди них в максимальной концентрации присутствует C_{23} (25–27 % на сумму трицикланов). Значения трициклового индекса $2 \cdot \sum(C_{19-20}) / \sum(C_{23-26})$ изменяются от 0.40 до 0.43. По мнению Конторович и др. (1999) значение трициклового индекса меньше единицы имеют нефти морского генезиса.

Гопаны. Среди гопанов идентифицированы только «геогопаны» с конфигурацией 17a(H)21b(H) C_{27} (Ts, Tm) и C_{29} (рис. 3). Ранее в работе Goodwin et al. (1983) было показано, что с ростом молекулярной массы гопанов скорость деградации возрастает в ряду $C_{35} > C_{34} > C_{33} > C_{32} > C_{31} > C_{30} > C_{29}$, т. е. высокомолекулярные гомологи разрушаются раньше, чем низкомолекулярные. При этом 22R-эпимеры деградируют быстрее, чем 22S-эпимеры. Отношение Ts/Tm изменяется от 0.65 до 0.72; низкие значения этого отношения свидетельствуют о невысокой степени катагенеза.

На хроматограммах по m/z 177 идентифицирован 25-норгопан состава C_{28} . Серии 25-норгопанов не наблюдается. Обычно присутствие 25-норгопанов связывают с процессами биodeградации (Каширцев и др., 2001; Peters et al., 2005 и др.). Однако авторы (Гордадзе и др., 2017) отмечают наличие 25-норметилгопана в небиodeградированной нефти Медынского моря. Присутствие 25-норгопанов в небиodeградированных нефтях и битумах объясняется вторичным (после биodeградации) обогащением нефтей и битумов алканами и изопреноидами (Каширцев и др., 2013; Мельник и др., 2020). В работах (Blanc, Connan, 1992; Bao, 1997; Cao et al., 2008 и др.) приводятся данные о присутствии 25-норгопанов в ОВ пород. Авторами (Ким, Родченко, 2016) в битумоидах мезозойских отложений западной части Енисей-Хатангского регионального прогиба выявлена серия 25-норгопанов. Несмотря на их присутствие, распределение n -алканов не имеет никаких признаков биodeградации, и по всем битуминологическим и пиролитическим характеристикам ОВ пород является автохтонным (Ким, Родченко, 2016). Иногда 25-норгопаны полностью отсутствуют.

Стоит отметить, что и для обр. kv1-1 (единственный небиodeградированный и автохтонный вмещающей толще образец) стераны так же не идентифицированы, и наблюдается схожая картина распределения терпановых УВ, что и для описанных выше биodeградированных образцов.

Для образцов kv1-3, kv1-4 и kv1-6 был определен ИСУ в отдельных фракциях битумов (рис. 4). Изотопные профили углерода для узких фракций в изученных об-

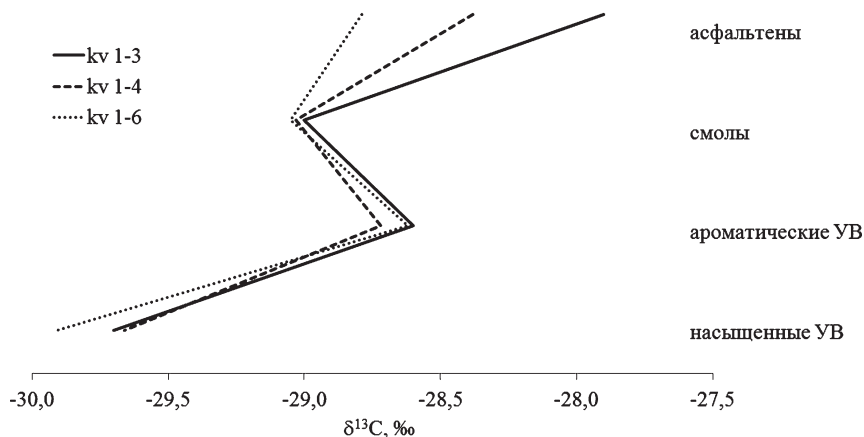


Рис. 4. Распределение изотопов углерода во фракциях

Fig. 4. Distribution of carbon isotopes in fractions

Таблица 2. Групповой состав битумоидов из обнажения KV1 и результаты ХМС
Table 2. The group composition of bitumens from the KV1 outcrop and the results of GC-MS

Образец / Sample		kv1-3	kv1-4	kv1-6
Групповой состав, % Group compound, %	Насыщенные УВ / Saturated HC	14.6	9.9	7.0
	Ароматические УВ / Aromatic HC	18.3	12.9	7.6
	Смолы / Resins	30.5	30.6	28.5
	Асфальтены / Asphaltenes	36.7	46.6	56.8
Терпаны Terpanes	Трицикловый индекс / Tricyclane index $2 \cdot \sum(C_{19-20}) / \sum(C_{23-26})$	0.43	0.47	0.40
	Try ₂₃ , %	27	25	25
	Ts/Tm	0.65	0.68	0.72
	Трицикланы / гопаны Tricyclanes / Hopanes	1.7	1.7	1.5



разцах достаточно близки. Изотопный состав углерода для асфальтеновой фракции варьирует в сравнительно узком диапазоне: $\delta^{13}\text{C} = -27.9 \div -28.8 \text{ ‰}$. Такой ИСУ характерен для сапропелевого органического вещества (Конторович и др., 1985, 1986; Galimov, 2013). По изотопному составу исследованных образцов можно заключить, что в разрезе исходное ОВ однотипное и схоже с ОВ битумов Войского месторождения (Валяева и др., 2018).

Заключение

Проведенные современные геофизические исследования системы разломов региона подтверждают их активность и в настоящее время. Развитие вдоль Припечорской зоны разломов битумопроявлений и месторождений тяжелой нефти с признаками биодегенерации свидетельствует об их связи (Рябинкина, 2018).

Опираясь на полученные нами данные, можно заключить, что с момента выхода в зону гипергенеза битумы исследуемых пород претерпели сильнейшее микробиологическое окисление, приведшее к полному исчезновению алканов нормального и разветвленного строения, стеранов и затронувшее углеводороды гопанового ряда. ИСУ характерен для ОВ сапропелевого типа. Согласно ранее проведенным исследованиям (Валяева и др., 2019), изученные битумы р. Кожвы по своим геохимическим параметрам сходны с природными битумами Войского месторождения, предполагаемым источником которых могут являться нефти доманикового типа ТПП. Для установления генезиса изученных битумов необходимы дальнейшие исследования.

Исследования пород проводились в ЦКП «Геонаука» ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН. Авторы выражают благодарность А. Н. Плотичину за предоставленные образцы пород и инженерам-аналитикам за выполнение анализов.

Авторы признательны рецензентам за ценные критические замечания и рекомендации, которые способствовали улучшению содержания статьи.

Исследования выполнены в рамках темы НИР «Геолого-геохимические закономерности образования и размещения углеводородных систем, научные основы формирования сырьевой базы углеводородного сырья в Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции», ГР № 122040600010-8.

Литература / References

- Валяева О. В., Рябинкина Н. Н., Бушнев Д. А. Состав продуктов термолитиза асфальтенов природных битумов Войского месторождения Тимано-Печорской провинции // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 5. С. 502—507. DOI: 10.1134/S0028242119050150
- Valyaeva O. V., Ryabinkina N. N., Bushnev D. A. Composition of the thermolysis products of asphaltenes from natural bitumen of the Voya deposit in the Timan-Pechora province. Petroleum Chemistry, 2019, V. 59, No. 5, pp. 502—507. (in Russian)
- Валяева О. В., Рябинкина Н. Н., Рябинкин С. В. Войское месторождение твердых битумов // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2018. Т. 13. № 3. http://www.ngtp.ru/rub/4/27_2018.pdf. DOI: https://doi.org/10.17353/2070-5379/27_2018
- Valyaeva O. V., Ryabinkina N. N., Ryabinkin S. V. Voysk solid bitumen field. Oil and gas geology. Theory and practice, 2018, V. 13, No. 3, http://www.ngtp.ru/rub/4/27_2018.pdf. (in Russian)
- Геологическое наследие Республики Коми (Россия) / Сост. П. П. Юхтанов. Сыктывкар: Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, 2008. 350 с.
- Geological heritage of the Komi Republic (Russia). Compiled by P. P. Yukhtanov. Syktyvkar: Institute of Geology Komi SC UB RAS, 2008, 350 p. (in Russian)
- Гордадзе Г. Н., Гируц М. В., Пошибаева А. Р. Дифференциация нефтей и конденсатов по распределению насыщенных углеводородов. Сообщение 2. Типы нефтей по распределению стеранов и терпанов // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 5. С. 503—514. DOI: 10.7868/S0028242117050082
- Gordadze G. N., Giruts M. V., Poshibaeva A. R. Differentiation of oil and condensates according to the distribution of saturated hydrocarbons. Message 2. Oil types by distribution of steranes and terpanes. Petroleum Chemistry, 2017, V. 57, No. 5, pp. 503—514. (in Russian)
- Журавлев А. В. Местная стратиграфическая схема верхнего девона — нижнего карбона юго-запада Лыжско-Кыртаельского вала (восток Печорской плиты) // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2023. Т. 18. № 1. http://www.ngtp.ru/rub/2023/8_2023.html. DOI: 10.17353/2070-5379/8_2023
- Zhuravlev A. V. Stratigraphy of the Upper Devonian — Lower Carboniferous of south-west of Lyzha-Kyrtael swell (Pechora plate eastward). Oil and gas geology. Theory and practice, 2023, V. 18, No. 1, http://www.ngtp.ru/rub/2023/8_2023.html (in Russian)
- Журавлев А. В., Плотичин А. Н., Груздев Д. А. Позднефамениские отложения Ыджидской антиклинали (юг Печоро-Кожвинского поднятия, Печорская плита) // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2020. Т. 15. № 2. http://www.ngtp.ru/rub/2020/17_2020.html. DOI: https://doi.org/10.17353/2070-5379/17_2020
- Zhuravlev A. V., Plotitsyn A. N., Gruzdev D. A. Zhuravlev A. V., Plotitsyn A. N., Gruzdev D. A. Ydzhid anticline Late Famennian (south of the Pechora-Kozhva uplift, Pechora plate). Oil and gas geology. Theory and practice, 2020, V. 15, No. 2, http://www.ngtp.ru/rub/2020/17_2020.html (in Russian)
- Каширцев В. А., Конторович А. Э., Иванов В. Л., Сафронов А. Ф. Месторождения природных битумов на северо-востоке Сибирской платформы (Российский сектор Арктики) // Геология и геофизика. 2010. Т. 51. № 1. С. 93—105.
- Kashirtsev V. A., Kontorovich A. E., Ivanov V. L., Saifonov A. F. Natural bitumen fields in the northeast of the Siberian platform (Russian Arctic sector). Russian Geology and Geophysics, 2010, V. 51, No. 1, pp. 93—105. (in Russian)
- Каширцев В. А., Конторович А. Э., Филп Р. П., Чалая О. Н., Зуева И. Н., Иванова И. К., Меметова Н. П. Биодегенерация насыщенных циклических хемофоссилий // Геология и геофизика. 2001. Т. 42 № 11—12. С. 1792—1800.
- Kashirtsev V. A., Kontorovich A. E., Philp R. P., Chalaya O. N., Zueva I. N., Ivanova I. K., Memetova N. P. Biodegradation of saturated cyclic chemofossils. Russian Geology and Geophysics, 2001, V. 42, No. 11—12, pp. 1792—1800. (in Russian)

- Каширцев В. А., Нестеров И. И., Меленевский В. Н., Фурсенко Е. А., Казаков М. О., Лавренов А. В. Биомаркеры и адамантаны в нефтях из сеноманских отложений севера Западной Сибири // Геология и геофизика. 2013. Т. 54. № 8. С. 1227—1235.
- Kashirtsev V. A., Nesterov I. I., Melenevskii V. N., Fursenko E. A., Kazakov M. O., Lavrenov A. V. Biomarkers and adamantanes in crude oils from Cenomanian deposits of northern West Siberia. Russian Geology and Geophysics, 2013, V. 54, No. 8, pp. 1227—1235. (in Russian)
- Каширцев В. А., Филп Р. П., Аллен Дж., Гальвес-Синибальди А., Зуева И. Н., Чалая О. Н., Андреев И. Н. Биодегградация биомаркеров в природных битумах Оленекского поднятия // Геология и геофизика. 1993. № 6. С. 44—55.
- Kashirtsev V. A., Filp R. P., Allen Dzh., Gal'ves-Sinibal'di A., Zuyeva I. N., Chalaya O. N., Andreyev I. N. Biodegradation of biomarkers in natural bitumens of the Olenek uplift. Russian Geology and Geophysics, 1993, No. 6, pp. 44—45. (in Russian)
- Ким Н. С., Родченко А. П. Гопановые углеводороды в битумоидах мезозойских отложений западной части Енисей-Хатангского регионального прогиба // Геология и геофизика. 2016. Т. 57. № 4. С. 758—770. DOI: 10.15372/GiG20160408
- Kim N. S., Rodchenko A. P. Hopane hydrocarbons in bitumens of Mesozoic deposits of the western Yenisei-Khatanga regional trough. Russian Geology and Geophysics, 2016, V. 57, No. 4, pp. 758—770. (in Russian)
- Конторович А. Э., Бахтуров С. Ф., Башарин А. К., Беляев С. Ю., Буриштейн Л. М., Конторович А. А., Кринин В. А., Ларичев А. И., Году Ли, Меленевский В. Н., Тимошина И. Д., Фрадкин Г. С., Хоменко А. В. Разновозрастные очаги нефтидообразования и нефтидонакопления на Северо-Азиатском кратоне // Геология и геофизика. 1999. Т. 40. № 11. С. 1676—1693.
- Kontorovich A. E., Bakhturov S. F., Basharin A. K., Belyaev S. Yu., Burshtein L. M., Kontorovich A. A., Krinin V. A., Larichev A. I., Godu Li, Melenevsky V. N., Timoshina I. D., Fradkin G. S., Khomenko A. V. Different-aged foci of naphthide formation and naphthide accumulation in the North Asian Craton. Russian Geology and Geophysics, 1999, V. 40, No. 11, pp. 1676—1693. (in Russian)
- Конторович А. Э., Богородская Л. И., Голышев С. И. Закономерности фракционирования изотопов углерода в седиментах // Геология и геофизика. 1985. № 9. С. 34—42.
- Kontorovich A. E., Bogorodskaya L. I., Golyshev S. I. Patterns of fractionation of carbon isotopes in sediments. Russian Geology and Geophysics, 1985, No. 9, pp. 34—42. (in Russian)
- Конторович А. Э., Верховская Н. А., Тимошина И. Д., Фомичев А. С. Изотопный состав углерода рассеянного органического вещества и битумоидов и некоторые спорные вопросы теории образования нефти // Геология и геофизика. 1986. № 5. С. 3—13.
- Kontorovich A. E., Verkhovskaya N. A., Timoshina I. D., Fomichev A. S. Carbon isotopic composition of dispersed organic matter and bitumoids and some controversial issues in the theory of oil formation. Russian Geology and Geophysics, 1986, No. 5, pp. 3—13. (in Russian)
- Мельник Д. С., Парфенова Т. М., Rogov В. И. Биодегградированные рассеянные битумы в породах хатыспытской свиты венда (неопротерозоя) на северо-востоке Сибирской платформы // Георесурсы. 2020. Т. 22. № 2. С. 37—44. DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.2020.2.37-44>
- Melnik D. S., Parfenova T. M., Rogov V. I. Biodegraded bitumens dispersed in Vendian (Neoproterozoic) rocks of the Khatyspyt Formation, Northeastern Siberia. Georesources, 2020, V. 22, No. 2, pp. 37—44. (in Russian)
- Рябинкина Н. Н. Роль газо-флюидных процессов в формировании визейских терригенных пород Тимано-Печорской провинции // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2018. № 6. С. 3—8.
- Ryabinkina N. N. Influence of the tectonic factor on the oil and gas efficiency of the Visean terrigenous complex of the Timan-Pechora province. Vestnik IG Komi SC UB RAS, 2018, No. 6, pp. 3—8. (in Russian)
- Рябинкина Н. Н., Валяева О. В., Плотицын А. Н., Журавлев А. В. Литология и геохимия органического вещества фаменских отложений в обнажении на р. Кожва // Литология осадочных комплексов Евразии и шельфовых областей: Материалы IX Всеросс. литолог. совещ. (с междунар. участием). Казань: КФГУ, 2019. С. 394—395.
- Ryabinkina N. N., Valyaeva O. V., Plotitsyn A. N., Zhuravlev A. V. Lithology and geochemistry of organic matter of the Famennian deposits in an outcrop on the river Kozhva. Proceedings of the 9th All-Russian Lithological Conference (with international participation): Lithology of sedimentary complexes of Eurasia and shelf regions. Kazan: KFSU, 2019, pp. 394—395. (in Russian)
- Bao J. P. 25-Norhopane series in the unbiodegraded oil and the source rocks // Chin. Sci. Bull. 1997. V. 42. P. 1388—1391.
- Blanc P., Connan J. Origin and occurrence of 25-norhopanes: a statistical study // Org. Geochem. 1992. V. 18. P. 813—828.
- Cao J., Hu K., Wang K., Bian L., Liu Y., Yang S., Wang L., Chen Y. Possible origin of 25-norhopanes in Jurassic organic-poor mudstones from the northern Qaidam Basin (NW China) // Org. Geochem. 2008. V. 39. P. 1058—1065.
- Galimov E. M. Isotope organic geochemistry // Organic Geochemistry. 2006. V. 37. P. 1200—1262. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2006.04.009>
- Goodwin N. S., Park P. J. D., Rawlinnson T. Crude oil biodegradation // Advances in Organic Geochemistry. J. Willy and sons lim. 1983. P. 650—658.
- Peters K. E., Walters C. C., Moldowan J. M. The biomarker guide. 2nd ed. New York, Cambridge University Press, 2005. 1155 p.

Поступила в редакцию / Received 28.07.2023



IX Всероссийское совещание «Юрская система России: проблемы стратиграфии и палеогеографии» (9–15 сентября 2023 г.)

The 9th All-Russian Meeting “Jurassic System of Russia: Problems of Stratigraphy and Palaeogeography” (September 9–15, 2023)

The Meeting was organised by the Institute of Geology FRC Komi SC UB of RAS, the Geological Institute of RAS and the Commission on the Jurassic System of the ISC of Russia and took place on September 9–15, 2023 in Syktyvkar. The conference was held with two geological field trips: a three-day pre-conference field trip to the Ukhta area and a single-day mid-conference field trip to the Sysola River basin. The participants had a chance to visit the outcrops of the Bajocian, Bathonian, Callovian, Oxfordian and Volgian age, and to collect rock samples and fossils. The scientific session was held in a mixed online/offline mode and included a wide range of talks on palaeontology, stratigraphy, sedimentology, mineralogy and other aspects of the research of the Jurassic. Totally there were 34 talks given by the speakers from 16 organisations, located in different regions of Russia. The proceedings volume and two guidebooks for geological excursions have been published. All the materials of the conference, including video-records of the talks, are available at the conference webpage: <http://jurassic.ru/jurassic2023.htm>

В сентябре 2023 года в г. Сыктывкаре было проведено IX Всероссийское совещание с международным участием «Юрская система России: проблемы стратиграфии и палеогеографии», организаторами которой выступили Институт геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН (ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН), Геологический институт РАН (ГИН РАН) и Комиссия по юрской системе МСК России. Конференция в Сыктывкаре изначально была запланирована на сентябрь 2020 г., но из-за ограничительных мер, вызванных пандемией, и нежелания подвергать риску здоровье участников, она была проведена в онлайн-формате и без геологических экскурсий. В этот раз совеща-

ние стартовало именно с полевой экскурсии продолжительностью в три дня. Это был первый опыт проведения столь длительных выездов в рамках конференций серии «Юрская система России».

9 сентября 11 участников из семи организаций (ГИН РАН, МГУ им. М. В. Ломоносова, ИНГТ СО РАН, ТННЦ, ВСЕГЕИ, Научный спелео-палеонтологический комплекс «Пещера Таврида», ЯрГПУ им. К. Д. Ушинского) съехались в г. Ухту. В последующие два дня были осмотрены разрезы средней и верхней юры, вскрывающиеся по рекам Ижме и Айюве. Первый день был посвящен знакомству с отложениями байосского, батского и келловейского ярусов, выходы которых расположены в окрестностях г. Сосногорска, у с. Пожня и в нижнем течении р. Айювы. На второй день была запланирована работа на разрезах волжского яруса у д. Керки и на р. Вонью, однако выпала неожиданная удача: благодаря очень низкому уровню воды в реке удалось также осмотреть выходы оксфордских пород, ранее практически недоступных для наблюдения. Участниками были собраны характерные образцы ископаемой фауны юрского периода — двустворчатых моллюсков, белемнитов и аммонитов, в изобилии встречающихся в средне- и верхнеюрских отложениях.

На третий день группа экскурсантов переехала из Сосногорска в Сыктывкар к месту проведения конференции. По пути участники посетили еще несколько геологических, природных и культурно-исторических объектов. Так, на подъезде к Ухте группа сделала остановку у местной достопримечательности — памятника знаку «Голова Ленина», представляющего собой самое крупное в мире изображение профиля «вождя мирового пролетариата». Здесь же расположена смотровая площадка, с которой открывается панорамный вид на город первой российской нефти. Далее участники отправились в старый известняковый карьер на горе Сирачей, отвалы которого переполнены колониями девонских кораллов, а оттуда — в Ухтинский историко-краеведческий музей, где смогли ознакомиться



Участники совещания во время полевого выезда в окрестности села Вотча, 14 сентября 2023 г. Фото Л. Моисеевой
Participants of the meeting during a field trip to the vicinity of the village of Votcha, September 14, 2023. Photo by L. Moiseeva



и с другими представителями ископаемой фауны региона в экспозиции «Теплое море Тимана».

Следующей остановкой стали выходы нефтематеринских пород доманиковой свиты верхнего девона, расположенные на р. Чуть. Слово «доманик» давно стало именем нарицательным в геологических кругах, и экскурсанты с большим интересом осмотрели разрез классических доманиковых фаций в типовом регионе. Полевой обед состоялся в живописнейшем месте — на берегу карстового озера на территории государственного природного заказника федерального значения «Параськины озера». Недавно здесь была проложена туристическая тропа и оборудованы зоны отдыха. Последняя перед Сыктывкарком остановка была сделана в с. Серегово, где в районе знаменитого месторождения каменной соли участникам предоставилась возможность оценить вкус минеральной воды из самоизливающейся скважины № 1СД, пробуренной на глубину 500 метров.

Уже на следующий день, 13 сентября, состоялось официальное открытие конференции. С приветственным словом выступили директор Геологического института РАН академик К. Е. Дегтярев, директор Института геологии Коми научного центра к. г.-м. н. И. Н. Бурцев, председатель Комиссии по юрской системе МСК России д. г.-м. н. В. А. Захаров и его заместитель д. г.-м. н. М. А. Рогов. Научная сессия прошла в смешанном очно-дистанционном формате 13 и 15 сентября. За два дня было заслушано 34 доклада, из них 11 было представлено в дистанционном режиме. Подавляющее большинство докладов было посвящено палеонтологии и стратиграфии юрской системы. При этом сообщения касались самых разнообразных таксонов (позвоночных — 2, беспозвоночных — 10, простейших — 1, растений — 2 и микрофитофоссилий — 3) и разных регионов России — от Дальнего Востока до Крыма. Вопросы биостратиграфии были рассмотрены в 12 докладах, а седиментологии и минералогии юрских отложений — в 3. Истории изучения юрской системы, тектонике, гидрогеологии, палеогеографии и полезным ископаемым юры было посвящено по одному сообщению. Доклады были сделаны представителями 16 организаций из 9 городов России: Владивостока (ФНЦ биоразнообразия наземной биоты Восточной Азии ДВО РАН), Москвы (МГУ им. М. В. Ломоносова, ГИН РАН, ИПЭЭ им. А. Н. Северцова РАН, ГТМ им. В. И. Вернадского РАН, ЗАО МиМГО), Новосибирска (ИНГТ СО РАН), Санкт-Петербурга (ВСЕГЕИ, Санкт-Петербургский филиал ВНИГНИ), Симферополя (Крымская АН, Научный спелеопалеонтологический комплекс «Пещера Таврида»), Сыктывкара (ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН), Тюмени (ТННЦ, ТюмГУ), Ярославля (ЯрГПУ им. К. Д. Ушинского). Кроме того, один доклад

был сделан участником из Университета королевы Виктории в г. Веллингтон (Новая Зеландия).

Сотрудниками Института геологии Коми научного центра были представлены сообщения по различным направлениям геологии. Ученым секретарем совещания П. А. Безносковым был сделан доклад об особенностях захоронения сочлененных скелетов плезиозавров в байос-батских отложениях Европейского Севера России. В. А. Салдин рассказал о Чим-Лоптюгском месторождении горючих сланцев в верхнеюрских отложениях северо-востока Русской плиты. Доклад Л. А. Сельковой содержал информацию о палинокомплексе из келловейских отложений на реке Сыsole у с. Вотча, а Ю. А. Кокшарова дала характеристику подземным водам юрского водоносного комплекса как основного источника водоснабжения южных районов Республики Коми. Видео всех докладов транслировалось в прямом эфире на канале Института на видеохостинге YouTube.

14 сентября, между днями научных заседаний, для участников конференции был организован однодневный полевой выезд на разрезы юрских отложений бассейна р. Сысолы. Были осмотрены обнажения сысольской свиты, а также келловейского и оксфордского ярусов, расположенные в окрестностях с. Вотча. Выходы коренных пород были заранее расчищены, а кроме того, к ним были оборудованы пути подхода, так что участники смогли без труда отобрать пробы на микрофауну и геохимию, а также собрать образцы макрофоссилий. Закончился полевой выезд посещением Финно-угорского этнокультурного парка в с. Ыб, где участники познакомились с историей и бытом коренных жителей Республики Коми. В течение дня экскурсантов сопровождала съемочная группа ГТРК «Коми гор» в лице корреспондента Елены Золотаревой и оператора Любоми Моисеевой. Отснятый ими репортаж был показан 17 сентября в программе «Местное время» на телеканале «Россия 1».

К конференции был подготовлен и издан сборник материалов, а также два путеводителя геологических экскурсий, посвященных соответственно геологии юрских отложений окрестностей Ухты и разрезам, расположенным в бассейне р. Сысолы. Ссылки на электронные версии всех этих публикаций размещены на сайтах Института геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, ГИН РАН и специальной странице конференции на сайте JURASSIC.RU (<http://jurassic.ru/jurassic2023.htm>). Видео трансляций двух дней заседаний доступно на канале Института геологии на YouTube, а также на странице конференции.

**П. А. Безносков, М. А. Рогов, А. П. Инполитов,
Ю. А. Кокшарова, Д. Н. Киселев, Н. Г. Зверьков
(организаторы совещания)**

Редакторы издательства:

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

Компьютерная верстка

А. Ю. Перетягина

Свид. о рег. средства массовой информации ПИ № ФС77-75435 от 19.04.2019, выданное Роскомнадзором. Отпечатано: 31.10.2023. Формат бумаги 60 × 84 1/8. Печать RISO. Усл. п. л. 8. Тираж 140. Заказ 1204. 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