



Vestnik of Geosciences **Вестник геонаук**

Март
March
2024,
№ 3 (351)

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

Главный редактор А. М. Асхабов

Зам. главного редактора И. Н. Бурцев

Зам. главного редактора О. Б. Котова

Ответственный секретарь И. В. Козырева

Chief Editor A. M. Askhabov

Deputy Chief Editor I. N. Burtsev

Deputy Chief Editor O. B. Kotova

Executive Secretary I. V. Kozyreva

Редакционный совет

Л. Н. Андреичева, Сыктывкар, Россия
А. И. Антошкина, Сыктывкар, Россия
Т. М. Безносова, Сыктывкар, Россия
М. А. Богдасаров, Брест, Беларусь
М. А. Т. М. Брокманс, Тронхейм, Норвегия
Д. А. Бушнев, Сыктывкар, Россия
Ю. Л. Войтеховский, Апатиты, Россия
А. Д. Гвишиани, Москва, Россия
В. А. Жемчугова, Москва, Россия
А. В. Журавлев, Сыктывкар, Россия
В. А. Каширцев, Новосибирск, Россия
М. Комак, Любляна, Словения
С. В. Кривовичев, Санкт-Петербург, Россия
С. К. Кузнецов, Сыктывкар, Россия
М. Мартинс, Ору-Прету, Бразилия
Т. П. Майорова, Сыктывкар, Россия
П. Мянник, Таллин, Эстония
А. И. Николаев, Апатиты, Россия
Б. М. Осовецкий, Пермь, Россия
Ю. Ф. Патраков, Кемерово, Россия
И. В. Пеков, Москва, Россия
Д. В. Пономарев, Сыктывкар, Россия
В. Н. Пучков, Екатеринбург, Россия
Д. Ю. Пуцаровский, Москва, Россия
А. М. Пыстин, Сыктывкар, Россия
Ш. Сан, Мянъян, Китай
К. М. Соджа, Гамильтон, Нью-Йорк, США
О. В. Удоратина, Сыктывкар, Россия
М. А. Федонкин, Москва, Россия
А. Г. Шеломенцев, 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. Voytekhoysky, 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) – 0.385



geo.komisc.ru/vestnik

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) – 0.385

Содержание	Content
Научные статьи	Scientific articles
Изотопный состав углерода и кислорода нижнепермских карбонатных пород лосиноостровской свиты (Приполярный Урал, р. Кожым) <i>Н. С. Инкина</i> 3	Isotopic composition of carbon and oxygen in Upper Carboniferous-Lower Permian carbonate rocks of the Losinoostrov Formation (Subpolar Urals, Kozhim River) <i>N. S. Inkina</i> 3
Палеопротерозойские строматолиты восточной части Фенноскандинавского щита: микроструктура и 3D-моделирование <i>А. В. Лютиков</i> 15	Paleoproterozoic stromatolites <i>Segosia columnaris</i> and <i>Sundusia mira</i> of the Eastern part of the Fennoscandian Shield: microstructure and 3D modeling <i>A. V. Lyutikov</i> 15
Влияние минерализатора и продолжительности синтеза на сорбционные свойства ситинакита и иванюкита <i>И. А. Перовский, Т. Л. Паникоровский, Д. А. Шушков</i> 20	Effect of mineralizer and synthesis duration on sorption properties of sitinakite and ivanyukite <i>I. A. Perovskiy, T. L. Panikorovskii, D. A. Shushkov</i> 20
Из архива профессора Д. П. Григорьева: письма профессора А. Я. Микее <i>Ю. Л. Войтеховский</i> 30	From the Professor D. P. Grigoriev Archive: Professor A. Ya. Mickey's letters <i>Yu. L. Voytekhovskiy</i> 30
К вопросу о возрасте джежимской свиты Южного Тимана <i>Н. Ю. Никулова, К. В. Куликова, А. Н. Сандула</i> 38	On the question of the age of the Dzhezhim formation of the South Timan <i>N. Y. Nikulova, K. V. Kulikova, A. N. Sandula</i> 38
Хроника, события, факты. История науки	Chronicle, events, facts. History of Science
Памяти Василия Николаевича Филиппова 43	In memory of Vasily Nikolaevich Filippov..... 43
Новые издания 44	New publications..... 44

Правила
оформления
статей



Vestnik
article
Formatting

geo.komisc.ru/vestnik/authors



Арктический вектор геологических исследований Arctic vector of geological research

УДК 551.83

DOI: 10.19110/geov.2024.3.1

Изотопный состав углерода и кислорода нижнепермских карбонатных пород лосиноостровской свиты (Приполярный Урал, р. Кожым)

Н. С. Инкина

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

Представлены первые сведения по изотопному составу углерода и кислорода в нижнепермских известняках лосиноостровской свиты разреза на р. Кожым, в районе устья руч. Нортничаель (Приполярный Урал). Дана краткая характеристика типов известняков свиты и их распространение по разрезу. Полученные данные изотопного состава на диаграмме в координатах $\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{18}\text{O}$ визуальнo обособились в три кластера. Первый кластер представлен наиболее интенсивно кремненными породами, демонстрирующими самые низкие значения $\delta^{13}\text{C}$ (–0.3...1.1 ‰) и $\delta^{18}\text{O}$ (23.5...25.0 ‰). Третий кластер, характеризующийся самыми высокими значениями $\delta^{13}\text{C}$ (3.9...5.1 ‰) и $\delta^{18}\text{O}$ (26.0...26.8 ‰), состоит из биокластовых и пелоидно-микритовых известняков. При этом значения $\delta^{13}\text{C}$ соответствуют интервалу вариаций изотопного состава углерода, указанному в обзорных работах по хемотратиграфической корреляции пермских отложений. Второй кластер занимает промежуточное положение и характеризуется значениями $\delta^{13}\text{C}$ – 2.0...2.8 ‰ и $\delta^{18}\text{O}$ – 24.3...25.4 ‰. Этот кластер представлен преимущественно известняками, обогащенными терригенной примесью. Приведено сравнение изотопного состава известняков лосиноостровской свиты с одновозрастными известняками органогенной постройки, расположенной непосредственно на противоположном берегу р. Кожым.

Ключевые слова: изотопы углерода и кислорода, Приполярный Урал, верхнекаменноугольно–нижнепермские породы, лосиноостровская свита

Isotopic composition of carbon and oxygen in Upper Carboniferous-Lower Permian carbonate rocks of the Losinoostrov Formation (Subpolar Urals, Kozhim River)

N. S. Inkina

Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar

The Paleozoic section on the Kozhim River of the Subpolar Urals is the best sequence of the northern Urals. The border of Carboniferous-Permian deposits are observed on the opposite banks of the Kozhim River and are represented by two types of sections: on the right bank – the Kozhim skeletal mound, on the left bank – depression deposits of mixed composition (Losinoostrov Fm.). The article presents the first information on the isotopic composition of carbon and oxygen in the Lower Permian limestones of the Losinoostrov Fm. It is shown that the obtained data on the isotopic composition on the $\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{18}\text{O}$ diagram are visually separated into three clusters. The first cluster with the lowest values of $\delta^{13}\text{C}$ (–0.3...1.1 ‰) and $\delta^{18}\text{O}$ (23.5...25.0 ‰) included the most intensively silicified rocks (siliceous bioclastic limestones, secondary silicites, siliceous-carbonate- argillaceous mixtolites and siliceous- argillaceous limestone). The third cluster, with the highest values of $\delta^{13}\text{C}$ (3.9...5.1 ‰) and $\delta^{18}\text{O}$ (26.0...26.8 ‰), includes bioclastic and peloid-micritic limestones. In this case, the $\delta^{13}\text{C}$ values correspond to the range of variations in the carbon isotopic composition indicated in review works on the chemostratigraphic correlation of Permian deposits. The second cluster occupies an intermediate position and is characterized by the values of $\delta^{13}\text{C}$ (2.0...2.8 ‰) and $\delta^{18}\text{O}$ (24.3...25.4 ‰). This cluster is predominantly represented by limestones enriched with terrigenous materials.

A comparison is made of the isotopic composition of the limestones of the Losinoostrov Formation with the coeval limestones of the Kozhim skeletal mound, which showed higher values of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in the latter.

Keywords: carbon and oxygen isotopes, Subpolar Urals, Upper Carboniferous–Lower Permian rocks, Losinoostrov Formation

Для цитирования: Инкина Н. С. Изотопный состав углерода и кислорода нижнепермских карбонатных пород лосиноостровской свиты (Приполярный Урал, р. Кожым) // Вестник геонаук. 2024. 3(351). С. 3–14. DOI: 10.19110/geov.2024.3.1

For citation: Inkina N. S. Isotopic composition of carbon and oxygen in Upper Carboniferous-Lower Permian carbonate rocks of the Losinoostrov Formation (Subpolar Urals, Kozhim River). Vestnik of Geosciences, 2024, 3(351), pp. 3–14, doi: 10.19110/geov.2024.3.1

Введение

Палеозойский разрез на р. Кожым Приполярного Урала является опорным разрезом севера Урала. Здесь в естественных выходах вскрыты границы между всеми системами палеозоя, которые хорошо обоснованы многочисленными и разнообразными остатками фауны. Поэтому данный разрез является объектом международных и всероссийских экскурсий (Антошкина и др., 2010; Путеводитель..., 1995). Пограничные каменноугольно-пермские отложения наблюдаются на противоположных берегах р. Кожым в районе устья руч. Нортничаель и представлены двумя типами разрезов: на правом берегу рифогенными известняками (Кожимская органогенная постройка), на левом — «депрессивными» отложениями смешанного состава (лосиноостровская свита) (рис. 1).

Такое расположение двух разнофациальных разрезов на сегодняшний день объясняется по-разному. По одной из версий, весь левобережный разрез р. Кожым, включая карбонатные породы среднего и верхнего карбона, был перемещен на несколько километров на запад в направлении рифовых толщ, а формирование лосиноостровских отложений происходило в глубоко-

водном трое Предуральяского краевого прогиба (Путеводитель..., 1995). Другая версия, базирующаяся на взаимоотношении верхнекаменноугольно-нижнепермских маломощных «депрессивных» отложений и рифогенных образований на Полярном, Приполярном и Северном Урале, предполагает накопления этих отложений в пределах одного бассейна в непосредственной близости друг к другу до заложения краевого прогиба (Салдин, 2002; Салдин, Инкина, 2017).

Объектом наших исследований являлись известняки лосиноостровской свиты. Данная свита вскрыта в единственном разрезе на левом берегу р. Кожым и составляет небольшую обрывистую скалу (высота около 10 м). Граница с подстилающими касимовско(?)-гжельскими биокластовыми известняками проходит по тектоническому контакту, а с вышележащими отложениями границы не наблюдается. Лосиноостровская свита была выделена в 1991 г. Б. И. Чувашовым и др. (Путеводитель..., 1995). Отметим, что ранее изучаемые отложения относили к сезымской свите (Кузькокова и др., 1980).

В строении лосиноостровской свиты выделено две подсвиты — нижняя и верхняя (Антошкина и др., 2010;

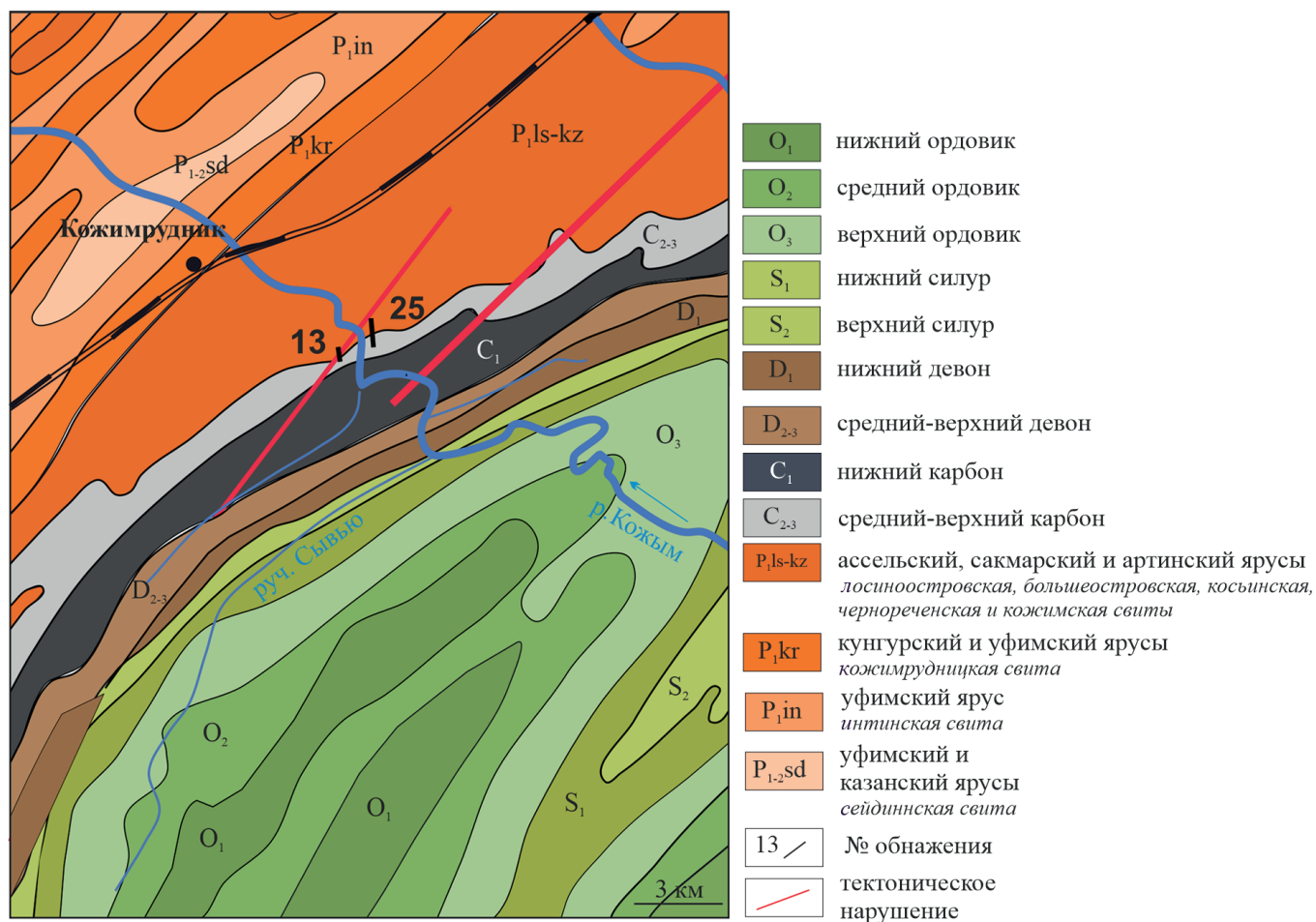


Рис. 1. Местоположение изученного разреза на фрагменте геологической карты района исследований (составлена по материалам А. М. Шишкина, 2000): обн. 13 — лосиноостровская свита; обн. 25 — кожимская органогенная постройка. Номера обнажений по: Антошкина и др., 2010

Fig. 1. Location of the studied section on a fragment of the geological map of the study area (according to A. M. Shishkin, 2000): 13 — natural outcrops of the Losinoostrov Fm.; 25 — natural outcrops of investigated buildups. Outcrop numbers according to Antoshkina et al., 2010



Путеводитель..., 1995; Салдин, 2002). Нижняя подсвита общей мощностью около 13 м сложена силицито-литами и микстолитами с несколькими маломощными слоями биокластовых известняков. Верхняя подсвита видимой мощностью около 12 м сложена преимущественно известняками (рис. 2). Силицитолиты представлены радиоляритами и радиоляриевыми спонголитами, а также встречен слой окремненного биокластового известняка (вторичные силициты). Микстолиты состоят из четырех пороодообразующих компонентов: карбонатного (кальцит), алевритистого (обломочный кварц и полевые шпаты), глинистого (иллит и хлорит) и кремнистого (аутигенный кварц), из которых ни один не достигает 50 %. Среди известняков выделены биокластовые, пелоидно-микритовые, а также кремнисто-алевритисто-глинистые разновидности. Вероятно, отложения нижней подсвиты накапливались в более глубоководных обстановках, чем отложения верхней подсвиты.

Наличие стилолитовых швов не только в карбонатных породах, но и в радиоляритах из нижней части свиты указывает на то, что породы лосиноостровской свиты претерпели значительные постседиментационные изменения. На основании изучения органического вещества в более молодых породах артинского яруса этого района определена стадия изменения, соответствующая катагенезу МК₃ (Анищенко и др., 2004).

По последним данным, граница каменноугольной и пермской систем проводится внутри свиты, ближе к ее основанию. Основная часть свиты датирована среднеассельскими конодонтами (верхний подгоризонт холодновожского горизонта), верхние 3.5 м — верхнеассельскими (низы шиханского горизонта) и лишь в основании свиты (первый метр) обнаружены конодонты средней части гжельского яруса (Путеводитель..., 1995; Салдин, 2002).

В последние десятилетия изучение изотопного состава карбонатных пород все чаще используется как дополнительный метод для выяснения условий осадконакопления и/или диагенеза (например: Кулешов, 2001; Preto et al., 2009; Swart, Oehlert, 2018; Антошкина и др., 2021 и мн. др. работы). Кроме этого, на сегодняшний день существует ряд публикаций, посвященных «изотопной хемотратиграфии» (Korte et al., 2005; Grossman et al., 2008; Buggisch et al., 2011; Saltzman et al., 2012).

Цель статьи — показать вариации изотопного состава углерода и кислорода в разных типах известняков по разрезу, сопоставить с результатами литологических исследований, а также сравнить с данными изотопного состава в известняках одновозрастной Кожимской органогенной постройкой.

Методика

Изучение изотопного состава углерода и кислорода валовых образцов проводилось на аналитическом комплексе, включающем в себя систему подготовки и ввода проб GasBench II, соединенную с масс-спектрометром DELTA V Advantage фирмы Thermo Fisher Scientific (Бремен, Германия) (аналитик И. В. Смолева). Значения $\delta^{13}\text{C}$ даны в промилле относительно стандарта V-PDB, $\delta^{18}\text{O}$ — относительно стандарта V-SMOW. При калибровке использованы международные стан-

дарты МАГАТЭ NBS18 (calcite) и NBS19 (TS-limestone). Ошибка определения для $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ составляет $\pm 0.1 \text{ ‰}$ (аналитик И. В. Смолева). Исследования осуществлялись в ЦКП «Геонаука» Института геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

Для выяснения химического состава пород были использованы силикатный 14-компонентный («мокрая химия», аналитик Н. В. Туленкова), рентгенофлуоресцентный спектральный (РФА, аналитик С. Т. Неве-ров), 8- и 4-компонентный карбонатный (аналитик Т. В. Шахова) химические анализы. На основе силикатных анализов был сделан количественный расчет минерального состава пород по стандартному алгоритму обработки данных силикатного анализа, предложенному Я. Э. Юдовичем и М. П. Кетрис (Юдович, Кетрис, 2000). Результаты химических анализов и нормативного минерального пересчета представлены в массовых %, но в дальнейшем по тексту для краткости будут обозначены просто «%».

Характеристика исследуемых пород и результаты исследований

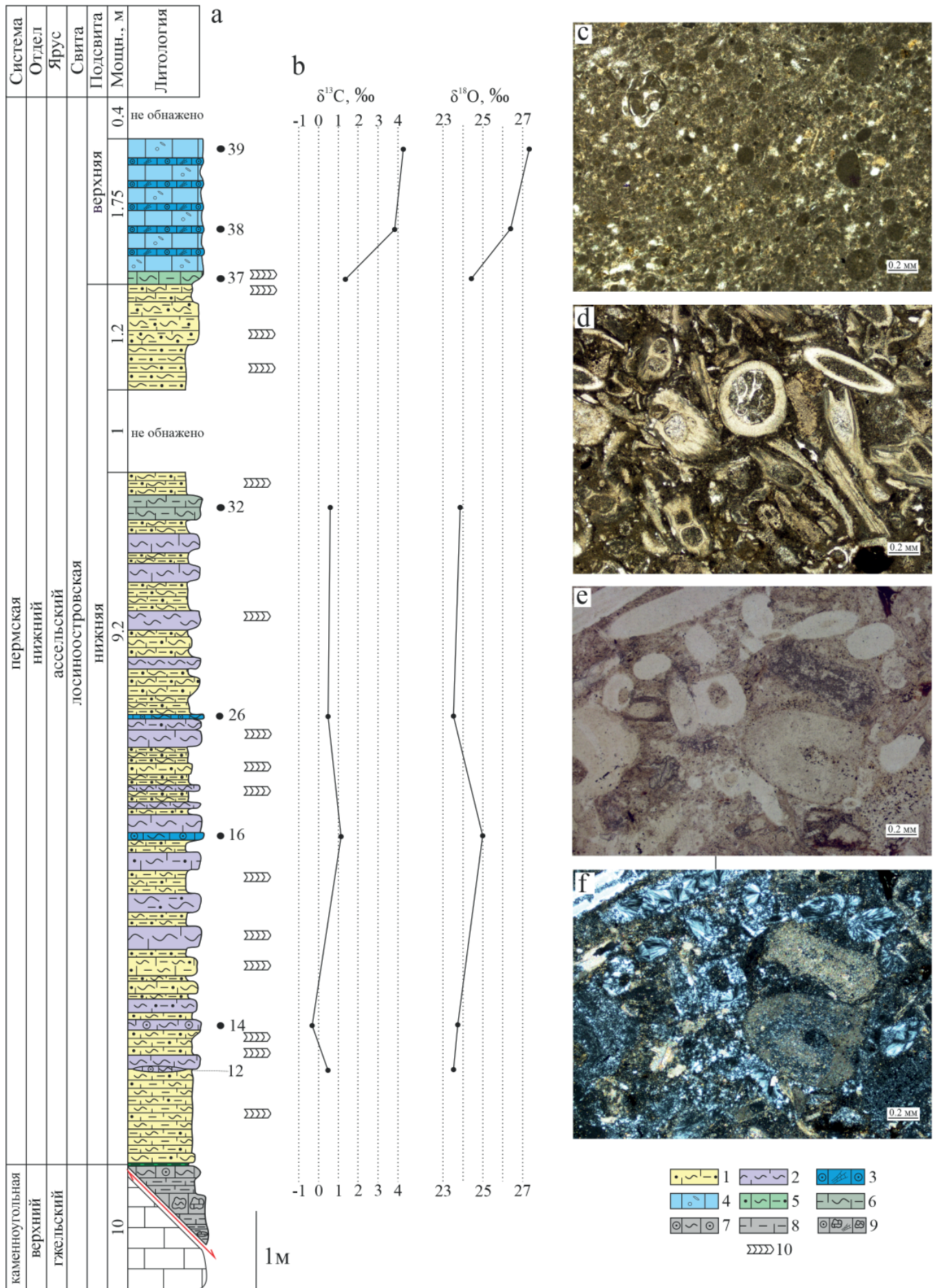
Для изучения изотопного состава были отобраны валовые образцы всех разновидностей известняков, вторичных силицитолитов и кремнисто-карбонатно-глинистых микстолитов, краткое описание которых приводится ниже.

Известняки встречаются по всему разрезу лосиноостровской свиты. Они слагают слои мощностью от 0.05 до 1.7 м (рис. 2). Большая часть известняков имеют цвет от светло- до темно-серого и массивную текстуру. Для глинистых разновидностей известняков характерны зеленоватый оттенок и сланцеватая текстура, а также в некоторых из них отмечены следы биотурбации.

По вещественному составу выделены относительно чистые известняки и известняки, обогащенные терригенной примесью. Относительно чистые известняки по преобладающим форменным элементам разделены на биокластовые и пелоидно-микритовые типы.

Биокластовые известняки (рис. 2, а, d, h) распространены преимущественно в верхней подсвите, но также отмечены и в нижней. Они сложены биокластовым материалом на 70–90 %, остальная часть приходится на связующую массу. Среди органических остатков наиболее распространены мшанки и иглокожие, реже встречаются фрагменты брахиопод, гастропод, остракод, двухстворок и фораминифер, а также отмечены микробиальные образования (типа Tubiphytes). Большинство органических остатков наблюдаются в виде обломков от шламовой (< 0.1 мм) до крупнобиокластовой (> 1 мм) размерности. Также отмечаются и целые раковины микро- и макрофауны. Иногда органические остатки частично или даже полностью окремнены или микритизированы, но еще с распознаваемыми структурными особенностями. Распределение органических остатков хаотичное, сортировка не наблюдается. Связующая масса представлена как ясно-кристаллическим (спаритовый цемент), так и микритовым кальцитом. Соотношение их очень изменчиво даже в пределах одного шлифа.

Согласно результатам карбонатного анализа (табл. 1) в биокластовых известняках на CaO в среднем прихо-



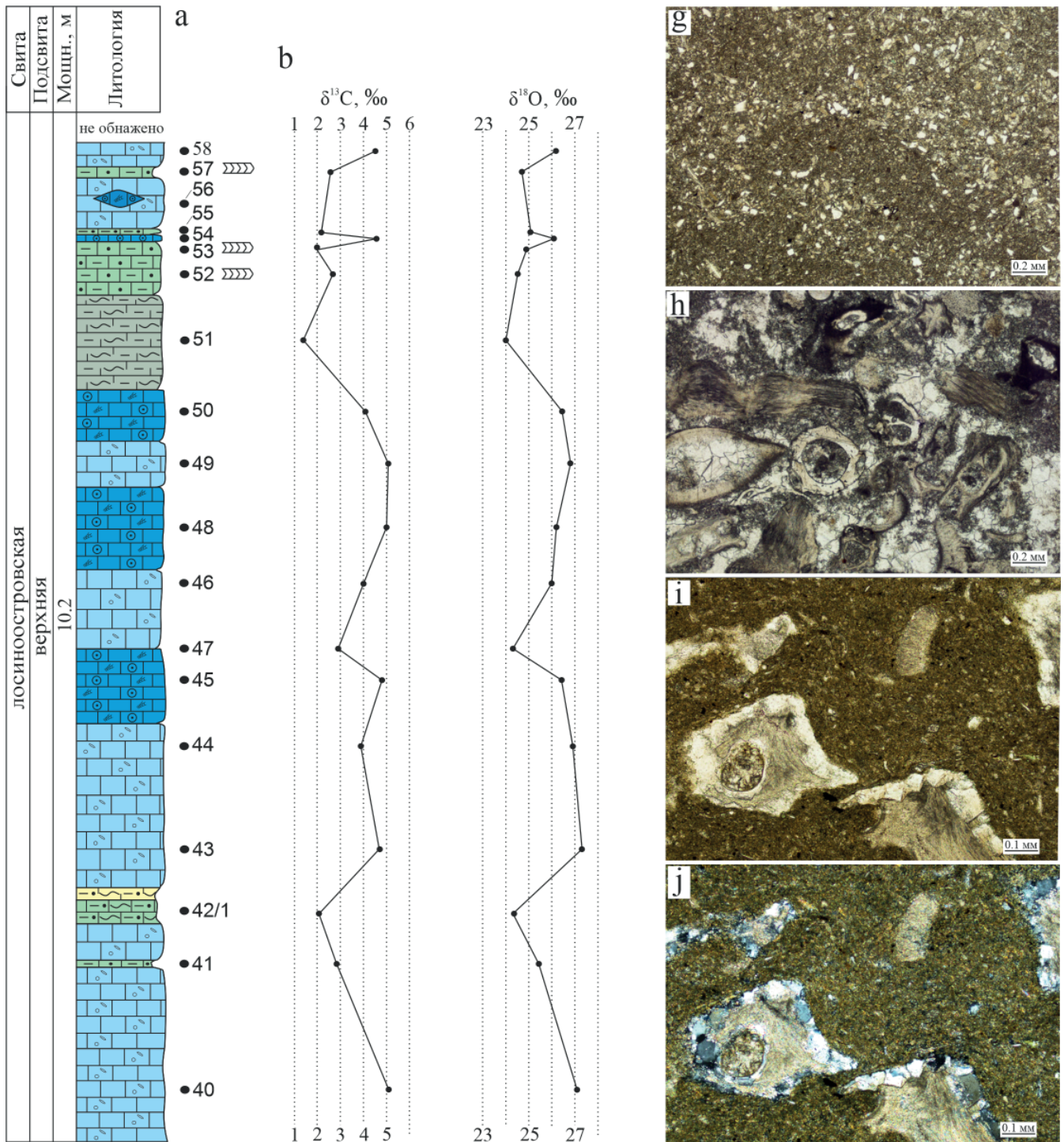


Рис. 2. Литолого-стратиграфическая колонка с положением изученных образцов (а); кривые распределения значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ (b); типы изученных пород, фотографии шлифов (с-ж): с — пеллоидно-микритовый известняк, обр. 39; d — биокластовый известняк нижней подсвиты, обр. 26; e, f — вторичный силицитолит, обр. 14 (e — без анализатора; f — с анализатором); g — алевроитисто-глинистый известняк, обр. 52; h — биокластовый известняк верхней подсвиты, обр. 48; i-j — кремнисто-карбонатно-глинистый микстолит, обр. 51 (i — без анализатора; j — с анализатором). Условные обозначения: 1 — микстолиты; 2 — силицитолиты; 3-5 — известняки (3 — биокластовые, 4 — пеллоидно-микритовые, 5 — кремнисто-алевритисто-глинистые); 6 — кремнисто-глинисто-карбонатная порода; 7-9 — породы, слагающие пачку, срезанную тектоническим нарушением (7 — кремнистый биокластовый известняк, 8 — глинисто-известковая порода, 9 — литобиокластовый известняк); 10 — биогенные текстуры

Fig. 2. Lithological-stratigraphic column with the position of the studied samples (a); distribution curves of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values (b); types of rocks studied, photographs of thin sections (c-j): c — peloid-micritic limestone, sample 39; d — bioclastic limestone of the lower subformation, sample 26; e, f — secondary silicytolite, sample 14 (e — without analyzer, f — with analyzer); g — silty-argillaceous limestone, sample 52; h — bioclastic limestone of the upper subformation, sample 48; i-j — siliceous-carbonate-argillaceous mixtolit, sample 51 (i — without analyzer, j — with analyzer). 1 — mixtolites; 2 — silicytolites; 3-5 — limestones (3 — bioclastic, 4 — peloid-micrite, 5 — siliceous-silty-argillaceous); 6 — siliceous-argillaceous-calcareous rock; 7-9 — rocks composing a packet cut by a tectonic fault (7 — siliceous bioclastic limestone, 8 — argillaceous-calcareous rock, 9 — bio-lithoclastic limestone); 10 — biogenic textures



дится около 50.7 %, а на CO_2 — 40.5 % (при пересчете на кальцит составляет примерно 90 %). И лишь в кремнистом известняке (обр. 26) из нижней подсвиты содержания CaO и CO_2 уменьшаются до 41.9 и 32 % соответственно (при пересчете на кальцит это составляет примерно 73 %). Согласно оптико-микроскопическим данным, нерастворимый остаток (НО) в биокластовых известняках представлен преимущественно аутигенным кварцем, а зерна обломочного кварца и глинистые минералы очень редки.

Биокластовые известняки нижней подсвиты характеризуются значениями $\delta^{13}\text{C}$ 0.4...1.1 ‰ и $\delta^{18}\text{O}$ 23.5...25 ‰. Биокластовые известняки верхней подсвиты демонстрируют более высокие величины как $\delta^{13}\text{C}$ (3.9...5.0 ‰), так и $\delta^{18}\text{O}$ (24.3...26.4 ‰) (табл. 1).

Пелоидно-микритовые известняки (рис. 2, а, с) встречаются только в верхней подсвите. В них на фоне основной пелитоморфной массы среди форменных элементов преобладают пелоиды. Они имеют более темный цвет и форму от идеально округлой до комковатой. Иногда границы пелоидов становятся размытыми и они больше напоминают сгустковые образования. Часто в пелоидах отмечаются фрагменты органических остатков и их реликты. Встречаются участки, выполненные яснокристаллическим кальцитом. Кроме пелоидов наблюдаются органические остатки, занимающие не более 20–30 % от площади шлифа, некоторые из них окремнены. Также распространены кальцисферы и участки с яснокристаллической структурой кальцита. Следует отметить наличие среди ор-

ганических остатков спикул губок и микробиальных образований типа Tubiphytes. Часто в известняках наблюдаются тонкие (до нитевидных) трещины, выполненные кальцитом.

Согласно результатам карбонатного анализа в пелоидно-микритовых известняках содержания CaO варьируют от 45.0 до 51.1 %, а CO_2 — от 35.1 до 41.2 % (при пересчете на кальцит это примерно составляет от 80 до 90 %). Количество НО меняется от 5 до 15 % (табл. 1). Оптико-микроскопическими исследованиями установлено, что НО в пелоидно-микритовых известняках представлен преимущественно терригенной примесью. Только в образце 47, отобранном на границе биокластовых и пелоидно-микритовых известняков, кроме зерен обломочного кварца и глинистых минералов наблюдаются окремненные органические остатки.

Пелоидно-микритовые известняки характеризуются вариациями значений $\delta^{13}\text{C}$ (3.9...5.1 ‰) и $\delta^{18}\text{O}$ (26.0...27.3 ‰) и лишь в одном образце (обр. 47) определены более низкие значения $\delta^{13}\text{C}$ (2.9 ‰) и $\delta^{18}\text{O}$ (24.3 ‰) (табл. 1).

Алевритисто-глинистые известняки (рис. 2, а, г) встречаются только в верхней подсвите. Породы имеют зеленоватый оттенок и сланцеватую текстуру, часто наблюдаются следы биотурбации — как визуально, так и при оптико-микроскопических исследованиях. В этом типе известняков, по сравнению с вышеописанными, установлено значительное количество терригенной примеси (обломочный кварц, мусковит, хлорит, биотит). Основная масса сложена пелитоморфно-

Таблица 1. Химический и изотопный состав углерода и кислорода известняков и силицитолитов

Table 1. Chemical and isotope composition of carbon and oxygen of limestones and silicitolites

Тип породы Rock type	№ образца Sample No.	Химический состав, мас.% Chemical composition, wt. %									Изотопный состав, ‰ Isotope composition, ‰	
		CaO	MgO	MnO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	НО	CO ₂	FeO	Сумма Sum	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$
Биокластовые известняки Bioclastic limestones	ЛС-16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.1	25.0
	ЛС-26	41.85	0.16	н. о.	н. о.	н. о.	19.36	32.03	н. о.	93.4	0.4	23.5
	ЛС-38	49.26	1	0.21	0.58	0.06	6.46	40.17	0.53	98.26	3.9	26.3
	ЛС-45	49.93	1.23	0.08	0.3	0.05	5.76	40.54	0.26	98.15	4.8	26.4
	ЛС-48	52.38	0.56	н. о.	н. о.	н. о.	3.68	40.81	н. о.	97.43	5.0	26.2
	ЛС-50	50.73	0.56	—	—	0.07	6.8	39.86	0.66	98.68	4.1	26.4
	ЛС-54	51.22	1.05	—	—	н. о.	4.72	41.12	н. о.	98.11	4.6	26.1
Пелоидно-микритовые известняки Peloid-micrite limestones	ЛС-39	51.11	0.56	—	—	—	5.12	40.73	—	97.52	4.2	27.3
	ЛС-40	50.48	0.1	0.07	0.33	0.04	5.16	41.24	0.32	97.74	5.1	27.1
	ЛС-43	47.54	0.48	н. о.	н. о.	н. о.	11.9	37.15	—	97.07	4.7	27.3
	ЛС-44	47.59	1.08	0.07	0.38	0.05	10.38	38.28	0.32	98.15	3.9	26.9
	ЛС-46	44.9	0.48	н. о.	н. о.	н. о.	15.48	35.05	н. о.	н. о.	4.0	26.0
	ЛС-47	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.9	24.3
	ЛС-49	47.04	0.99	0.09	0.29	0.04	11.34	37.78	0.27	97.84	5.1	26.8
	ЛС-58	45.7	0.67	0.24	0.5	0.05	12.24	36.9	0.37	96.67	4.5	26.2
Силицитолиты вторичные Secondary Silicitolites	ЛС-12	15.12	0.32	—	—	—	68.39	12.82	—	96.65	0.4	23.5
	ЛС-14	18.86	0.32	—	—	—	63.18	14.69	—	97.05	–0.3	23.7

Примечания: н. о. — не обнаружено / Notes: н. о. — not detected



микрозернистым кальцитом. Органические остатки редки и занимают не более 10 % от площади шлифа, часто они ориентированы вдоль напластования. Некоторые остатки окремнены. Встречаются единичные пелоиды и сгустки пелитоморфного кальцита.

Для алевроитисто-глинистых известняков был сделан силикатный анализ, результаты которого были пересчитаны на минеральный состав по стандартному алгоритму обработки данных силикатного анализа, предложенному Я. Э. Юдовичем и М. П. Кетрис (Юдович, Кетрис, 2000). Согласно полученным данным, на долю кальцита приходится от 52 до 65 % (табл. 2). Но представлен в основном глинистыми минералами (в среднем иллит — 10.3 %, хлорит — 8.9 %) и зернами обломочного кварца (10–15 %), на ПШ приходится менее 4 %, а аутигенный кварц занимает примерно от 2 до 9 %. Лишь в известняке (обр. 37, рис. 2, а), отобранном на границе нижней и верхней частей свиты, наряду с глинистыми минералами распространен аутигенный кварц, а доля обломочного не превышает 5 % (табл. 2). Отметим, что в этом же образце количество органических остатков увеличивается $\approx$ до 30 % (от площади шлифа), большая часть которых фрагментарно замещена аутигенным кварцем. Алевроитисто-глинистые известняки характеризуются значениями $\delta^{13}\text{C}$ 1.3...2.8 ‰ и $\delta^{18}\text{O}$ 24.3...25.4 ‰ (табл. 2).

Во всех рассмотренных выше типах известняков наблюдаются органические остатки, частично, а иногда и полностью (видны только реликты) микритизированные. Распространены отдельные зерна пирита, их агрегаты и фрамбоиды. В некоторых известняках наблюдаются следы сверления (?), как в форменных элементах, так и в спаритовом цементе. Отмечены микростроилитовые швы и тонкие трещины, выполненные кальцитом.

Подчеркнем, что доломит в известняках лосиновской свиты не установлен. Поэтому полученные при аналитических исследованиях содержания MgO (от 0.1 до 1.2 % в биокластовых и пелоидно-микритовых известняках и от 1.4 до 2.4 % в известняках, обогащенных терригенной примесью; табл. 1, 2) связываются нами в большей степени с алюмосиликатами. Но все же часть MgO может находиться в структуре кальцита, что установлено микрозондовым анализом (отдельные кальцитовые зерна содержат MgO до 1.1 %).

Вторичные силицитолиты (рис. 2, а, е, ф) встречаются только в нижней подсвите и слагают небольшую линзу и слой мощностью 0.13 м. Породы представлены окремненными биокластовыми известняками, сходными с типом, описанным выше. Распознаваемые преимущественно криноидно-мшанковые фрагменты частично или полностью окремнены, но сохранили первичную микроструктуру, а некоторые остались известковыми. Связующая масса в них практически нацело замещена халцедоном. Согласно результатам карбонатного анализа (табл. 1) содержания CaO варьируют от 15.1 до 18.9 %, а CO_2 — от 12.8 до 14.7 % (что при пересчете на кальцит примерно составляет от 27 до 33 %). Для вторичных силицитолитов установлены значения $\delta^{13}\text{C}$ (–0.3...1.4 ‰) и $\delta^{18}\text{O}$ (23.5...23.7 ‰) (табл. 1).

Кремнисто-карбонатно-глинистые микстоли-ты (рис. 2, а, i, j) встречаются как в нижней, так и в верхней подсвите. Они слагают слои мощностью 0.3 и 1 м. Данные породы зеленовато-серого цвета, с виду мас-

сивные, но при ударе молотком раскалываются на отдельные плиточки. В них на фоне пелитоморфно-микрозернистой глинисто-карбонатно-кремнистой основной массы выделяются более крупные фрагменты органических остатков, чешуйки мусковита и отдельные зерна кварца. Органические остатки представлены преимущественно криноидеями и мшанками, часто окремненными. Результаты пересчета силикатного анализа на минеральный состав показали, что на кальцит приходится 26.4–29.4 %, глинистые минералы занимают около 28.7–35.2 %, а аутигенный кварц $\approx$ от 22 до 27 % (табл. 2). Роль обломочного кварца становится незначительной. Таким образом, данные породы наиболее схожи с глинистыми известняками, претерпевшими окремнение, за счет которого уменьшилась доля кальцита и увеличилось содержание аутигенного кварца, но при этом ни один породообразующий компонент не достиг 50 %. Кремнисто-карбонатно-глинистые микстоли-ты характеризуются значениями $\delta^{13}\text{C}$ 0.6...1.4 ‰ и $\delta^{18}\text{O}$ 23.8...24.0 ‰ (табл. 2).

Вероятнее всего, биокластовые известняки накапливались в активной гидродинамической среде. Процессы микритизации в карбонатных породах имеют биогенную природу и могли начаться в синседиментационную стадию и продолжаться на протяжении всего диагенеза. Пелоидно-микритовые известняки, возможно, являются результатом более интенсивной микритизации. Кремнисто-алевроитисто-глинистые известняки, вероятно, образовались в периоды, когда на фоне преобладающего карбонатного осадконакопления усиливалось поступление терригенного материала. Основная масса в них представлена пелитоморфно-микрозернистым кальцитом, по видимому образованным биохемогенным путем на седиментационной стадии. Присутствие органических остатков со следами сверления в этих известняках указывает на процесс микритизации, в результате которой мог образоваться пелитоморфный кальцит. Осаждение (и дальнейшее сохранение) тонкого глинистого материала и распространение текстур биотурбации в этом типе известняков может свидетельствовать об относительно спокойных гидродинамических режимах и замедленной скорости осадконакопления.

Обсуждение

Изотопный состав в карбонатных минералах обусловлен множеством факторов. Значение $\delta^{18}\text{O}_{\text{карб}}$ главным образом зависит от температуры и изотопного состава среды карбонатообразования. Величина $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ в первую очередь контролируется значением растворенного в окружающей среде неорганического карбоната (DIC) (Nelson, Smith, 1996; Кулешов, 2001; McFadden, Kelly, 2011; Swart, 2015). При этом большинство исследователей признают, что на окончательный состав стабильных изотопов сильное влияние оказывают постседиментационные процессы (Виноградов, 2009; Swart, 2015). Считается, что $\delta^{18}\text{O}$ является чувствительным индикатором постседиментационных преобразований. Также существует тенденция к снижению значений $\delta^{18}\text{O}$ во время глубокого захоронения из-за повышения температуры с глубиной (McFadden, Kelly, 2011; Swart, 2015), тогда как $\delta^{13}\text{C}$ значительно в меньшей степени подвержен влиянию вторичных про-



цессов, и по мере захоронения пород значения $\delta^{13}\text{C}$ становятся изотопно защищенными от дальнейших диагенетических изменений (McFadden, Kelly, 2011; Swart, 2015, Immenhauser, 2022). Известны исследования, в которых указывается на сохранение исходных значений изотопного состава углерода даже в сильно измененных постседиментационными процессами карбонатных породах, включая мрамор (Immenhauser, 2022).

Положительная корреляция (или ковариация) $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в морских карбонатах обычно рассматривается как свидетельство диагенетических изменений, но также может возникнуть в морских отложениях во время разрушения клатрата метана и в некоторых озерных отложениях (Preto, 2009). Также в настоящее время разработаны диаграммы $\delta^{18}\text{O}-\delta^{13}\text{C}$, которые являются распространенным и удобным способом различения условий осадконакопления и/или диагенетической

Таблица 2. Химический, нормативный минеральный и изотопный состав углерода и кислорода алевритисто-глинистых известняков и кремнисто-карбонатно-глинистых микстолитов

Table 2. Chemical, standard mineral and isotopic composition of carbon and oxygen of silty-argillaceous limestones and siliceous-carbonate-argillaceous mixtolites

Компоненты Components	№ образцов / Sample No.								
	Кремнисто-алевритисто-глинистые известняки Silico-aleuritic-clay limestones							Кремнисто-карбонатно-глинистые микстолиты Silico-carbonate-clay mixtolites	
	ЛС-37	ЛС-41	ЛС-42/1	ЛС-52	ЛС-53	ЛС-55	ЛС-57	ЛС-32	ЛС-51
Химический состав, мас. % / Chemical compositions, wt. %									
SiO ₂	29.55	27.92	29.71	21.39	25.08	25.15	27.32	46.57	43.30
TiO ₂	0.25	0.37	0.25	0.19	0.22	0.22	0.34	0.29	0.34
Al ₂ O ₃	7.39	5.71	7.17	5.66	6.55	6.46	5.54	10.37	10.65
Fe ₂ O ₃	1.95	0.49	1.88	1.14	1.27	1.3	0.6	2.31	3.35
FeO	1.66	1.38	1.61	1.35	1.29	1.27	1.12	1.72	3.05
MnO	0.14	0.074	0.08	0.15	0.12	0.12	0.15	0.04	0.06
MgO	1.94	1.36	2.39	2.2	1.99	1.97	1.73	2.24	3.50
CaO	29.78	31.94	29.73	36.61	33.85	33.98	32.86	16.65	16.01
Na ₂ O	0.21	0.2	0.18	0.33	0.25	0.17	0.24	0.21	0.18
K ₂ O	1.21	1.75	1.82	1.26	1.46	1.46	1.29	2.49	2.81
P ₂ O ₅	0.15	0.085	0.07	0.06	0.06	0.06	0.08	0.04	0.06
CO ₂	22.86	24.62	22.35	27.35	24.96	25.2	25.44	11.96	12.39
H ₂ O	0.89	0.58	0.53	0.46	0.43	0.43	0.7	1.18	0.77
Нормативный минеральный состав, мас. % / Normative mineral composition, wt. %									
Cal	53.2	58.2	52.3	64.5	59.7	59.9	59.5	29.4	26.4
Il	10.5	9	12.1	9.6	11.3	11.3	8.9	18.0	19.5
Chl	10.4	6.9	10.2	8.7	9.1	9.1	7.7	10.7	15.7
Q обл.	≈ 5	≈ 15	≈ 10	≈ 10	≈ 10	≈ 10	≈ 15	≈ 5	<5
Q аут.	≈ 14.3	≈ 3.6	≈ 8.7	≈ 1.9	≈ 5	≈ 5.7	≈ 3.7	≈ 27.4	≈ 22
Alb	1.6	1.6	1.6	2.6	2.1	1.6	2.1	1.6	1.8
Ort	не обн. n/d	2.9	1.7	ед. зн.	ед. зн.	ед. зн.	1.1	1.7	2.3
Bt	ед. зн.	1.8	0.9	1.3	1.3	0.9	0.9	0.9	1.8
Fe ₂ O ₃ *	1.9	0.5	1.9	1.1	1.3	1.3	0.7	2.3	3.4
Kln	2.9	не обн. n/d	не обн. n/d	не обн. n/d	не обн. n/d	не обн. n/d	не обн. n/d	2.7	не обн. n/d
Rut	0.2	0.4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3
Изотопный состав, ‰ / Isotope composition, ‰									
$\delta^{13}\text{C}$	1.3	2.8	2.1	2.7	2.0	2.2	2.6	0.6	1.4
$\delta^{18}\text{O}$	24.4	25.4	24.3	24.5	24.9	25.1	24.7	23.8	24

Примечания: * — под Fe₂O₃ условно принимаются минералы оксидов и гидроксидов железа.

Cal — кальцит, Il — иллит, Chl — хлорит, Q — кварц (обл. — обломочный, аут. — аутигенный), Alb — альбит, Ort — ортоклаз, Bt — биотит, Kln — каолинит, Rut — рутил.

Notes: * — these are conditionally minerals of iron oxides and hydroxides.

Cal — calcite, Mus — muscovite, Chl — chlorite, Q — quartz, Alb — albite, Ort — orthoclase, Bt — biotite, Kln — kaolinite, Rut — rutile.



(палео)обстановки, ответственных за образование карбонатов. Одна из первых информативных диаграмм была построена Н. Хадсоном (1977), выделившим ряд характерных изотопных полей для карбонатов различного происхождения. Его диаграмма в дальнейшем была использована, адаптирована и расширена многими исследователями (Nelson, Smith, 1996). Хотя диаграммы зависимости $\delta^{18}\text{O}$ – $\delta^{13}\text{C}$ полезны для качественной оценки постседиментационных изменений, необходимо знать диапазон изотопных значений древней морской воды, чтобы полностью понять и оценить эффекты этих изменений (McFadden, Kelly, 2011).

Полученные значения изотопного состава углерода и кислорода карбонатных пород лосиноостровской свиты приведены в таблицах (табл. 1, 2), показаны на диаграмме $\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{18}\text{O}$ (рис. 3.) и на кривой распределения по разрезу (рис. 2, б). В целом для карбонатных пород лосиноостровской свиты выявлена сильная положительная корреляция с коэффициентом корреляции (r), равным 0.9 (количество образцов (n) = 26). Однако на диаграмме $\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{18}\text{O}$ изученные породы визуальным образом обособились в три кластера с разным коэффициентом корреляции.

Первый кластер объединяет биокластовые известняки и вторичные силицитолиты нижней подсвиты, а также кремнисто-карбонатно-глинистые микстолиты и кремнисто-глинистый известняк (обр. 37). Породы этого кластера характеризуются вариациями значений $\delta^{13}\text{C}$ (–0.3...1.1 ‰) и $\delta^{18}\text{O}$ (23.5...25.0 ‰) (рис. 3). Внутри этого кластера наблюдается положительная корреляция ($r = 0.6$, $n = 7$). Важно отметить, что данный кластер объединяет породы, подвергшиеся наиболее интенсивному окремнению. Содержания аутигенного кварца, развитого в первую очередь по органическим остаткам и в меньшей степени по основной массе, изменяется от ≈ 14 % в кремнисто-глинистом известняке до > 60 % во вторичных силицитолитах.

Второй кластер (рис. 3) с вариациями значений $\delta^{13}\text{C}$ (2.0...2.8 ‰) и $\delta^{18}\text{O}$ (24.3...25.4 ‰) объединяет известняки верхней пачки, обогащенные терригенной примесью, которая представлена преимущественно глинистыми минералами и в меньшей степени обломочным кварцем (алевритисто-глинистые известняки). В этих известняках также иногда наблюдается незначительное окремнение, содержание аутигенного кварца варьирует в пределах ≈ 2 –6 % и лишь в одной пробе (обр. 42/1) достигает ≈ 9 %. Следует отметить, что разброс величин $\delta^{13}\text{C}$ составляет 0.9 ‰, а $\delta^{18}\text{O}$ — 1.1 ‰ ($n = 7$). Корреляция между значениями $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ внутри данного кластера не наблюдается ($r = -0.02$). Также в эту группу попал известняк, отобранный на границе биокластового и пелоидно-микритового типов (обр. 47; рис. 2, а и 3). Как уже сказано выше, в этом образце распространены многочисленные окремненные органические остатки.

В третьем кластере (рис. 3) оказались все биокластовые и пелоидно-микритовые известняки верхней подсвиты, характеризующиеся величинами $\delta^{13}\text{C}$ — 3.9...5.1 ‰ и $\delta^{18}\text{O}$ — 26.0...26.8 ‰. Внутри этого кластера наблюдается очень слабая положительная корреляция ($r = 0.2$). Разброс величин $\delta^{13}\text{C}$ составляет 1.2 ‰, а $\delta^{18}\text{O}$ — 1.3 ‰ ($n = 12$).

Обособление кластеров на диаграмме $\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{18}\text{O}$ выявляет закономерную природу для изученных по-

род: I кластер — наиболее окремненные породы; II — известняки, обогащенные терригенной примесью; III — относительно «чистые» биокластовые и пелоидно-микритовые известняки.

В обзорных работах, посвященных изотопным характеристикам каменноугольно-пермских отложений, основанных в первую очередь на изучении неизменных раковин брахиопод, приведены высокие значения $\delta^{13}\text{C}$ для ассельского яруса: 1) около 4.1...6.2 ‰ (Scholle, 1995); 2) 3.5...5 ‰ (Korte et al., 2005); 3) в среднем ≈ 4.7 ‰; для Русской платформы — ≈ 3.2 ...5.8 ‰ (Grossman et al., 2008); 4) ≈ 4.5 ...6 ‰ (Buggisch, et al., 2011); 5) ≈ 1.5 ...3 ‰ (Saltzman, Thomas, 2012). Значения изотопного состава кислорода для ассельского яруса установлены в пределах 28.5...30.0 ‰ (Korte et al., 2005; Grossman et al., 2008).

Анализируя все вышесказанное и сравнивая полученные значения изотопного состава в породах лосиноостровской свиты с приведенными выше литературными данными для ассельского века, можно отметить следующее.

Наиболее измененные, в нашем случае окремненные, карбонатные породы имеют самые низкие значения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ и положительную корреляцию (рис. 3, кластер I). Осаждение кремнезема и растворение кальцита могут происходить практически одновременно, такое явление часто встречается в летописи горных пород, поскольку кремнезем обычно транспортируется во флюидах со слабощелочным или кислым pH (Rogala et al., 2010). Наличие в нижней части свиты осадочных силицитолитов с многочисленными кальцитизированными фрагментами радиолярий и спикул губок свидетельствует о биогенном источнике кремнезема. Кроме того, высокая степень окремнения некоторых карбонатных пород может указывать на высокие скорости потока флюидов на этапе диагенеза (Buggisch, et al., 2011). По-видимому, воздействие данных флюидов способствовало снижению величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$.

Биокластовые и пелоидно-микритовые известняки верхней подсвиты (рис. 3, кластер III) характеризуются самыми высокими значениями $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ среди проанализированных пород. Полученные величины $\delta^{13}\text{C}$ (3.9...5.1 ‰) соответствуют интервалу вариаций изотопного состава углерода, характерного для неизменных диагенетическими процессами пород ассельского времени, по литературным данным (Scholle, 1995; Korte et al., 2005; Grossman et al., 2008). Или же полученные значения являются более высокими по сравнению с данными, приведенными на одной из последних кривых распределения изотопного состава углерода для пермского периода в работе М. R. Saltzman и Е. Thomas (2012). Величины $\delta^{18}\text{O}$ в известняках третьего кластера также остаются более низкими (минимум на 2 ‰) по сравнению с данными по неизменным раковинам брахиопод рассматриваемого интервала времени (Korte et al., 2005). Несмотря на то, что процессы микритизации, особенно обусловленные эндолитными организмами, могут сильно повлиять на изотопный состав углерода и кислорода исходных отложений (Swart, 2015), в изученных породах по полученным значениям $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ существенных различий между биокластовыми и пелоидно-микритовыми известняками не наблюдается (рис. 3, кластер III).

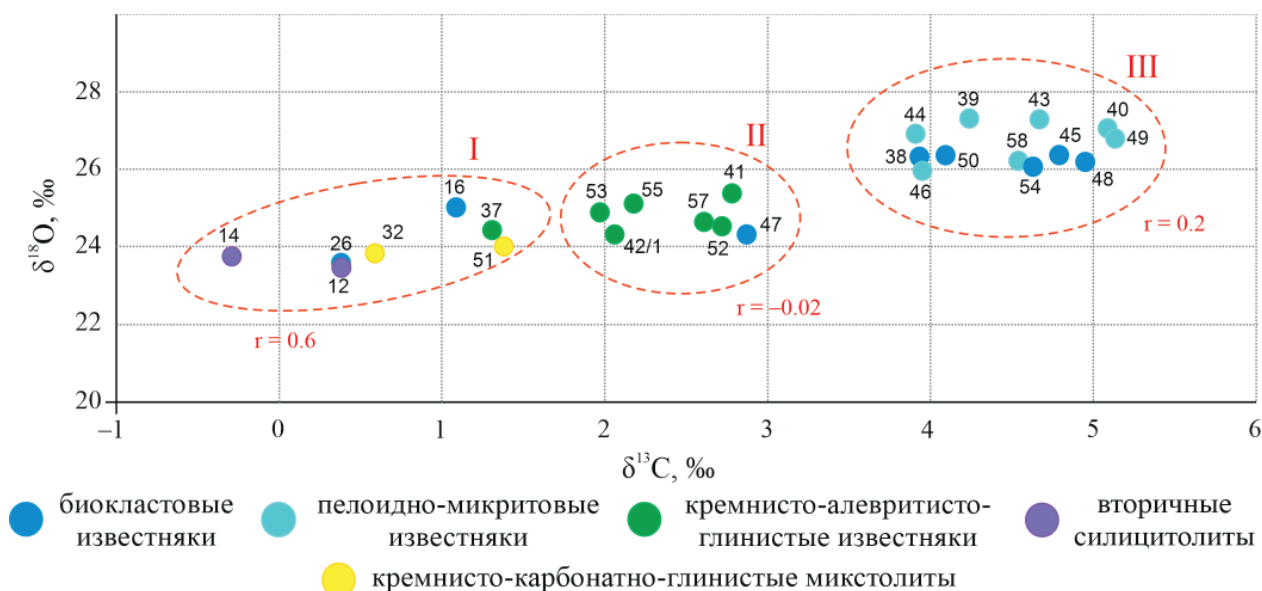


Рис. 3. Диаграмма распределения изотопного состава углерода и кислорода в известняках лосиноостровской свиты (I–III — номера кластеров; 12–58 — номера образцов; r — коэффициент корреляции)

Fig. 3. Carbon and oxygen isotope ratios in the limestones of the Losinoostrov Fm. (I–III – numbers of clusters; 12–58 – numbers of samples; r – correlation coefficient)

Известняки верхней подсвиты, обогащенные терригенной примесью, имеют более низкие значения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$, чем биокластовые и пелоидно-микритовые разновидности. Корреляция между значениями $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в данной группе пород не наблюдается. Теоретически, с одной стороны, облегчение изотопного состава углерода и кислорода может быть обусловлено поступлением в бассейн седиментации изотопно-легких пресных вод и растворенной в ней углекислоты (Кулешов, 2001; Юдович, Кетрис, 2010). С другой стороны, к одновременному уменьшению значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатах может привести ранний метеорный диагенез (Swart, Oehlert, 2018).

Таким образом, как упоминалось выше, в строении лосиноостровской свиты выделены две подсвиты, отличающиеся составом, строением и условиями образования. Нижняя подсвита, вероятно образовавшаяся в более глубоководных обстановках, характеризуется более низкими значениями изотопного состава углерода и кислорода, тогда как карбонатные породы из верхней подсвиты демонстрируют более высокие величины. С одной стороны, такое утяжеление изотопного состава можно было объяснить сменой обстановок осадконакопления. Оптико-микроскопическими исследованиями установлено, что все известняки нижней подсвиты претерпели сильное окремнение, вплоть до образования вторичных силицитолитов. Теоретически даже такие карбонатные породы могли сохранить близкое к первичному значение изотопного состава углерода. Однако анализ литологических данных и полученных величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ склоняет нас к версии об изменении изотопного состава углерода и кислорода рассматриваемых пород вторичными процессами под воздействием флюидов, транспортировавших кремнезем. Этим же процессом можно объяснить облегчение изотопного состава углерода и кислорода в одном из известняков верхней пачки (обр. 47, рис. 3).

Если принять, что для ассельских пород характерны относительно высокие значения $\delta^{13}\text{C}$ (от 3.5 до 6 ‰),

то биокластовые и пелоидно-микритовые известняки верхней подсвиты демонстрируют первичный изотопный состав углерода. Небольшое облегчение $\delta^{18}\text{O}$ можно объяснить температурным фактором.

Облегчение изотопного состава углерода и кислорода в алевролитисто-глинистых известняках верхней подсвиты, скорее всего, можно объяснить потоком опресненных вод с суши, вероятно приносящих терригенный материал. В алевролитисто-глинистых известняках распространены следы биотурбации, которые также могут повлиять на изотопный состав пород. При исследовании гемипелагических окремненных известняков с нодулярной текстурой было отмечено, что во время ранней литификации кальцит осаждался в равновесии с поровой водой, а биотурбация поддерживала поровую воду в равновесии с морской водой (Preto et al., 2009). Этот механизм привел к сохранению первичного морского сигнала $\delta^{13}\text{C}$ в известняках (а именно в нодулях) (Preto et al., 2009). С другой стороны, биотурбация является признаком низкой скорости осадконакопления. Как отмечено в работе M. S. Fantle et al. по исследованию глубоководных карбонатных пород, низкая скорость седиментации позволяет медленным диагенетическим процессам влиять на геохимию отложений открытого океана; например, чистое растворение и осаждение потенциально вызывают значительную перекристаллизацию донных отложений по мере их захоронения (Fantle et al., 2020). Поэтому влияние постседиментационных процессов на изотопный состав углерода и кислорода в рассматриваемом типе известняков полностью исключить нельзя, тем более когда речь идет об известняках, обогащенных глинистым компонентом (McFadden, Kelly, 2011; Immenhauser, 2022).

Как указывалось ранее, на противоположных берегах р. Кожым вскрыты разрезы верхнекаменноугольно-нижнепермских разнофациальных отложений. Изотопный состав гжельско-сакмарской Кожимской органогенной постройки (скелетный холм) изучен



А. И. Антошкиной (Antoshkina, 2018). В работе приведены высокие значения $\delta^{13}\text{C}$: для биогермных известняков — 3.5–5.5 ‰, для биокластовых известняков — 6.9–7.1 ‰, для раковин брахиопод — 5.1–7.3 ‰. При этом значения $\delta^{18}\text{O}$ демонстрируют весьма широкий разброс по разрезу — от 22.5 до 30 ‰. Для среднеасельских известняков и брахиопод характерны значения $\delta^{18}\text{O}$ (27.5...30 ‰). На высокие значения изотопного состава углерода как в фоссилиях, так и в органических карбонатах скелетного холма, по мнению авторов, могли повлиять разные факторы, среди которых: 1) повышенная биопродуктивность морей в период образования скелетного холма; 2) ингрессия морских вод, насыщенных ОВ; 3) усиление процессов испарения при аридизации климата (Antoshkina, 2018; Антошкина и др., 2021).

Для корректного сравнения данных изотопного состава этих разнофациальных отложений были рассмотрены биокластовые и пелоидно-микритовые известняки лосиноостровской свиты (кластер III) и асельские известняки скелетного холма. Значения $\delta^{13}\text{C}$ известняков лосиноостровской свиты на 2–3 ‰ ниже. Причину такой разницы между разновозрастными отложениями, образовавшимися в пределах одного бассейна, точно установить пока не удалось. По-видимому, это связано с более глубоководными условиями образования лосиноостровских отложений, в меньшей степени или вовсе не затронутыми процессами (?), повлиявшими на утяжеление изотопного состава углерода скелетного холма. Наиболее вероятным фактором, по нашему мнению, является различие биопродуктивности вод этих разных участков бассейна.

Выводы

Полученные результаты изучения стабильных изотопов углерода и кислорода в асельских известняках лосиноостровской свиты демонстрируют широкий разброс значений как по $\delta^{13}\text{C}$ от (–0.3 до 5.1 ‰), так и по $\delta^{18}\text{O}$ (от 23.5 до 27.3 ‰). На диаграмме стабильных изотопов $\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{18}\text{O}$ они обособились в три кластера.

Кластер I объединил породы, претерпевшие интенсивное окремнение (кремнистые биокластовые известняки и вторичные силицитолиты нижней подсвиты, кремнисто-карбонатно-глинистые микстолиты, кремнисто-глинистый известняк). Породы данного кластера показывают самые низкие значения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$, что связано с процессами растворения/осаждения, приводящими к перераспределению карбонатного и кремнистого вещества на постседиментационной стадии.

В кластеры II и III попали породы только из верхней подсвиты. Кластер III составляют относительно «чистые» биокластовые и пелоидно-микритовые известняки. Они характеризуются самыми высокими значениями $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ среди изученных пород. При этом значения $\delta^{13}\text{C}$ соответствуют интервалу вариаций изотопного состава углерода, указанному в обзорных работах по хемотратиграфической корреляции пермских отложений. Кластер II представлен преимущественно алевролитисто-глинистыми известняками, которые демонстрируют облегчение изотопного состава углерода и кислорода, обусловленное потоком опресненных вод с суши и/или влиянием постседиментационных процессов.

Автор благодарен сотрудникам ЦКП «Геонаука» Института геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН за аналитические работы, а также к. г.-м. н. В. А. Салдину за обсуждение полученных результатов и ценные советы при написании статьи. Особая благодарность выражается рецензентам за ряд полезных замечаний, способствовавших улучшению статьи.

Работа проводилась в рамках государственного задания ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (№ 122040600013-9, FUUU-2022-0054).

Литература / References

- Анищенко Л. А., Клименко С. С., Рябинкина Н. Н., Рябинкин С. В., Малышев Н. А., Куплевич И. Л., Захаров А. А., Прозоров С. Ф., Антонов В. И., Иванов В. В., Кузнецов Н. И., Юдин В. М. Органическая геохимия и нефтегазоносность пермских отложений севера Предуральяского прогиба. СПб.: Наука, 2004. 213 с.
- Anishchenko L. A., Klimenko S. S., Ryabinkina N. N., Ryabinkin S. V., Malyshev N. A., Kuplevich I. L., Zakharov A. A., Prozorov S. F., Antonov V. I., Ivanov V. V., Kuznetsov N. I., Yudin V. M. Organic geochemistry and oil and gas potential of Permian deposits in the north of the Cis-Ural foredeep. St. Petersburg: Nauka, 2004. 213 p. (In Russia)
- Антошкина А. И., Шмелева Л. А., Леонова Л. В., Добрецова И. Г., Смолева И. В. Генетически разные органические постройки в изотопных величинах $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ // Вестник геонаук. 2021. 11(323). С. 27–42. DOI: 10.19110/geov.2021.11.3.
- Antoshkina A. I., Shmeleva L. A., Leonova L. V., Dobretzova I. G., Smoleva I. V. Genetically different organogenic buildups in isotope values $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$. Vestnik of Geosciences. 2021. 11(323). pp. 27–42. DOI: 10.19110/geov.2021.11.3. (in Russian)
- Антошкина А. И., Салдин В. А., Сандула А. Н. Верхнепалеозойские отложения Приполярного Урала // Материалы полевой экскурсии 7–12 июля 2010 г. Всероссийского литологического совещания «Рифы и карбонатные псефитолиты». Сыктывкар, 2010. 27 с.
- Antoshkina A. I., Saldin V. A., Sandula A. N. Upper Paleozoic deposits of the Subpolar Urals // Materials of the field excursion July 7–12, 2010 of the All-Russian lithological meeting «Reefs and carbonate psephytolites». Syktyvkar, 2010, 27 p. (in Russian)
- Виноградов В. И. Возможности и ограничения изотопной хемотратиграфии // Литология и полезные ископаемые. 2009. № 3. С. 270–283.
- Vinogradov V. I. Possibilities and limitations of isotope chemostratigraphy. Lithology and mineral resources. 2009. No. 3, p. 270–283. (in Russian)
- Кузькокова Н. Н., Михайлова З. П., Чермных В. А. и др. Опорный разрез нижней перми р. Кожима. Сыктывкар, 1980. 53 с. (Научные доклады / Коми фил.АН СССР, вып. 58).
- Kuzkokova N. N., Mikhailova Z. P., Chermnykh V. A. et al. Reference section of the Lower Permian of the Kozhim River. Syktyvkar, 1980, 53 p. (Scientific reports / Komi Phil. of the USSR Academy of Sciences, issue 58). (in Russian)
- Кулеиов В. Н. Эволюция изотопных углекислотно-водных систем в литогенезе. Сообщ. 1. Седиментогенез и диagenез // Литология и полезные ископаемые, 2001 (5). С. 491–508.

- Kuleshov V. N. Evolution of isotope carbon dioxide-water systems in lithogenesis. Message 1. Sedimentogenesis and diagenesis. Lithology and mineral resources, 2001 (5), pp. 491–508. (in Russian)
- Путеводитель экскурсии на пермские отложения р. Кожим / А. Ю. Розанов, М. Ф. Богословская и др. // Проблемы эволюции пермской морской биоты: Междунар. симпозиум 15–25 августа 1995 г. Палеонтологический институт РАН. М., 1995. С. 45.
- Excursion guide to the Permian deposits of the Kozhim River. A. Yu. Rozanov, M. F. Bogoslovskaya et al. Paleontological Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 1995, p. 45. (International Symposium. «Problems of the evolution of the Permian marine biota» August 15–25, 1995). (in Russian)
- Салдин В. А., Инкина Н. С. Время заложения северной части Предуралья Краевого прогиба // Геодинамика, вещество, рудогенез Восточно-Европейской платформы и ее складчатого обрамления: Материалы науч. конф. с междунар. уч. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2017. С. 188–190.
- Saldin V. A., Inkina N. S. Time of formation of the northern part of the Cis-Ural foredeep. Geodynamics, substance, ore genesis of the East European Platform and its folded framing: Proceedings of a scientific conference with international participation. Syktyvkar: IG Komi SC UB RAS, 2017, pp. 188–190. (in Russian)
- Салдин В. А. Новые данные по геологии нижнепермских отложений р. Кожим (Приполярный Урал) // Литогенез и геохимия осадочных формаций Тимано-Уральского региона. 2002. № 4. С. 11–33. (Тр. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН; вып. 111).
- Saldin V. A. New data on the geology of the Lower Permian deposits of the Kozhim River (Subpolar Urals). Lithogenesis and geochemistry of sedimentary formations of the Timan-Ural region. Syktyvkar, 2002, No. 4, pp. 11–33. (Proceedings of the Institute of Geology Komi SC UB RAS; 111). (in Russian)
- Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Основы литохимии. СПб.: Наука, 2000. 479 с.
- Yudovich Ya. E., Ketris M. P. Fundamentals of lithochemistry. St. Petersburg: Nauka, 2000. 479 p. (in Russian)
- Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Соотношения изотопов углерода в стратиффере и биосфере: четыре сценария // Биосфера. 2010. Т. 2. № 2. С. 231–246.
- Yudovich Ya. E., Ketris M. P. Carbon isotope ratios in the stratisphere and biosphere: four scenarios. Biosphere, 2010, V. 2, No. 2, pp. 231–246. (in Russian)
- Antoshkina A. Justification of the unit boundaries by isotope data in the Gzhelian-Sakmarian carbonate massif in the Subpolar Urals // Kazan Golovkinsky Stratigraphic Meeting, 2017: Advances in Devonian, Carboniferous and Permian Research: Stratigraphy, Environments, Climate and Resources. Filodiritto intern. Procs., 2018. pp. 19–23.
- Buggisch, W., Wang, X., Alekseev A. S., Joachimski M. M. Carboniferous-Permian carbon isotope stratigraphy of successions from China (Yangtze platform), USA (Kansas) and Russia (Moscow Basin and Urals) // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. 2011. 301. pp. 18–38.
- Fantle M. S., Barnes B. D., Lau K. V. The role of diagenesis in shaping the geochemistry of the marine carbonate record // Annual review of earth and planetary sciences. 2020. 48. pp. 549–583. DOI: 10.1146/annurev-earth-073019-06002
- Grossman E. L., Yancey T. E., Jones T. E., Bruckschen P., Chuvashov B., Mazzullo S. J., Mii H.-S. Glaciation, aridification, and carbon sequestration in the Permo-Carboniferous: The isotopic record from low-latitudes // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. 2008. 268. pp. 222–233.
- Immenhauser A. On the delimitation of the carbonate burial realm // The Depositional Record. 2022. 8. pp. 524–574. DOI: 10.1002/dep2.173
- Kaufman A. J., Knoll A. H. Neoproterozoic variations in the carbon isotopic composition of seawater: stratigraphic and biogeochemical implications // Precambrian Research, 1995. 73. pp. 27–49
- Korte C., Jasper T., Kozur H. W., Veizer J. Delta O-18 and delta C-13 of Permian brachiopods: A record of seawater evolution and continental glaciation // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. 2005. 224. pp. 333–351.
- McFadden K. A., Kelly A. E. Carbon and sulfur stable isotopic systems and their application in paleoenvironmental analysis // Quantifying the Evolution of Early Life, Topics in Geobiology 36. 2011. chapter 15. pp. 403–439. DOI 10.1007/978-94-007-0680-4_15
- Nelson C. S., Smith A. M. Stable oxygen and carbon isotope compositional fields for skeletal and diagenetic components in New Zealand Cenozoic nontropical carbonate sediments and limestones: A synthesis and review // New Zealand Journal of Geology and Geophysics, 1996. pp. 93–107. DOI: 10.1080/00288306.1996.9514697
- Preto N., Spötl C. and Guaiumi C. Evaluation of bulk carbonate $\delta^{13}\text{C}$ data from Triassic hemipelagites and the initial composition of carbonate mud // Sedimentology, 2009, 56. pp. 1329–1345. doi: 10.1111/j.1365-3091.2008.01036.x
- Rogala B., James N. P., Calver C. R. Diagenesis of early Permian high-latitude limestones, Lower Parmeener Supergroup, Tasmania // Sedimentology. 2010. 57. pp. 1771–1790. DOI: 10.1111/j.1365-3091.2010.01167
- Saltzman M. R. and Thomas E. Carbon Isotope Stratigraphy / The Geologic Time Scale. 2012. pp. 221–237. DOI: 10.1016/B978-0-444-59425-9.00011
- Scholle P. A. Carbon and Sulfur Isotope Stratigraphy of the Permian and Adjacent Intervals / The Permian of Northern Pangea, volume 1: Paleogeography, Paleoclimates, Stratigraphy, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1995. pp. 133–153.
- Swart P. K., Oehlert A. M. Revised interpretations of stable C and O patterns in carbonate rocks resulting from meteoric diagenesis // Sedimentary Geology. 2018. 364. pp. 14–23. DOI: 10.1016/j.sedgeo.2017.12.005
- Swart P. K. The geochemistry of carbonate diagenesis: The past, present and future // Sedimentology. 2015. 62. pp. 1233–1304. DOI: 10.1111/sed.12205.

Поступила в редакцию / Received 06.10.2023



Палеопротерозойские строматолиты восточной части Фенноскандинавского щита: микроструктура и 3D-моделирование

А. В. Лютиков

Институт геологии ФИЦ «Карельский НЦ РАН», Петрозаводск
andrew-greener@yandex.ru

В статье приведены результаты изучения микроструктуры и 3D-моделирования палеопротерозойских строматолитов *Segosia columnaris* и *Sundusia mira* восточной части Фенноскандинавского щита (Карельский кратон). Используются современные методы, включая сканирующую электронную микроскопию (СЭМ), 3D-моделирование, приведены результаты рамановской спектроскопии. СЭМ-анализ выявил присутствие остатков, возможно, цианобактерий-строматолитостроителей, участвующих в образовании этих построек, что потенциально указывает на биогенное происхождение изученных образцов. Впервые с использованием программного обеспечения для 3D-визуализации получены изображения пространственных форм исследуемых строматолитов, которые могут быть использованы для уточнения классификации строматолитов по морфологическим особенностям. 3D-моделирование строматолитовых построек позволило восстановить их первоначальную форму.

Ключевые слова: строматолиты, палеопротерозой, сканирующая электронная микроскопия, 3D-моделирование

Paleoproterozoic stromatolites *Segosia columnaris* and *Sundusia mira* of the Eastern part of the Fennoscandian Shield: microstructure and 3D modeling

A. V. Lyutikov

Institute of Geology FRC «Karelian RC RAS», Petrozavodsk

The purpose of this study is to study the microstructure and 3D modeling of Paleoproterozoic stromatolites *Segosia columnaris* and *Sundusia mira* in the eastern part of the Fennoscandian shield (Karelian craton). The premise of the study is the extensive paleontological material collected by researchers in the 1950s and 1980s. Modern methods, including SEM analysis, 3D modeling, and the results of Raman spectroscopy are used. As a result of studying the microstructure of stromatolites, possible remnants of cyanobacteria involved in the formation of these structures were identified, which potentially indicated the biogenic origin of the studied samples. The results of Raman spectroscopy obtained by other authors also indicate the biogenic nature of the studied samples.

For the first time, images of the spatial shapes of the studied stromatolites were obtained by 3D visualization software, which could be used to refine the classification of stromatolites by morphological features. 3D modeling of stromatolite buildings allowed restoring their original shape.

Keywords: stromatolites, paleoproterozoic, scanning electron microscopy, 3D modeling, carbonaceous matter

Введение

В 1950–1960-х гг. исследователи В. С. Слудкевич, В. А. Соколов, Р. В. Бутин изучали строматолитовые постройки на территории Карельского кратона. Они собрали обширный палеонтологический материал из ятулийских пород Карелии. В. А. Соколов подчеркивал стратиграфическое значение не только водорослевых остатков, но и биогермов ятулия. В этот период также вышли работы с описаниями различных органических остатков ятулийского возраста, результатом которых стал сборник статей, в котором обобщаются проведенные исследования (Остатки..., 1966).

В 1970–1980-х гг. были обнаружены новые местонахождения строматолитовых построек, переописаны ранние находки, описаны новые виды и роды, что позволило начать работу над установлением закономерности распределения строматолитов в разрезах палеопротерозоя (Тимофеев, 1969; Вологдин, 1970; Сацук,

Кононова, 1971; Макарихин, Сацук, 1973; Крылов, 1975; Макарихин, Кононова, 1983 и др.).

Микробиалиты* Карельского кратона являются одними из древнейших проявлений жизни на Земле. Из-за метаморфизма и перекристаллизации пород клеточные остатки встречаются редко. Сами строматолитовые постройки также подвержены изменениям, что усложняет их систематизацию. Строматолиты и другие микробиалиты протерозойских биогенных образований Карельского кратона обладают четкими таксономическими критериями. Строматолиты наиболее распространены и имеют первостепенное значение для корреляции, доминируя среди докембрийских фоссилий. Успех корреляции зависит от единых критериев их классификации.

* Термин используется некоторыми стратиграфами

В данной работе предпринята попытка нового подхода в изучении строматолитов, такого как 3D-моделирование, который, возможно, поспособствует систематизации существующих объектов. На примере строматолитов *Segosia columnaris* Butin и *Sundosia mira* (Butin) (Остатки..., 1966; Макарихин, Кононова, 1983), которые являются одними из древнейших строматолитов на территории Евразии, показан результат проделанной работы.

Существует некая путаница с родовым названием строматолитов *Sundosia*. Р. В. Бутин (Остатки..., 1966) не только описал род *Sundia* как водоросль, но и при описании типового вида *Sundia mirus* (водорослевые колонии) включил в него разные по морфологии строматолиты, один из которых в этом же сборнике статей А. Г. Вологдин описывает как другой морфологический тип. Позже В. В. Макарихин выделил данные строматолиты как отдельные роды: *Sundosia* (столбчатые активноветвящиеся постройки) и *Parallelphyton* (брусковые вытянутые в плане постройки). По причине переописания построек в названии вида *Sundosia mira* (Butin) фамилия автора первого описания приводится в скобках (Макарихин, Кононова, 1983). В данной работе в отношении изучаемого объекта используется название рода *Sundosia*, но некоторые авторы предпочитают использовать *Sundia* (Литвинова, 2018).

Традиционный метод изучения строматолитов базируется на морфологическом описании построек,

стратиграфической привязке образцов, сравнении построек на региональном и межрегиональном уровнях, фотографировании, а также графической реконструкции (Крылов, 1963; Маслов, 1960; Макарихин, Кононова, 1983; Макарихин, Медведев, 2000). Современные методы расширяют и дополняют традиционный подход. Они позволяют получить данные об особенностях морфологии построек на микроструктурном уровне.

Целью исследования является изучение микроструктуры и 3D-моделирование палеопротерозойских строматолитов *Segosia columnaris* и *Sundosia mira* Карелии.

Материалы и методы исследования

Исследования проведены в центре коллективного пользования Института КарНЦ РАН Петрозаводска. Обширный палеонтологический материал был собран исследователями в 1950–1980-х годах. Материалом для настоящего исследования послужили образцы строматолитов из коллекции Р. В. Бутина и В. В. Макарихина, отобранные из отложений онежского горизонта ятулия в районе озер Сегозеро (Центрально-Карельская строматолитовая провинция) и Сундозеро (Южно-Карельская строматолитовая провинция) (рис. 1). Верхний и нижний подгоризонты разделяет толща, состоящая из основных пород. Выходы пород ятулийского надгоризонта соответствуют по возрасту концу гло-

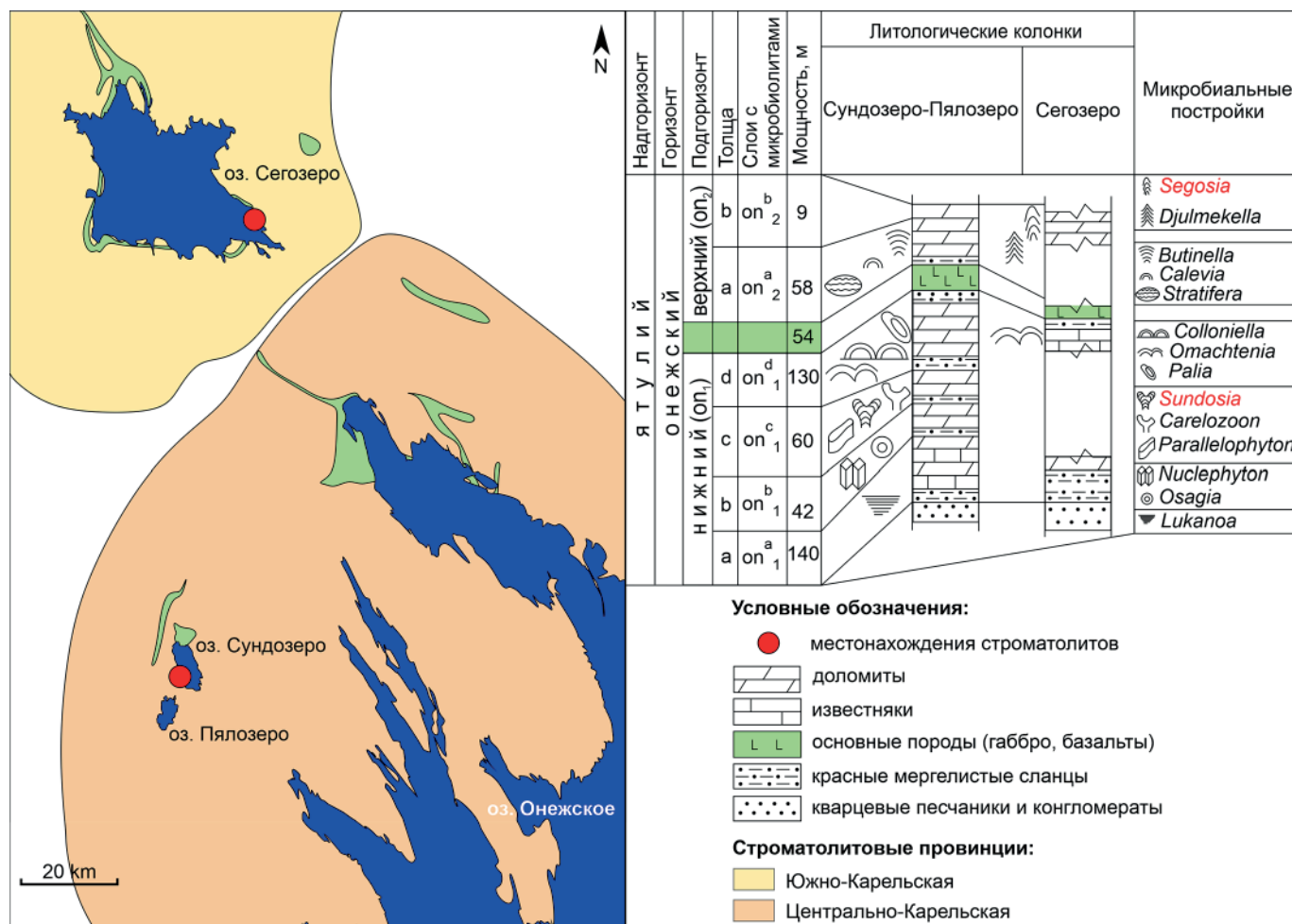


Рис. 1. Карта-схема с местонахождениями изучаемых строматолитов и разрез ятулия

Fig. 1. Schematic map with the locations of the studied stromatolites and the geological section of Jatuli



бального Гуронского оледенения (2.1 млрд лет). Образцы хранятся в музее геологии, а также лаборатории геологии и геодинамики докембрия ИГ КарНЦ РАН.

Для исследования на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) строматолитовых построек были подготовлены аншлифы, а также срезы строматолитовых построек в виде тонких пластинок (толщина 5–7 мм) для проведения 3D-моделирования.

Для детального исследования строматолитов на микроструктурном уровне использовался сканирующий электронный микроскоп VEGA II LSH (Tescan) с энергодисперсионным микроанализатором INCA Energy 350 (Oxford instruments). Изучалась морфология микрослоев, исследовался химический состав вмещающей породы, а также проводился поиск возможно сохранившихся остатков цианобактерий. Образцы представляли собой аншлифы с напыленными бериллием фрагментами строматолитовых построек с *Segosia columnaris* и *Sundusia mira* (рис. 2). Для реконструкции прижизненных форм и морфологических особенностей строматолитовых построек были подготовлены срезы пород в виде тонких пластинок (толщина

5–7 мм) и использована программа 3D-визуализации Blender.

Результаты и обсуждения

Исследование образцов со строматолитами *Segosia columnaris* (Sc) и *Sundusia mira* (Sm) с помощью СЭМ показало присутствие в них микроструктур, представляющих, возможно, остатки строматолитостроителей.

Обнаруженные биогенные структуры не имеют признаков, которые могли бы указать на контаминантный характер этих форм (сдвиг, прожигание при анализе и пр.). Ранее в изучаемых строматолитах подобные образования отмечались Т. В. Литвиновой (Литвинова, 2014).

Рассматриваемые здесь строматолиты *Segosia* и *Sundusia* исследовались при помощи рамановской спектроскопии (Джамансартова, 2022). В результате этого исследования было выявлено углеродистое вещество (УВ), а также установлено, что темные сгустки в рассматриваемых строматолитах представляют собой матрицу из доломита и УВ, что свидетельствует о биогенной

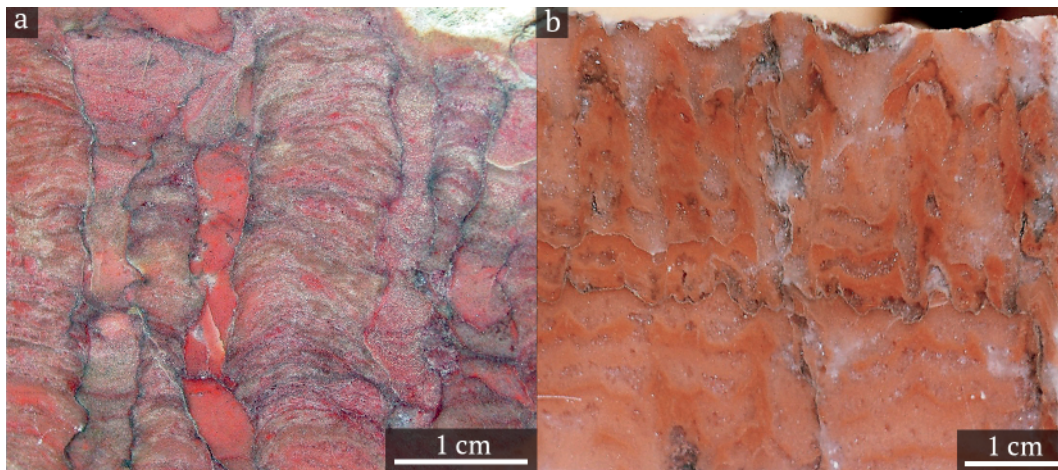


Рис. 2. Фотографии пришлифовок строматолитов: а — *Sundusia mira*, б — *Segosia columnaris*

Fig. 2. Images of stromatolite samples: a — *Sundusia mira*, b — *Segosia columnaris*

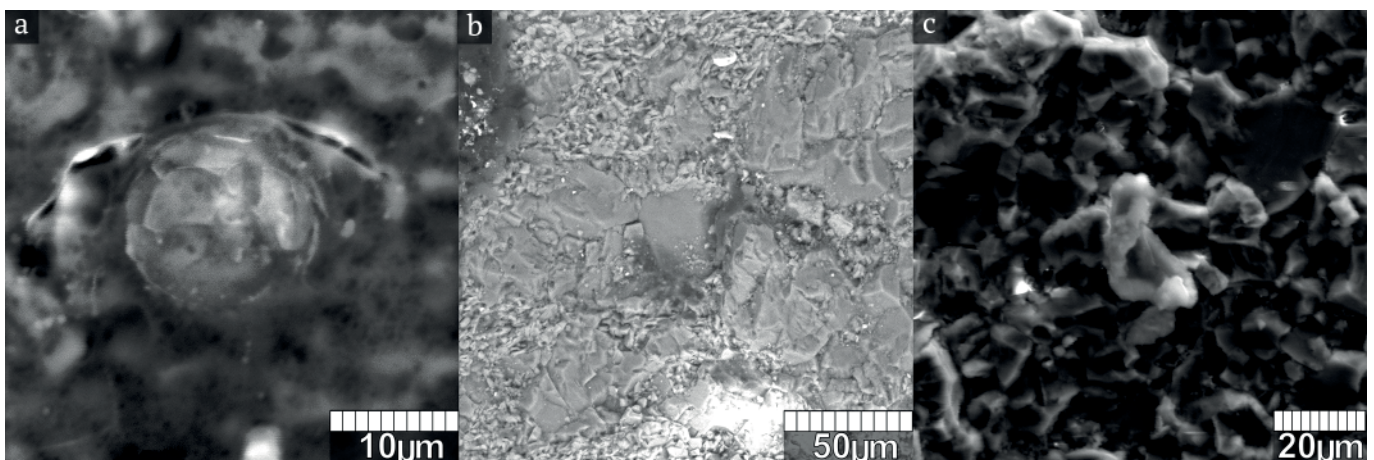


Рис. 3. Микроструктуры в палеопротерозойских строматолитах: а, с — сферические углеродистые структуры в *Segosia columnaris*; б — изогнутая структура в *Sundusia mira* (детекторы обратноотражённых и вторичных электронов)

Fig. 3. Microstructures in Paleoproterozoic stromatolites: а, с — spherical carbonaceous structures in *Segosia columnaris*; б — curved carbonaceous structure in *Sundusia mira* (scanning electron microscope, detectors of back-scattered and secondary electrons)

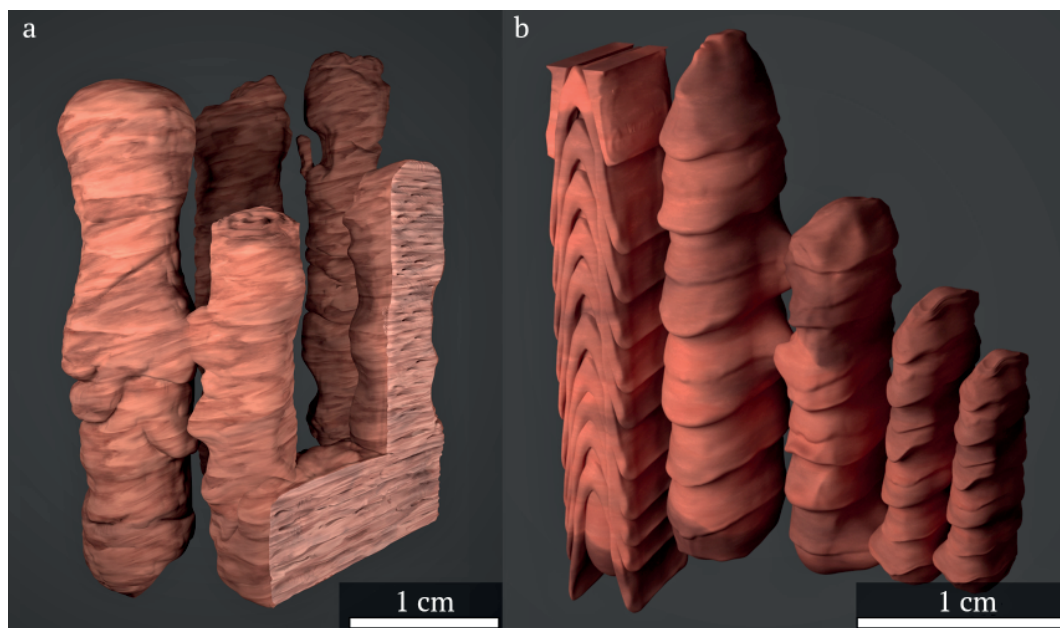


Рис. 4. 3D-модели палеопротерозойских строматолитов со срезом, созданные с помощью программы Blender:
a — *Sundosia mira*, b — *Segosia columnaris*

Fig. 4. 3D models of Paleoproterozoic stromatolites with a section, created using the Blender software:
a — *Sundosia mira*, b — *Segosia columnaris*

природе фоссилизированных остатков микроорганизмов, существовавших внутри строматолитовой постройки (Medvedev et al., 2016; Джамансартова, 2022).

Воссоздание формы столбиков строматолитов и их взаимного расположения в породе проводилось на основе метода «графического препарирования» (Крылов, 1963, Макарихин, Медведев, 2000) и метода 3D-моделирования. Образец разрезался алмазным диском на параллельные пластины толщиной 5–7 мм. Толщина пластин зависит от диаметра строматолитового столбика, сложности постройки, а также хрупкости породы. Затем контуры строматолитовой колонки с поверхностей распилов фотографировались. Фотографии обрабатывались и накладывались одна на другую в соответствующем порядке. Так восстанавливалась форма столбика внутри породы и строматолитовые столбики графически освобождались от вмещающей породы. При 3D-моделировании строматолитовых построек ввиду отсутствия некоторых деталей было распилено и отснято несколько образцов каждого вида строматолитов. В результате получилась обобщенная объемная модель, которая дает возможность выявить сходство и различие строматолитовых построек с гораздо большей точностью, чем при сравнении отдельных пришлифовок (рис. 4).

Проведенное трехмерное моделирование позволяет получить изображения пространственных форм исследуемых строматолитов и различать мельчайшие детали и особенности строения строматолитовых построек, которые вносят соответствующие дополнения при описании видов.

Полученные результаты могут быть использованы для уточнения существующей, но пока не утвержденной классификации строматолитов по морфологическим особенностям. Компьютерное моделирование позволяет проще и нагляднее воспринимать различия в морфологии строматолитов, передать более тонкие детали строения, которые не удастся обнару-

жить визуально при изучении строматолитов, и может способствовать более точному их определению и расширению возможности систематизации.

Заключение

В представленном исследовании были изучены два морфотипа палеопротерозойских строматолитов из ятулийских отложений в восточной части Фенноскандинавского щита — *Segosia columnaris* и *Sundosia mira*. С помощью СЭМ была изучена микроструктура рассматриваемых строматолитов, а также обнаружены включения, возможно, органического вещества. С помощью метода 3D-моделирования впервые были созданы пространственные прижизненные формы рассматриваемых строматолитовых построек. Полученные результаты послужат уточнению классификации и пониманию морфологии палеопротерозойских строматолитов и природы их образования.

Автор выражает благодарность научному руководителю к. г.-м. н. П. В. Медведеву (ИГ КарНЦ РАН, Петрозаводск) за консультации и рекомендации при написании работы, а также анонимным рецензентам за конструктивные замечания по содержанию статьи.

Работа выполнена в рамках государственного бюджетного финансирования темы № 215 НИР Института геологии КарНЦ РАН.

Литература / Reference

- Вологдин А. Г. Остатки организмов из шунгитов докембрия Карелии // ДАН СССР. 1970. Т.193. № 5. С. 1163–1166.
Vologdin A. G. Remains of organisms from shungites of Precambrian Karelia, Doklady Earth Sciences, 1970, V. 193, No. 5, pp. 1163–1166. (in Russian)
Джамансартова О. М. Углеродистое вещество палеопротерозойских мини-строматолитов Карелии // Литология и полезные ископаемые. 2022. Т. 57. № 3. С. 304–312. DOI:10.31857/S0024497X2203003X



- Dzhamansartova O. M. Carbonaceous matter of Paleoproterozoic Ministromatolites in Karelia. Lithology and Mineral Resources, 2022, V. 57, No. 3, pp. 264–271. DOI: 10.1134/S0024490222030038. (in Russian)
- Крылов И. Н. Столбчатые ветвящиеся строматолиты рифейских отложений Южного Урала и их значение для стратиграфии верхнего докембрия // Труды ГИН АН СССР. 1963. № 69. 175 с.
- Krylov I. N. Columnar branching stromatolites of the Riphean deposits of the Southern Urals and their significance for the stratigraphy of the Upper Precambrian. Proceedings of GIN of USSR AS, 1963, No. 69, 175 p. (in Russian)
- Крылов И. Н. Строматолиты рифея и фанерозоя СССР // Труды ГИН АН СССР. 1975. № 274. 243 с.
- Krylov I. N. Stromatolites of the Riphean and Phanerozoic of the USSR. Proceedings of GIN of USSR AS, 1975, No. 274, 243 p. (in Russian)
- Литвинова Т. В. Взаимодействие биотических и абиотических событий в процессе формирования строматолитовых рифов // Развитие жизни в процессе абиотических изменений на земле: Материалы III Всерос. науч.-практ. конф. Иркутск, 2014. Т. 3. С. 154–160.
- Litvinova T. V. Interaction of biotic and abiotic events during the formation of stromatolite reefs. The development of life in process of abiotic changes on the Earth: proceedings of the 3rd All-Russian scientific and practical conference. Irkutsk, 2014, V. 3, pp. 154–160. (in Russian)
- Литвинова Т. В. К вопросу о роли микроорганизмов в формировании структурно-текстурных особенностей строматолитов // Lethaea rossica. 2018. Т. 16. С. 1–11.
- Litvinova T. V. Possible role of microorganisms in the formation of structural and textural features of stromatolites. Lethaea rossica, 2018, V. 16, pp. 1–11. (in Russian)
- Макарихин В. В., Кононова Г. М. Фитолиты нижнего протерозоя Карелии. Л.: Наука, 1983. 180 с.
- Makarihin V. V., Kononova G. M. Lower Proterozoic phytolites of Karelia. Leningrad: Nauka, 1983, 180 p. (in Russian)
- Макарихин В. В., Медведев П. В. Строматолиты. Методы исследования // Научные on-line-проекты Института геологии КарНЦ РАН, 2000. URL: http://old.igkrc.ru/rus/html_files/projects/str/str.htm (дата обращения: 26.05.2023).
- Makarihin V. V., Medvedev P. V. Stromatolites. Research methods // Scientific on-line projects of the Institute of Geology KarRC RAS, 2000. http://old.igkrc.ru/rus/html_files/projects/str/str.htm (accessed: 26.05.2023). (in Russian)
- Макарихин В. В., Сацук Ю. И. Органические образования среднепротерозойских пород Карелии как палеогеографический критерий // Литология и осадочная геология докембрия: Тезисы докладов X Всесоюзного литологического совещания. М.: 1973. С. 296–298.
- Makarihin V. V., Satsuk Yu. I. Organic formations of the Middle Proterozoic rocks of Karelia as a paleogeographic criterion. Lithology and sedimentary geology of the Precambrian. Abstracts of the X All-Union Lithological Meeting. Moscow, 1973, pp. 296–298. (in Russian)
- Маслов В. П. Строматолиты (их генезис, метод изучения, связь с фациями и геологическое значение на примере ордовика Сибирской платформы) // Труды ГИН АН СССР. 1960. № 41. 233 с.
- Maslov V. P. Stromatolites (their genesis, method of study, connection with facies and geological significance on the example of the Ordovician of the Siberian platform). Proceedings of GIN of USSR AS, 1960, No 41, 233 p. (in Russian)
- Сацук Ю. И., Кононова Г. М. Верхний водорослевый горизонт ятулия Онежской мульды // Тез. докл. геолог. межобл. конф. по проблеме «Геология и полезные ископаемые Карелии». Петрозаводск, 1971. С. 32–37.
- Satsuk Yu. I., Kononova G. M. The upper algal horizon of the Yatulia of the Onega mulda. Abstracts of the geological interregional conference on the problem of «Geology and minerals of Karelia». Petrozavodsk, 1971, pp. 32–37. (in Russian)
- Тимофеев Б. В. Сфероморфиды протерозоя. Л.: Наука, 1969. 146 с.
- Timofeev B. V. Spheromorphides of the Proterozoic, Leningrad: Nauka, 1969, 146 p. (in Russian)
- Остатки организмов и проблематика протерозойских образований Карелии. Петрозаводск: Карельское книж. изд-во, 1966. 114 с.
- Remains of organisms and problems of Proterozoic formations of Karelia, Petrozavodsk: Karelian Publishing House, 1966, 114 p. (in Russian)
- Medvedev P. V., Chazhengina S. Yu., Svetov S. A. Application of Raman Spectroscopy and High-Precision Geochemistry for Study of Stromatolites. Switzerland: Springer, 2016, pp. 329–341.

Поступила в редакцию / Received 29.02.2024

Влияние минерализатора и продолжительности синтеза на сорбционные свойства ситинакита и иванюкита

И. А. Перовский^{1,2}, Т. Л. Паниковровский², Д. А. Шушков¹

¹ Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

² Центр наноматериаловедения КНЦ РАН, Апатиты
igor-perovskij@yandex.ru

На основе отходов обогащения кварц-лейкоксового концентрата (Ярегское месторождение, Республика Коми) автоклавным способом синтезированы титаносиликаты со структурой ситинакита и иванюкита. Установлено, что при использовании смеси минерализатора KOH и NaOH в концентрации 0.15 и 1 моль/л соответственно формируется K-Na-ситинакит. При концентрации 0.45 моль/л для KOH и 0.7 моль/л для NaOH кристаллизуется иванюкит. Полученные титаносиликаты характеризуются высокой сорбционной активностью в отношении катионов Sr^{2+} и Cs^{+} . Сорбционная емкость K-Na-ситинакита и иванюкита по Sr составила 95–110 и 102–114 мг/г соответственно. Сорбционная емкость по Cs^{+} для K-Na-ситинакита составляет 240 мг/г, для иванюкита значительно выше – 370–380 мг/г. Показано, что различия в сорбционной емкости K-Na-ситинакита и иванюкита обусловлены особенностями кристаллической структуры.

Ключевые слова: титаносиликаты, ситинакит, иванюкит, сорбция, Cs, Sr

Effect of mineralizer and synthesis duration on sorption properties of sitinakite and ivanyukite

I. A. Perovskii^{1,2}, T. L. Panikorovskii², D. A. Shushkov¹

¹Institute of Geology Komi SC UB RAS, Syktyvkar

²Nanomaterial Research Center of the Kola SC, Apatity

Titanosilicates with the structure of sitinakite and ivanyukite were synthesized with the use of enrichment wastes of quartz-leucoxene concentrate (Yarega deposit, Komi Republic) by autoclave method. It was found that using a mixture of mineralizer KOH and NaOH at a concentration of 0.15 and 1 mol/L, K-Na sitinakite was formed. Increasing the concentration of KOH to 0.45 mol/L and decreasing NaOH to 0.7 mol/L led to crystallization of ivanyukite. The obtained titanosilicates are characterized by high sorption activity towards Sr^{2+} and Cs^{+} cations. Sorption capacity of K-Na sitinakite and ivanyukite for Sr^{2+} was 95–110 and 102–114 mg/g, respectively. The Cs^{+} sorption capacity for K-Na sitinakite is 240 mg/g, the sorption capacity for ivanyukite is much higher – 370–380 mg/g. It was shown that the differences in the sorption capacity of K-Na sitinakite and ivanyukite are caused by the features of the crystal structure.

Keywords: titanosilicates, sitinakite, ivanyukite, sorption, Cs, Sr

Введение

В последние годы активно развиваются технологии комплексной переработки минерального сырья, которые позволяют увеличивать глубину переработки и минимизируют негативное воздействие на окружающую среду. Такие подходы включают повторное вовлечение химических реагентов в производственный цикл, а также предусматривают переработку полученных отходов в новые материалы, создавая, таким образом, безотходное производство.

Создание безотходных технологий переработки актуально для титановой отрасли России, в частности для крупнейшего Ярегского месторождения титана, расположенного в Республике Коми. Основным товарным продуктом Ярегского титана является кварц-лейкоксовый концентрат с содержанием 45–50 % TiO_2 и 40–45 % SiO_2 (Игнатьев, Бурцев, 1997). Предлагаемые на сегодняшний день технологии переработки кварц-лейкоксовых концентратов, направленных на получение концентратов с высоким содержа-

нием титана (Сысолятин, 1969; Конык, 1985; Zabolotskaya, 2011; Anisonyan, 2011; Nikolaev, 2017; Zanaevskiy, 2022), а также попутного синтеза ценных товарных продуктов — волластонита, аносовита, карбосилицида титана, керамических композитов — имеют свои технологические сложности (Grass, 2009; Istomin, 2015; Sadykhov, 2016; Istomin, 2022). Недостатками предложенных способов являются высокие производственные затраты, связанные с многостадийностью процессов, энергоемкостью, утилизацией больших объемов твердых отходов и сточных вод. Это приводит к высокой себестоимости получаемых продуктов и делает концентрат неконкурентоспособным на рынке титанового сырья. Повышение качества продукции при снижении себестоимости переработки стимулирует интерес к созданию новых технологий, среди которых особое место уделяется использованию фторидных методов переработки минерального сырья (Карелин, 2004; Андреев, 2007; Demyanova, 2011; Крысенко, 2015; Smorokov, 2022).

Для цитирования: Перовский И. А., Паниковровский Т. Л., Шушков Д. А. Влияние минерализатора и продолжительности синтеза на сорбционные свойства ситинакита и иванюкита // Вестник геонаук. 2024. 3(351). С. 20–29. DOI: 10.19110/geov.2024.3.3

For citation: Perovskii I. A., Panikorovskii T. L., Shushkov D. A. Effect of mineralizer and synthesis duration on sorption properties of sitinakite and ivanyukite. Vestnik of Geosciences, 2024, 3(351), pp. 20–29, doi: 10.19110/geov.2024.3.3



Реализованный на базе Института геологии процесс фтораммонийного обогащения кварц-лейкоксеновых концентратов позволяет получить титановый концентрат, содержащий более 80 % TiO_2 и менее 2 % SiO_2 , (Perovskiy, Burtsev, 2022). При этом температура процесса не превышает 300 °C, а время обескремнивания составляет менее 2-х часов. Полученные концентраты содержат титан в рутиле и могут быть без ограничений направлены для переработки в металлический титан и пигментный диоксид титана. Фтораммонийный подход обогащения позволяет не только получать титановый концентрат, но и повторно вовлечь реагент (NH_4HF_2) в технологический цикл, а также использовать отходы обогащения для синтеза востребованных материалов — синтетических титаносиликатов. Из отходов обогащения с помощью гидротермального синтеза нами был получен титаносиликат со структурой ситинакита, имеющий также коммерческое название CST (IONSIV IE-911, выпускаемый компанией UOP) и проявляющий высокую селективность при извлечении радиоактивных изотопов ^{90}Sr и ^{137}Cs (Perovskiy, 2018). Синтезированный ситинакит характеризовался высокой сорбционной емкостью по Sr^{2+} , однако в сравнении с синтетическим аналогом, полученным другими исследователями, имел более низкую сорбционную емкость по Cs^+ (Perovskiy, 2021). Предположительно, снижение сорбционных свойств было вызвано отсутствием в структуре синтезированного ситинакита катионов калия. Поэтому целью данного исследования было установить влияние минерализатора (смеси NaOH – KOH) на структурный тип синтезируемого титаносиликата, а также выявить влияние продолжительности синтеза на кристалличность и сорбционные свойства получаемых титаносиликатов.

Материалы и методы

Синтез титаносиликатов

В основе получения титаносиликатов лежит гидротермальный синтез. Для достижения стабильного результата синтеза титаносиликатов в соответствии с предложенной методикой (Perovskiy, Shushkov, 2023) проводилась наработка гидратированного осадка заданного состава из оборотных растворов фтораммонийного обогащения кварц-лейкоксеновых концентратов. Гидратированный осадок представляет собой смесь комплексных частиц $\text{SiO}_4\text{--TiO}_n$ с содержанием SiO_2 — 46 %, TiO_2 — 49 %. Высушенный осадок массой 0.5 г смешивался с 37 мл раствора минерализатора, в качестве которого использовалась смесь щелочей NaOH и KOH . Для синтеза титаносиликата со структурой ситинакита концентрация NaOH составляет 1 моль/л, концентрация KOH — 0.15 моль/л. Для синтеза титаносиликата со структурой иванюкита концентрацию

NaOH снижали до 0.7 моль/л, а концентрацию KOH увеличивали до 0.45 моль/л. Гомогенизацию суспензий проводили в течение 20 мин. на магнитной мешалке со скоростью перемешивания 400 об/мин. Мольное соотношение основных компонентов $\text{Na}_2\text{O}:\text{KOH}:\text{TiO}_2:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}$ в полученных системах представлено в таблице 1. Полученные суспензии переносили в автоклав с тефлоновым вкладышем объемом 45 мл, степень заполнения которого составляла 80 %. Гидротермальный синтез проводился при температуре 250 °C в течение 12 и 24 ч. Продолжительность синтеза варьировали для изучения влияния кристалличности материала на его сорбционные свойства. По завершении процесса синтеза автоклавы охлаждали до комнатной температуры на воздухе. Полученные продукты синтеза отмывали от избытка щелочи деионизированной водой, контролируя pH промывной воды. Отмывку считали завершенной, когда pH воды не превышал 7. Образцам титаносиликата со структурой ситинакита присвоены номера S-12 и S-24, для иванюкита — I-12 и I-24 (цифра обозначает продолжительность синтеза).

Для изучения сорбционных свойств синтезированных титаносиликатов проведена серия экспериментов по сорбции катионов Sr^{2+} и Cs^+ из растворов нитратов с концентрацией 2 г/л на катион. Соотношение твердого сорбента к жидкой фазе для всех экспериментов составляло 1 : 250 (0.03 г материала : 7.5 мл раствора). Сорбция катионов проведена в области pH от 1.4 до 5.3 в статическом режиме с периодическим встряхиванием и температурой 23 ± 2 °C в течение 24 ч. Доведение растворов до нужного значения pH проводилось с помощью HNO_3 . По окончании сорбции материал отделяли от раствора с помощью центрифугирования при скорости 3000 об/мин в течение 5 мин и отбирали аликвоту раствора.

Расчет сорбционной емкости (COE, мг/г) титаносиликатов проводили по следующей формуле:

$$COE = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m},$$

где C_0 и C_e — начальная и равновесная концентрации ионов в растворе, мг/л; V — объем раствора, л; m — масса сорбента, г.

Методы исследования

Для синтеза титаносиликатов и сорбционных экспериментов были использованы реактивы производства ООО «Реахим», квалификации «х. ч.»: KOH , NaOH , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, CsNO_3 . Экспериментальная работа проведена на деионизированной воде с удельным сопротивлением 10 МΩ · см. Химический состав исходного гидратированного осадка определяли с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра Clever A-17 (Элеран, Россия). Фазовый состав продуктов синтеза диагно-

Таблица 1. Мольное отношение компонентов для синтеза титаносиликатов

Table 1. Molar ratio of components for synthesis of titnaosilicates

Образец Sample	Мольное отношение компонентов Molar ratio of components					
	TiO_2	SiO_2	Na_2O	K_2O	F_2O_3	H_2O
S-12 and S-24	1.0	1.2	6.07	0.95	0.07	700
I-12 and I-24	1.0	1.2	4.03	2.97	0.07	700

стирован с помощью порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре DX2700BH, Наоуан (излучение CuK_α , 40кВ, 30 мА, в диапазоне от 2 до 60°). Оценка размера области когерентного рассеяния (ОКР) в полученных образцах осуществлена по ширине дифракционных линий на половине высоты с использованием формулы Селякова – Шеррера. Спектры комбинационного рассеяния получены на спектрометре с внешним источником возбуждения LabRAM HR Visible (Horiba, Jobin Yvon, мощность He-Ne-лазера 2 мВт, $\lambda = 632.8$ нм). Спектры записывали при комнатной температуре, количество измерений на одном участке спектрального диапазона равно 3. Удельную площадь поверхности материала определяли методом низкотемпературной физической сорбции азота с помощью анализатора площади поверхности и размера пор NOVA 1200e, Quantachrome при температуре 196 °С с предварительной дегазацией при 110 °С в вакууме в течение 2 ч. Зета-потенциал и pH изоэлектрической точки измеряли на приборе Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd). Измерения проведены на суспензиях, подготовленных диспергированием образца массой 0.3 г в деионизированной воде объемом 25 мл. Доведение pH суспензии до нужного значения осуществляли с помощью HNO_3 . После добавления кислоты суспензия размешивалась на магнитной мешалке до стабилизации pH, далее процесс перемешивания прекращали на 1 минуту. После оседания крупных частиц для измерения зета-потенциала отбирали аликвоту суспензии объемом 750 мкл.

Элементный состав растворов до и после сорбции определен с помощью масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой Agilent 7700. Контроль pH растворов осуществлялся с применением анализатора жидкости «ЭКСПЕРТ-001», между измерениями электрод калибровался по дистиллированной воде и буферу с pH = 4.01. Химический состав титаносиликатов до и после сорбции анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 LMN с энергодисперсионной приставкой X-Max, Oxford Instruments при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Результаты и обсуждение

На рис. 1, а и 2, а представлены дифрактограммы продуктов синтеза, полученных при разных соотношениях NaOH и KOH. При добавлении 0.15 моль/л KOH происходит формирование титаносиликата со структурой ситинакита. Повышение концентрации KOH в составе минерализатора до 0.45 моль/л приводит к кристаллизации титаносиликата со структурой иванюкита. Ситинакит идентифицирован по серии рефлексов с межплоскостными расстояниями d/n (Å): 7.84, 6.02, 3.34, 3.23, 2.78, 1.94, 1.89, 1.63, 1.59, 1.57 (PDF Card No. 00-050-1689). Иванюкит диагностирован по серии рефлексов с межплоскостными расстояниями d/n (Å): 7.8, 5.5, 4.49, 3.9, 3.18, 2.74, 2.6, 2.46, 2.38, 1.95, 1.89, 1.83, 1.74 (PDF Card 00-052-1204). При увеличении продолжительности синтеза с 12 до 24 ч происходит повышение кристалличности синтезируемых титаносиликатов, что выражается в увеличении интенсивности основных рефлексов на дифрактограммах и размера кристаллитов, рассчитанных по формуле Селякова – Шеррера (табл. 2). Кроме того, в образцах S-24 и I-24 выявлена примесь титаносиликата со структурой виноградовита. В образце ситинакита S-24 рефлексы виноградовита выражены интенсивнее, что связано с докристаллизацией аморфной компоненты, диагностируемой в образце S-12 методом КР-спектроскопии.

Как видно на рис. 1, а и 2, а, дифрактограммы слабокристаллических образцов довольно схожи, и диагностика структурного типа титаносиликата в них затруднена из-за совпадения положения основных рефлексов и слабой интенсивности некоторых характерных. В частности, рефлексы с межплоскостным расстоянием 3.34 и 3.23, характерные для ситинакита, полученного в 1 моль/л NaOH (образец № S-Na), при введении 0.15 моль/л KOH сливаются в один и не разделяются даже при увеличении времени синтеза (рис. 1, а). Такое изменение дифракционной картины может являться следствием встраивания катиона K^+ в решетку ситинакита.

Для достоверной идентификации титаносиликатов проведены спектроскопические исследования.

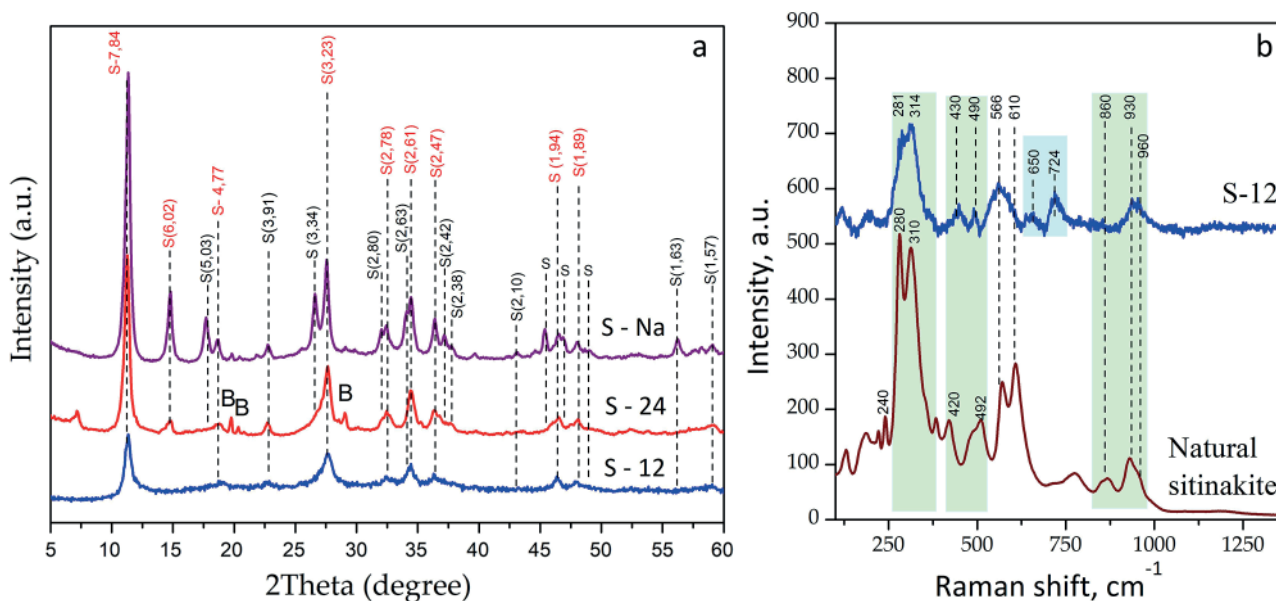


Рис. 1. Дифракционные картины (а) и КР-спектры (б) ситинакита (В – виноградовит; S – ситинакит)

Fig. 1. XRD patterns (a) and Raman spectra (b) of titanasilicate with sitinakite structure (B – vinogradovite, S – sitinakite)

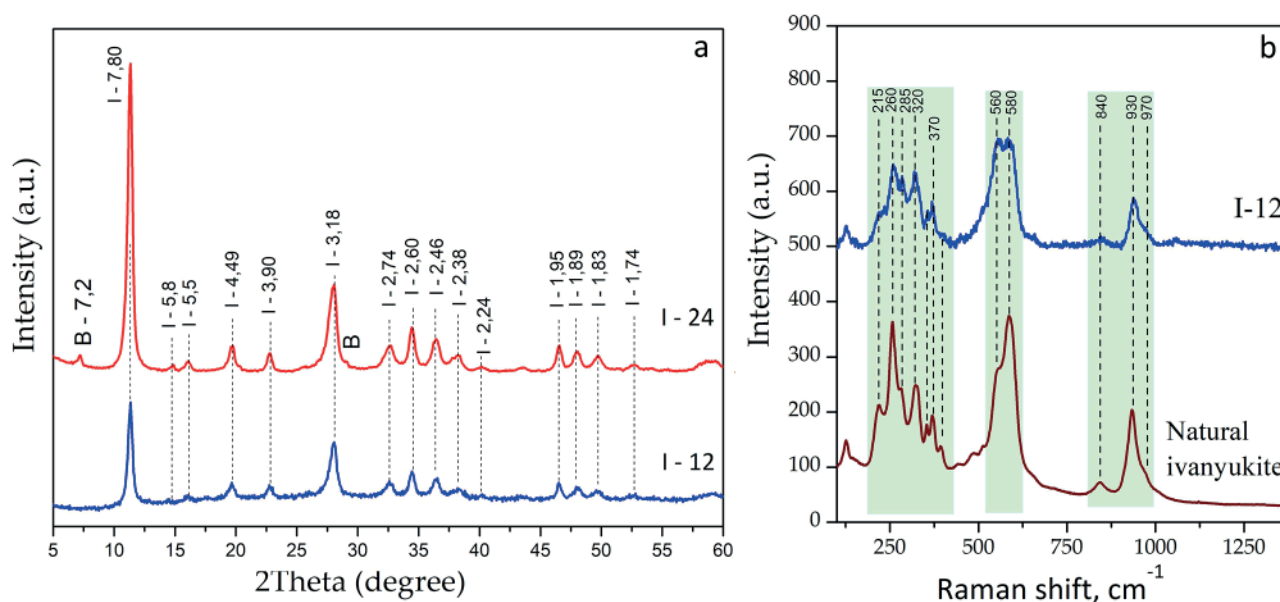


Рис. 2. Дифракционные картины (а) и КР-спектры (б) иванюкита (В — виноградовит; I — иванюкит)

Fig. 2. XRD patterns (a) and Raman spectra (b) of titanasilicate with sitinakite structure (B –vinogradovite, I – ivanyukite)

На рис. 1, б и 2, б представлены рамановские спектры слабокристаллических образцов титаносиликатов. Идентификация полос поглощения проведена по аналогии со структурно-родственными титаносиликатами (Kostov-Kytin, 2005; Ferdov, 2008; Celestian, 2013; Pakhomovsky, 2018; Yakovenchuk, 2019; Samburov, 2022).

На КР-спектрах титаносиликатов можно выделить следующие характеристические полосы:

1) интенсивные колебательные полосы при 930–970 cm^{-1} , которые отнесены к асимметричным валентным колебаниям тетраэдров SiO_4 , а полосы при 840–870 cm^{-1} — к симметричным модам колебаний с участием тех же связей;

2) полосы в области 560 — 610 cm^{-1} , которые соответствуют асимметричным деформационным колебаниям связей Si-O или перекрывающимся валентными колебаниям и связей Ti-O;

3) полосы в диапазоне 440–510 cm^{-1} , которые относятся к валентным колебаниям связей Ti-O в TiO_6 -октаэдрах;

4) полосы в диапазоне 350–400 cm^{-1} , которые отнесены к симметричным деформационным колебаниям связей Si-O;

5) интенсивные полосы в области 200 и 340 cm^{-1} , которые соответствуют деформационным колебаниям связей Ti-O-Si и Ti-O-Ti (Ignatyev, 2007);

6) полосы в диапазоне до 200 cm^{-1} , которые относятся к трансляционным колебаниям решетки.

При общем сходстве характеристических полос синтезированные титаносиликаты хорошо различаются. Для ситинакита характерно наличие двух интенсивных полос с максимумами 280 и 308 cm^{-1} , 560, 610 cm^{-1} , а также полос 420, 490 cm^{-1} связей Ti-O в TiO_6 -октаэдрах. Иванюкит характеризуется наличием интенсивных полос отражения при 215, 260, 285, 320, 370, 560, 580 cm^{-1} . Нужно также отметить, что для синтетического ситинакита наблюдается слияние полос 565 и 610 cm^{-1} в единую широкую полосу с максимумом при 570 cm^{-1} . Такое уширение может объясняться наличием в синтезируемом материале аморфной компоненты, которая не выявляется методом рентгенофазового анализа. При этом на КР-спектрах аморфная фаза характеризуется полосой 650 cm^{-1} , соответствующей деформационным колебаниям связей Si-O и Si-OH, и полосой 724 cm^{-1} , обусловленной наличием октаэдров TiO_6 в диоксиде титана и/или титанате натрия (Perovskiy, 2023).

Как было указано выше, в некоторых продуктах синтеза кроме основной фазы ситинакита и иванюкита присутствует примесь виноградовита и рентгено-аморфной фазы. Они могут вносить вклад в текстурные и сорбционные характеристики синтезированных образцов.

В табл. 2 представлены текстурные характеристики синтезированных порошков. Видно, что увеличение кристалличности продуктов синтеза приводит к

Таблица 2. Текстурные характеристики титаносиликатов

Table 2. Textural characteristics of titanosilicates

Образец Sample	Размер кристаллитов, нм Crystallite size, nm	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$ Specific surface area (BET), $\text{м}^2/\text{г}$	Объем пор (BGH), $\text{см}^3/\text{г}$ Pore volume (BGH), $\text{см}^3/\text{г}$	Объем микропор, $\text{м}^3/\text{г}$ Micropore volume, $\text{м}^3/\text{г}$
S-12	12	91.3	0.394	0.026
S-24	17	76.1	0.296	0.020
I-12	17	91.7	0.119	0.026
I-24	19	66.8	0.077	0.019

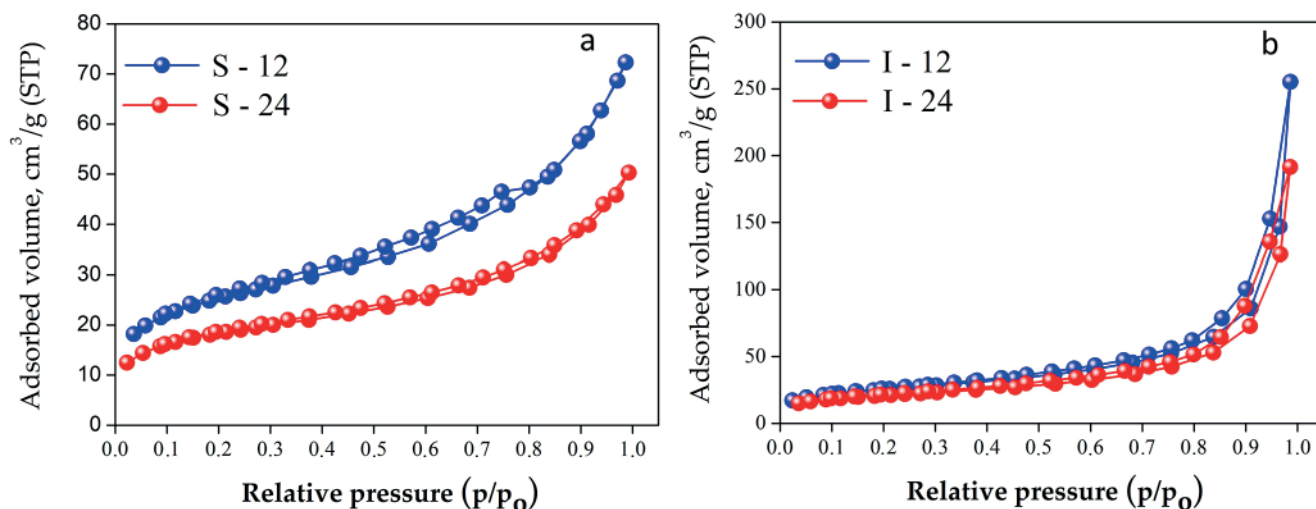


Рис. 3. Изотермы сорбции азота для образцов иванюкита (а) и ситинакита (b)

Fig. 3. Nitrogen sorption isotherms for ivanyukite (a) and sitinakite (b)

снижению удельной поверхности. Обращает на себя внимание форма изотерм, представленная на рис. 3. Все изотермы можно отнести к типу IVa, при этом формы петель гистерезиса различаются (Thommes, 2015). В образцах ситинакита S-12, S-24 форма петли гистерезиса близка к типу H3 (рис. 3, b), что свидетельствует о наличии щелевидных капилляров, образованных параллельными пластинами (частицами порошка). Этим можно объяснить высокие значения общего объема пор в ситинаките. В образцах I-12, I-24 форма петель гистерезиса соответствует типу H4 (рис. 3, a).

Эффективность и механизм сорбционных процессов на титаносиликатах могут быть объяснены с точки зрения электрокинетических свойств дисперсной фазы. Как показано ранее (Perovskiy, 2021), синтетический ситинакит, полученный в чистой системе NaOH, является слабокислотным сорбентом, который может эффективно извлекать катионы из щелочных и слабокислых растворов. Для уточнения электрокинетических свойств образцов были получены зависимости их дзета-потенциала от pH растворов, которые представлены на рис. 4.

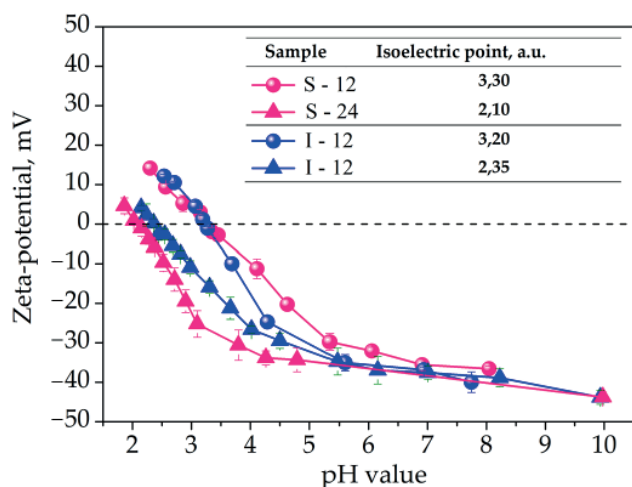


Рис. 4. Зависимость дзета-потенциала синтезированных титаносиликатов от pH

Fig. 4. Dependence of the zeta-potential (ξ) of titanosilicates on solution pH

Установлено, что при повышении кристалличности материала произошло смещение изоэлектрической точки в кислую область с pH от 3.3 до 2.1 для образца ситинакита и от 3.2 до 2.4 для иванюкита. Подобное смещение может объясняться ростом числа протонов (H^+), связанных с группой Ti-O-H в структуре, механизм участия которой рассмотрен в работах (Clearfield, 2000; Perovskiy, 2021). Смещение изоэлектрической точки позволяет предположить, что титаносиликаты, синтезированные в течение 24 ч, будут эффективнее извлекать катионы в кислой среде, а также способствовать повышению сорбционной емкости всего материала.

На основании полученных данных дзета-потенциала подготовлена серия растворов, содержащих катионы Sr^{2+} и Cs^+ со следующими значениями pH: 5.1, 2.8, 2.5, 1.4 для Sr; 5.3, 2.9, 2.4, 1.5 для Cs. Рассчитанные значения сорбционной емкости синтезированных титаносиликатов представлены на рис. 5, 6. Нужно отметить, что сорбционные свойства продуктов синтеза, полученных в течение 24 ч, исследованы на смешанном материале без отделения примеси виноградовита.

Установлено, что при pH = 1.4 сорбционная емкость всех образцов титаносиликатов по Sr^{2+} составляет 0 мг/г (рис. 5). С изменением pH до 2.4 сорбционная емкость титаносиликатов возрастает, достигая значений 66–88 мг/г для иванюкита и 74–88 мг/г для ситинакита. Максимальные значения сорбционной емкости образцов титаносиликатов выявлены при pH = 5.1. В образцах ситинакита наблюдается следующая тенденция: материал, синтезированный в течение 24 ч, имеет меньшую COE по сравнению с материалом, синтезированным в течение 12 ч. Максимальная COE образца S-12 составляет 102 мг/г, образца S-24 — 95 мг/г. Вероятно, это происходит из-за более высокого содержания примесной фазы виноградовита в образце S-24. В образцах иванюкита видна противоположная тенденция — более кристаллические образцы имеют более высокую COE по сравнению с менее кристаллическими.

Интересный факт установлен для сорбции Cs^+ на синтезированных титаносиликатах. Несмотря на положительные значения дзета-потенциала в области повышенной кислотности (pH = 1.5), сорбционная ем-

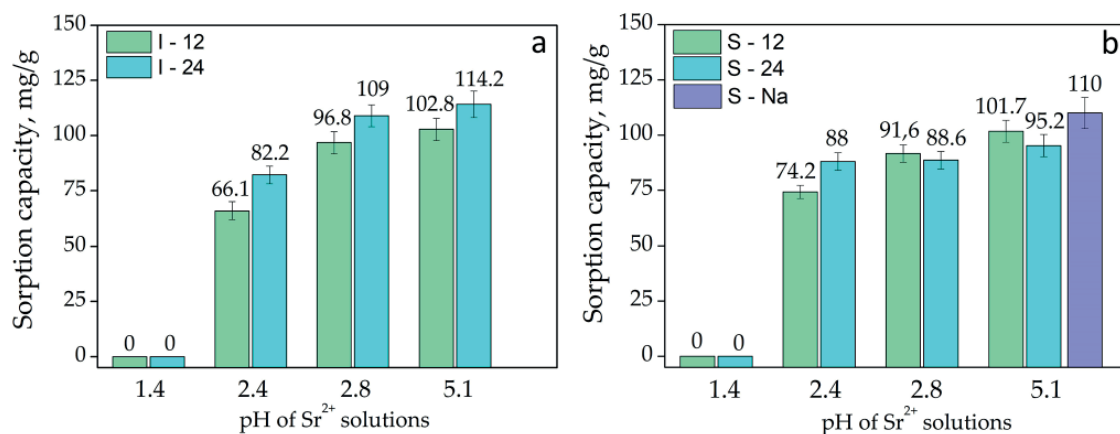


Рис. 5. Сорбционная емкость иванюкита (а) и ситинакита (b) по Sr в зависимости от кислотности исходного раствора

Fig. 5. Sorption capacity of ivanyukite (a) and sitinakite (b) for Sr depending on the acidity of the initial solution

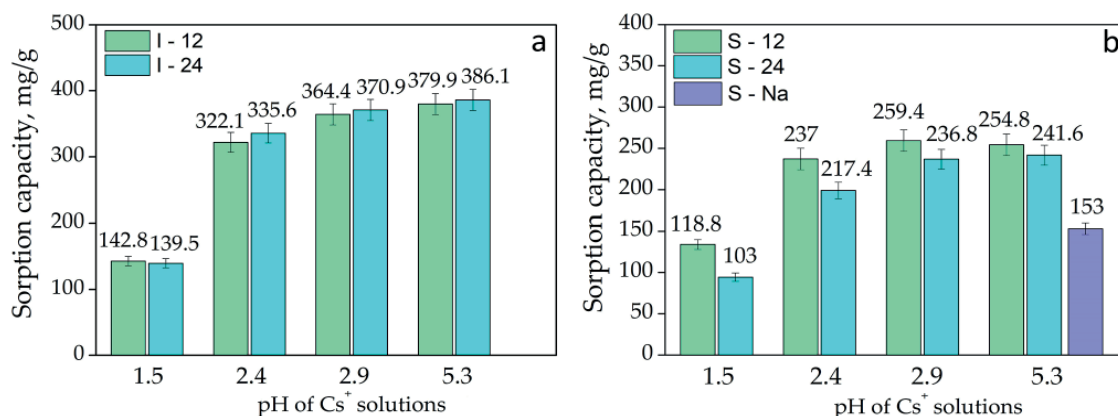


Рис. 6. Сорбционная емкость иванюкита (а) и ситинакита (b) по Cs в зависимости от кислотности исходного раствора

Fig. 6. Sorption capacity of ivanyukite (a) and sitinakite (b) for Cs depending on the acidity of the initial solution

кость не равна 0 мг/г, как при сорбции Sr, а составляет примерно 1/3 от максимального значения: 139–142 мг/г для иванюкита и 103–118 мг/г для ситинакита. При этом pH растворов после сорбции Cs снизился до 1.1 (табл. 5–6). Учитывая данный факт, можно предположить, что процесс сорбции на титаносиликатах является не только результатом ионного обмена, но и характеризуется специфической адсорбцией. При повышении кислотности растворов сорбционная емкость возрастает и достигает максимальных значений — 380–386 мг/г для иванюкита и 241–254 мг для ситинакита при pH = 5.3.

Выбранный метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой оказался не подходящим для количественного определения Na и K в растворах после сорбции. Связано это с высоким фоновым содержанием указанных элементов в деионизированной воде, на которой были подготовлены разбавленные растворы для определения Cs и Sr. Полуколичественное определение элементного состава образцов до и после сорбции было проведено с помощью элементного энергодисперсионного анализа порошков на сканирующем электронном микроскопе (табл. 3–6). Установлено, что в кислой среде катионы

Таблица 3. Элементный состав иванюкита до и после сорбции Sr
Table 3. Elemental composition of ivanyukite before and after Sr sorption

Образец Sample	pH растворов $\Delta = \pm 0.1$ pH of solutions $\Delta = \pm 0.1$		Атомный % $\pm \Delta s$ Atomic % $\pm \Delta s$						
	перед before	после after	O	Si	Ti	Fe	Na	K	Sr
I-12	–	–	61.1 $\pm$ 0.5	12.7 $\pm$ 0.9	14.6 $\pm$ 1.5	1.1 $\pm$ 0.2	6.1 $\pm$ 0.9	4.4 $\pm$ 0.4	–
	1.4	1.1	65.7 $\pm$ 0.6	13.6 $\pm$ 1.7	18.4 $\pm$ 1.9	1.3 $\pm$ 0.3	–	1.2 $\pm$ 0.2	–
	2.4	5.9	64.1 $\pm$ 0.3	13.7 $\pm$ 0.7	15.7 $\pm$ 0.6	1.1 $\pm$ 0.2	0.5 $\pm$ 0.5	1.9 $\pm$ 0.2	3.1 $\pm$ 0.5
	2.8	6.1	63.7 $\pm$ 0.2	12.6 $\pm$ 1.0	16.1 $\pm$ 1.1	1.1 $\pm$ 0.2	0.7 $\pm$ 0.3	1.9 $\pm$ 0.2	3.8 $\pm$ 0.4
	5.1	6.3	63.7 $\pm$ 0.4	13.0 $\pm$ 0.5	15.6 $\pm$ 0.5	1.1 $\pm$ 0.2	0.7 $\pm$ 0.3	1.8 $\pm$ 0.2	4.1 $\pm$ 0.2
I-24	–	–	60.8 $\pm$ 0.7	12.1 $\pm$ 1.1	15.5 $\pm$ 1.3	1.0 $\pm$ 0.2	6.2 $\pm$ 0.8	4.8 $\pm$ 0.7	–
	1.4	1.1	65.6 $\pm$ 0.2	14.5 $\pm$ 1.2	17.5 $\pm$ 1.1	1.1 $\pm$ 0.2	–	1.3 $\pm$ 0.2	–
	2.4	5.7	63.7 $\pm$ 0.3	13.7 $\pm$ 0.9	15.0 $\pm$ 1.7	0.9 $\pm$ 0.3	0.7 $\pm$ 0.2	2.0 $\pm$ 0.4	3.4 $\pm$ 0.5
	2.8	6.4	63.5 $\pm$ 1.2	13.1 $\pm$ 2.0	16.4 $\pm$ 2.1	1.1 $\pm$ 0.5	0.8 $\pm$ 0.3	1.9 $\pm$ 0.2	4.1 $\pm$ 0.8
	5.1	6.4	63.5 $\pm$ 0.4	13.1 $\pm$ 0.5	15.3 $\pm$ 0.8	0.9 $\pm$ 0.2	0.8 $\pm$ 0.2	2.0 $\pm$ 0.2	4.3 $\pm$ 0.5



Na и K из структуры титаносиликатов замещаются полностью. При этом pH растворов после сорбции не возрастает, а снижается с 1.4 до 1.1. Неполное замещение катионов Na на ситинаките объясняет пониженные показатели сорбционной емкости по Cs (табл. 6).

Синтетический ситинакит и иванюкит, полученные из отходов лейкоксенового концентрата, демонстрируют близкие, но высокие показатели сорбционной емкости по катиону Sr^{2+} (рис. 5). При этом в отношении ионов Cs^+ показатели иванюкита выше более

чем на 100 мг/г. Теоретически иванюкит- Na-T ($\text{KNa}_2\text{Ti}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) и ситинакит ($\text{KNa}_2\text{Ti}_4(\text{SiO}_4)_2\text{O}_5(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) обладают одинаковой ёмкостью в отношении к катионам при обменных реакциях (один атом K и два Na). Различия в реальных показателях могут быть связаны с деталями в кристаллическом строении.

Кристаллическая структура ситинакита (рис. 7, а, б) основана на кубаноподобных кластерах $[\text{Ti}_4\text{O}_4]^{8+}$, образованных четырьмя октаэдрами TiO_6 с общими гра-

Таблица 4. Элементный состав ситинакита до и после сорбции Sr

Table 4. Elemental composition of sitinakite before and after Sr sorption

Образец Sample	pH растворов $\Delta = \pm 0.1$ pH of solutions $\Delta = \pm 0.1$		Атомный % $\pm \Delta s$ Atomic % $\pm \Delta s$						
	перед before	после after	O	Si	Ti	Fe	Na	K	Sr
S-12	–	–	61.7 ± 0.6	11.2 ± 0.8	16.7 ± 1.1	1.3 ± 0.3	6.5 ± 1.3	3.1 ± 0.2	–
	1.4	1.1	65.9 ± 0.7	12.9 ± 2.5	18.5 ± 2.3	1.4 ± 0.3	–	0.7 ± 0.1	–
	2.4	6.3	64.0 ± 0.3	11.9 ± 0.3	17.3 ± 0.9	1.3 ± 0.1	1.0 ± 0.2	1.2 ± 0.2	3.3 ± 0.5
	2.8	6.4	63.7 ± 0.4	12.5 ± 0.5	16.1 ± 0.5	1.2 ± 0.1	1.5 ± 0.2	1.1 ± 0.2	3.8 ± 0.2
	5.1	6.3	63.6 ± 0.4	12.0 ± 1.0	16.6 ± 1.2	1.2 ± 0.1	1.5 ± 0.5	1.0 ± 0.1	4.3 ± 0.3
S-24	–	–	61.5 ± 0.7	10.9 ± 1.7	16.4 ± 1.2	1.0 ± 0.2	6.5 ± 1.7	2.8 ± 0.4	–
	1.4	1.1	65.3 ± 0.7	13.9 ± 2.1	17.7 ± 1.5	1.2 ± 0.5	0.6 ± 0.4	0.7 ± 0.3	–
	2.4	6.2	63.4 ± 0.7	13.4 ± 1.2	15.6 ± 1.8	1.4 ± 0.7	2.5 ± 1.1	1.0 ± 0.2	3.5 ± 0.8
	2.8	6.3	63.4 ± 0.6	12.2 ± 0.9	15.9 ± 1.0	0.9 ± 0.3	2.2 ± 0.4	0.8 ± 0.3	3.9 ± 0.3
	5.1	6.6	63.2 ± 0.9	12.5 ± 0.8	15.5 ± 0.9	0.9 ± 0.2	2.3 ± 0.3	0.8 ± 0.2	3.9 ± 0.5

Таблица 5. Элементный состав иванюкита до и после сорбции Cs

Table 5. Elemental composition of ivanyukite before and after Cs sorption

Образец Sample	pH растворов $\Delta = \pm 0.1$ pH of solutions $\Delta = \pm 0.1$		Атомный % $\pm \Delta s$ Atomic % $\pm \Delta s$						
	перед before	после after	O	Si	Ti	Fe	Na	K	Cs
I-12	–	–	61.1 ± 0.5	12.7 ± 0.9	14.6 ± 1.5	1.1 ± 0.2	6.1 ± 0.9	4.4 ± 0.4	–
	1.5	1.1	64.5 ± 0.3	13.3 ± 1.1	17.5 ± 1.8	1.2 ± 0.1	–	–	3.6 ± 0.3
	2.4	5.9	62.0 ± 0.3	13.0 ± 1.4	15.3 ± 1.0	1.0 ± 0.2	–	0.5 ± 0.1	8.1 ± 0.6
	2.8	6.7	61.1 ± 0.4	12.3 ± 1.2	15.1 ± 1.1	1.1 ± 0.3	1.2 ± 0.3	0.6 ± 0.2	8.1 ± 0.5
	5.3	7.2	61.0 ± 0.3	11.9 ± 1.6	15.3 ± 1.4	1.2 ± 0.2	1.4 ± 0.5	0.7 ± 0.2	9.1 ± 0.2
I-24	–	–	60.8 ± 0.7	12.1 ± 1.1	15.5 ± 1.3	1.0 ± 0.2	6.2 ± 0.8	4.8 ± 0.7	–
	1.5	1.1	64.5 ± 0.8	13.6 ± 1.2	17.2 ± 1.5	1.1 ± 0.2	–	0.1 ± 0.1	3.5 ± 0.4
	2.4	6.3	61.2 ± 0.6	12.3 ± 1.0	15.3 ± 1.0	1.0 ± 0.3	1.5 ± 0.7	0.7 ± 0.2	8.4 ± 0.5
	2.8	7.3	60.8 ± 0.7	11.2 ± 1.3	15.9 ± 1.1	1.0 ± 0.1	0.8 ± 0.3	1.0 ± 0.1	9.5 ± 0.5
	5.3	7.2	60.7 ± 0.4	12.4 ± 1.2	14.7 ± 1.0	0.9 ± 0.2	1.5 ± 0.4	$1.0 \pm .01$	9.3 ± 0.4

Таблица 6. Элементный состав ситинакита до и после сорбции Cs

Table 6. Elemental composition of sitinakite before and after Cs sorption

Образец Sample	pH растворов $\Delta = \pm 0.1$ pH of solutions $\Delta = \pm 0.1$		Атомный % $\pm \Delta s$ Atomic % $\pm \Delta s$						
	перед before	после after	O	Si	Ti	Fe	Na	K	Cs
S-12	–	–	61.7 ± 0.6	$11.2 \pm$	16.7 ± 1.1	1.3 ± 0.3	6.3 ± 1.7	3.1 ± 0.4	–
	1.5	1.1	$64.5 \pm \pm 0.7$	12.6 ± 2.0	18.2 ± 1.7	1.3 ± 0.2	–	–	3.2 ± 0.7
	2.4	5.8	62.0 ± 0.4	12.1 ± 0.7	16.2 ± 0.9	1.2 ± 0.2	1.6 ± 0.7	0.3 ± 0.1	6.4 ± 0.8
	2.8	7.3	61.1 ± 0.5	12.4 ± 0.8	15.1 ± 0.8	1.1 ± 0.2	3.3 ± 1.0	0.4 ± 0.1	6.7 ± 0.6
	5.3	7.2	60.9 ± 0.3	11.9 ± 0.7	15.3 ± 0.6	1.1 ± 0.3	3.6 ± 0.7	0.5 ± 0.2	6.5 ± 0.4
S-24	–	–	61.5 ± 0.7	10.9 ± 1.7	16.4 ± 1.2	1.0 ± 0.2	6.5 ± 1.7	2.7 ± 0.3	–
	1.5	1.1	64.4 ± 0.3	13.1 ± 1.6	17.7 ± 2.1	1.2 ± 0.3	0.9 ± 1.0	–	2.8 ± 1.1
	2.4	5.9	61.2 ± 0.3	13.0 ± 1.1	14.6 ± 0.9	0.8 ± 0.4	4.2 ± 1.2	0.2 ± 0.1	5.9 ± 0.3
	2.8	7.4	60.9 ± 0.2	11.8 ± 0.6	15.5 ± 0.7	0.8 ± 0.3	4.0 ± 0.3	0.4 ± 0.2	6.2 ± 0.2
	5.3	7.3	60.6 ± 0.3	10.4 ± 1.3	16.5 ± 1.3	1.2 ± 0.2	4.1 ± 0.7	0.7 ± 0.1	6.3 ± 0.7

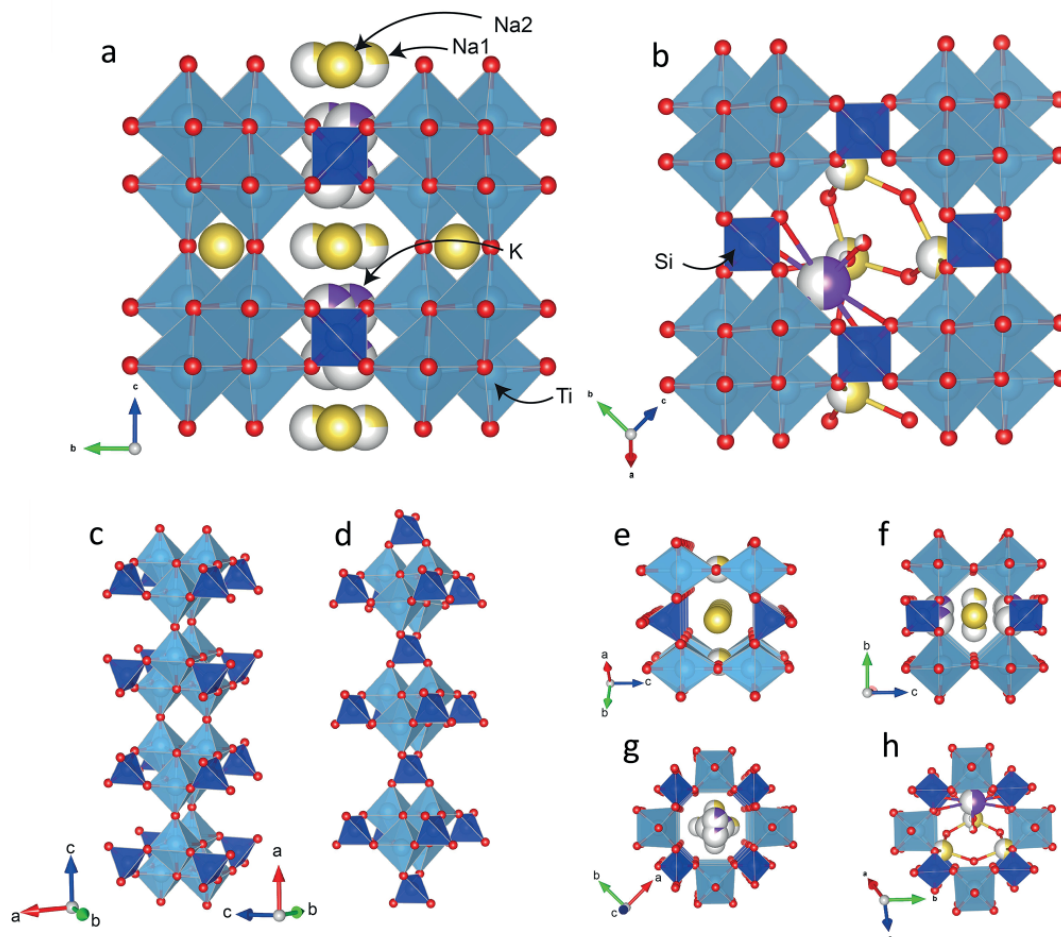


Рис. 7. Общая проекция кристаллических структур природного ситинакита (а) и иванюкита-Na-T (b), колонки $[\text{Ti}_4\text{O}_4]^{8+}$ с прилегающими SiO_4 -тетраэдрами в ситинаките (c), соединение $[\text{Ti}_4\text{O}_4]^{8+}$ кластеров в кристаллической структуре иванюкита-Na-T (d), 8-членный канал I, (e), 6-членные каналы II (f) и III (g) в ситинаките, 8-членный канал в иванюките-Na-T (h)

Fig. 7. Projection of crystal structures of natural sitinakite (a) and ivanyukite-Na-T (b), $[\text{Ti}_4\text{O}_4]^{8+}$ columns with adjacent SiO_4 tetrahedra in sitinakite (c), connection of $[\text{Ti}_4\text{O}_4]^{8+}$ clusters in the crystal structure of ivanyukite-Na-T (d), 8-membered channel I, (e), 6-membered channels II (f) and III (g) in sitinakite, 8-membered channel in ivanyukite-Na-T (h)

ниями. Кластеры объединены через общие вершины в бесконечные колонны $[\text{Ti}_4\text{O}_4]^{8+}$ вдоль $[001]$ и соединяются в каркас через общие вершины с SiO_4 -тетраэдрами вдоль направлений $[100]$ и $[010]$. В минералах группы иванюкита, в отличие от ситинакита, кубано-подобные кластеры $[\text{Ti}_4\text{O}_4]^{8+}$ связаны общими вершинами с тетраэдрами SiO_4 вдоль направлений $[001]$, $[100]$ и $[010]$ (рис. 7, b, d). Гетерополиэдрический каркас ситинакита содержит трехмерную систему пересекающихся каналов, ориентированных вдоль основных кристаллографических направлений тетрагональной ячейки. Канал I (рис. 7, e) проходит вдоль направления $[001]$ и характеризуется восьмиугольным сечением с эффективным диаметром (по номенклатуре ИЮПАК для неизометричных каналов с эллиптическим сечением используются длины главной и малой осей минус сумма двух ионных радиусов кислорода $2.7 \text{ \AA}$), равных $2.78 \times 3.50 \text{ \AA}^2$ (McCusker, 2023). Каналы II типа параллельны $[100]$ и $[010]$, тогда как каналы типа III параллельны $[110]$ (рис. 7, f, g). Каналы II и III имеют гексагональное поперечное сечение и меньший эффективный диаметр — $2.16 \times 3.31 \text{ \AA}^2$ и $1.31 \times 3.31 \text{ \AA}^2$ соответственно. Эти каналы заполнены ионами Na^+ и K^+ , а также молекулами H_2O . Каналы в кристаллической структу-

ре иванюкита (рис. 7, h) аналогичны каналам I в ситинаките и направлены вдоль всех главных направлений. При миграции Sr^{2+} с эффективным радиусом $1.32 \text{ \AA}$ не возникает никаких затруднений ни в ситинаките, ни в иванюките. При этом эффективный радиус Cs^+ составляет $2.0 \text{ \AA}$, что не позволяет ему мигрировать вдоль каналов III типа в ситинаките, в то время как возможность миграции по всем направлениям в иванюките сохраняется за счет одинаковых каналов по всем осям. Таким образом, часть каналов, пригодная для миграции Sr^{2+} в ситинаките, остается непригодной для миграции Cs^+ , чем, вероятно, и объясняется разница в сорбционной ёмкости ситинакита по к этому катиону.

Участие протонов в сорбционном процессе не так очевидно. Ранее нами было количественно установлено, что при сорбции на ситинаките происходит неэквивалентное замещение катионов. Такое же неэквивалентное замещение можно видеть при сравнении элементного состава титаносиликатов до и после сорбции. Отчетливо это прослеживается на образцах S-24 и I-24 после сорбции Cs при $\text{pH} = 5.3$, когда наблюдаются высокие COE — 241 и 386 мг/г. В образце S-24, имеющем сорбционную емкость, приближающуюся к

максимальной (217 мг/г), при начальном pH раствора 2.4 содержание Na остается высоким — 4.2 % (табл. 6). В образце S-12 при таком же pH содержание Na составляет 1.6 %. Однако необходимо подчеркнуть, что на результаты элементного анализа в синтезированных образцах также может оказывать влияние примесь виноградовита.

Заключение

Показано, что замена минерализатора с чистого NaOH на смесь KOH и NaOH в концентрации 0.15 и 1 моль/л соответственно позволяет получить K-Na-ситинакит. Повышение концентрации KOH до 0.45 моль/л и снижение NaOH до 0.7 моль/л приводит к кристаллизации титаносиликата со структурой иванюкита. Увеличение времени синтеза с 12 до 24 ч способствует повышению кристалличности синтезируемых титаносиликатов, но также в продуктах синтеза происходит кристаллизация примеси в виде титаносиликата со структурой виноградовита.

Синтезированные титаносиликаты показали высокую эффективность при извлечении катионов Sr и Cs из растворов нитратов. Сорбционная емкость по Sr для K-Na-ситинакита и иванюкита составила 100–110 и 102–114 мг/г соответственно. Частичная замена натрия на калий в структуре ситинакита приводит к повышению его сорбционной емкости по Cs со 150 до 240 мг/г. Титаносиликат со структурой иванюкита оказался наиболее эффективным при извлечении Cs из раствора, его сорбционная емкость составила 370–380 мг/г и обусловлена особенностями его кристаллической структуры. Установлено, что даже в кислой среде, при pH ниже 2, титаносиликаты сохраняют свою сорбционную активность к катиону Cs. Данный факт позволяет утверждать о протекании сорбции на синтезированных титаносиликатах не только по ионообменному механизму, но и по механизму специфической сорбции.

Повышение кристалличности титаносиликатов при увеличении времени синтеза способствует смещению положения изoeлектрической точки материала в кислую область. При этом однозначно доказать, что данное смещение обусловлено ростом числа протонов, связанных с группой Ti-O-H в структуре титаносиликатов, и показать их эффективность в кислых растворах пока не представляется возможным. Увеличение времени синтеза с 12 до 24 часов на данном этапе нецелесообразно, так как сорбционная емкость материала может снижаться в результате кристаллизации примесных фаз.

Работа выполнена при поддержке проекта РНФ № 22-77-00089, с использованием оборудования ЦКП «Геонаука».

Литература / References

- Андреев А. А., Дьяченко А. Н., Крайденко Р. И. Фтороаммонийный способ переработки ильменита // Химическая промышленность сегодня. 2007. № 9. С. 13–17.
- Andreev A. A., Dyachenko A. N., Kraidenko R. I. Fluoroammonium method for processing ilmenite. Chemical industry today, 2007, No. 9, pp. 13–17. (in Russian)
- Игнатьев В. Д., Бурцев И. Н. Лейкоксен Тимана: минералогия и проблемы технологии. СПб.: Наука, 1997. 213 с.
- Ignatyev V. D., Burtsev I. N. Timan leucoxene: mineralogy and problems of technology. St. Petersburg: Nauka, 1997, 213 p. (in Russian)
- Карелин В. А., Карелин А. И. Фторидная технология переработки концентратов редких металлов. Томск: Изд-во НТЛ, 2004. 221 с.
- Karelin V. A., Karelin A. I. Fluoride technology for processing rare metal concentrates. Tomsk: NTL Publishing House, 2004, 221 p. (in Russian)
- Коньк О. А. Сернокислотное разложение продуктов обогащения лейкоксенового сырья // Науч. докл. Коми фил. АН СССР: Сер. препр. 1985. № 35. 29 с.
- Konyk O. A. Sulfuric acid decomposition of leucoxene raw material enrichment products. Preprint series, scientific reports of Komi Branch of USSR AS, 1985, No. 35, 29 p. (in Russian)
- Крысенко Д. Г., Эпов М. А., Медков Г. Ф. Комплексная переработка перовскитового концентрата по фторидной технологии // Вестник ДВО РАН. 2015. № 4. С. 113–117.
- Krysenko D. G., Epov M. A., Medkov G. F. Complex processing of perovskite concentrate using fluoride technology. Bulletin of the Far Eastern Branch RAS, 2015, No. 4, pp. 113–117. (in Russian)
- Сысолятин С. А., Маркова А. А., Федорова М. Н. Обогащение лейкоксено-сидеритовых песчаников комбинированным флотационно-автоклавым методом // Комбинированные методы обогащения полезных ископаемых. М.: Изд-во АН СССР, 1969. С. 4–8.
- Sysolyatin S. A., Markova A. A., Fedorova M. N. Enrichment of leucoxene-siderite sandstones using a combined flotation-autoclave method. Combined methods of mineral processing. Moscow: Publishing House of USSR AS, 1969, pp. 4–8. (in Russian)
- Anisonyan K. G., Sadyhov G. B., Olyunina T. V., Goncharenko T. V., Leon L. I. Magnetizing roasting of leucoxene concentrate // Russian Metallurgy (Metally). 2011. 7, 656–659. doi:10.1134/s0036029511070020
- Celestian A. J., Powers M., Rader, S. In situ Raman spectroscopic study of transient polyhedral distortions during cesium ion exchange into sitinakite. American Mineralogist. 2013. 98(7), 1153–1161. doi:10.2138/am.2013.4349
- Clearfield A., Bortun L., Bortun A. Alkali metal ion exchange by the framework titanium silicate $M_2Ti_2O_3SiO_4 \cdot nH_2O$ (M=H, Na) // Reactive and Functional Polymers. 2000, 43(1-2), 85–95. doi:10.1016/s1381-5148(99)00000
- Demyanova L. P., Rimkevich V. S., Buynovskiy, A. S. Elaboration of nanometric amorphous silica from quartz-based minerals using the fluorination method // Journal of Fluorine Chemistry. 2011, 132(12), 1067–1071. doi:10.1016/j.jfluchem.2011.06.003
- Ferdov S., Lin Z., Sá Ferreira R. A., & Correia M. R. Hydrothermal synthesis, structural, and spectroscopic studies of vanadium substituted ETS-4 // Microporous and Mesoporous Materials. 2008, 110(2-3), 436–441. doi:10.1016/j.micromeso.2007.06.032
- Grass V., Istomin P., Nazarova L. X-ray diffraction refinement of the crystal structure of anosovite prepared from leucoxene // Crystal Research and Technology. 2009, 44 (1), 117–122. doi:10.1002/crat.200800213
- Ignatyev I. S., Montejo M., & López González J. J. Structure and Vibrational Spectra of Ti(IV) Hydroxides and Their Clusters with Expanded Titanium Coordination. DFT Study // The Journal of Physical Chemistry A. 2007, 111(32), 7973–7979. doi:10.1021/jp073423x



- Istomin P., Nadutkin A., Grass, V. Fabrication of Ti_3SiC_2 -based composites from titania-silica raw material // Materials Chemistry and Physics. 2015, 162, 216–221. doi:10.1016/j.matchemphys.2015.05.060
- Istomin P. V., Belyaev I. M., Istomina E. I., Nadutkin A. V., Grass V. E. Fabrication and characterization of Ti_3SiC_2 - TiB_2 -(TiC)-SiC composites through carbo-silico-thermic reduction of leucoxene concentrate // Ceramics International, Part A. 2022, 48 (19), 28480–28488. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.06.162.
- Kostov-Kytin V., Mihailova B., Kalvachev Y., Tarassov M. Atomic arrangements in amorphous sodium titanate precursor powders // Microporous and Mesoporous Materials. 2005, 86(1–3), 223–230. doi:10.1016/j.micromeso.2005.07.024
- Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // Pure Appl. Chem. 2015, 87 (9–10), 1051–1069. https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117
- McCusker L. B., Liebau F., Engelhardt G. Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts // Microporous and Mesoporous Materials. 2003, 58(1), 3–13. doi:10.1016/s1387-1811(02)00545-0
- Nikolaev A. A., Kirpichev D. E., Samokhin A. V., Nikolaev A. V. Thermochemical plasma-Arc treatment of leucoxene concentrate // Inorganic Mater. 2017, 8, 406–411. https://doi.org/10.1134/S2075113317030182
- Pakhomovsky Y. A., Panikorovskii T. L., Yakovenchuk V. N., Ivanyuk G. Y., Mikhailova J. A., Krivovichev S. V., Kalashnikov A. O. Selivanovaite, $\text{NaTi}_3(\text{Ti}, \text{Na}, \text{Fe}, \text{Mn})_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_4(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, a new rock-forming mineral from the eudialyte-rich malignite of the Lovozero alkaline massif (Kola Peninsula, Russia) // European Journal of Mineralogy. 2018, 30(3), 525–535. doi:10.1127/ejm/2018/0030-2740
- Perovskiy I. A., Burtsev I. N., Ponaryadov A. V., Smorokov A. A. Ammonium fluoride roasting and water leaching of leucoxene concentrates to produce a high grade titanium dioxide resource (of the Yaregskoye deposit, Timan, Russia) // Hydrometallurgy. 2022, 210, P. 105858. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2022.105858
- Perovskiy I. A., Khramenkova E. V., Pidko E. A., Krivoschapkin P. V., Vinogradov A. V., Krivoschapkina E. F. Efficient extraction of multivalent cations from aqueous solutions into sitinakite-based sorbents // Chemical Engineering Journal. 2018, 354, 727–739. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.030
- Perovskiy I. A., Shushkov D. A., Ponaryadov A. V., Panikorovskii T. L., Krivoschapkin P. V. Controlled reprocessing of leucoxene concentrate for environmental friendly production of titanate silicate — An effective sorbent for strontium and cesium ions // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2023, 11(5), 110691. https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110691.
- Perovskiy I. A., Yanicheva N. Y., Stalyugin V. V., Panikorovskii T. L., Golov A. A. Sorption of multivalent cations on titanate silicate obtained from natural raw materials. The mechanism and thermodynamics of sorption // Microporous Mesoporous Mater. 2021, 311, 110716. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110716.
- Sadykhov G. B., Zablotskaya Y. V., Anisovyan K. G., Olyunina T. V. Combined use of the leucoxene ores of the Yarega deposit with the formation of synthetic rutile and Wollastonite and the recovery of rare and rare-earth elements // Russ Metall. 2016, 11, 1005–1011. https://doi.org/10.1134/S0036029516110136
- Samburov G. O., Kalashnikova G. O., Panikorovskii T. L., Bocharov V. N., Kasikov A., Selivanova E., Bazai A. V., Bernadskaya D., Yakovenchuk V. N., Krivovichev S. V. A Synthetic Analog of the Mineral Ivanyukite: Sorption Behavior to Lead Cations // Crystals. 2022, 12, 311. https://doi.org/10.3390/cryst12030311
- Smorokov A., Kantaev A., Bryankin D., Miklashevich A., Kamarou M., Romanovski V. Low-temperature desilicization of activated zircon concentrate by NH_4HF_2 solution // Minerals Engineering. 2022, 189, 107909. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107909.
- Yakovenchuk V., Pakhomovsky Y., Panikorovskii T., Zolotarev A., Mikhailova J., Bocharov V., Ivanyuk G. Chirvinskyite, $(\text{Na}, \text{Ca})_{13}(\text{Fe}, \text{Mn}, \square)_2(\text{Ti}, \text{Nb})_2(\text{Zr}, \text{Ti})_3(\text{Si}_2\text{O}_7)_4(\text{OH}, \text{O}, \text{F})_{12}$, a New Mineral with a Modular Wallpaper Structure, from the Khibiny Alkaline Massif (Kola Peninsula, Russia) // Minerals. 2019, 9(4), 219. doi:10.3390/min9040219
- Zabolotskaya Y. V., Sadykhov G. B., Goncharenko T. V., Olyunina T. V., Anisovyan K. G., Tagirov R. K. Pressure leaching of leucoxene concentrate using $\text{Ca}(\text{OH})_2$ // Russian Metallurgy (Metally). 2011, 11, 1030–1034. doi:10.1134/s0036029511110115
- Zanaveskin K. L., Meshalkin V. P. Chlorination of Quartz-Leucoxene Concentrate of Yarega Field // Metallurgical and Materials Transactions B. 2020, 51(2), 906–915. DOI: 10.1007/s11663-020-01810-2

Поступила в редакцию / Received 28.02.2024



300 лет Российской академии наук 300 years of Russian Academy of Sciences

УДК 549(09)

DOI: 10.19110/geov.2024.3.4

Из архива профессора Д. П. Григорьева: письма профессора А. Я. Микея

Ю. Л. Войтеховский

Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена, Санкт-Петербург
Российское минералогическое общество, Санкт-Петербург
voytekhovskij@herzen.spb.ru

Статья завершает публикацию «Воспоминаний о минералогах» репрессированного профессора А. Я. Микея, найденных автором в архиве профессора Д. П. Григорьева, хранящемся в Российском минералогическом обществе. Из переписки становятся понятными побудительные мотивы и жизненные обстоятельства, в которых написаны тексты. Письма А. Я. Микея расшифрованы, атрибутированы и кратко прокомментированы. Актуальность статьи состоит в необходимости отстаивания приоритетов российской науки. Цель работы – максимально полное освещение профессиональной деятельности репрессированных минералогов как важной составляющей истории отечественной науки. Упоминание И. М. Безнарытного, А. К. Болдырева, П. В. Брянцева, В. И. Вернадского, П. Грота, С. А. Заборовского, В. А. Зильберминца, Л. Л. Иванова, Е. П. Кастнер, В. И. Крыжановского, Е. К. Лазаренко, Н. И. Лебедева, А. В. Нечаева, И. И. Танатара, В. В. Тихомирова, Е. К. Устиева, Н. М. Федоровского, Г. К. Фельдмана, А. Е. Ферсмана, П. Н. Чирвинского и И. И. Шафрановского должно привлечь внимание читателей. Обращено внимание на важность личных архивов в изучении истории науки. Архив профессора Д. П. Григорьева в письмах и других документах отражает несколько десятилетий довоенной и послевоенной истории российской минералогии.

Ключевые слова: Д. П. Григорьев, А. Я. Микей, личные архивы, история минералогии

From the Professor D. P. Grigoriev Archive: Professor A. Ya. Mickey's letters

Yu. L. Voytekhovsky

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

This article completes the publication of the «Memories of Mineralogists» of the repressed Professor A. Ya. Mickey, found by the author in the Professor D. P. Grigoriev Archive, kept in the Russian Mineralogical Society. From the correspondence the motivations and life circumstances in which the texts were written become clear. A. Ya. Mickey's letters are deciphered, attributed and briefly commented. The relevance of the article lies in the need to uphold the priorities of Russian science. The aim of the work is to cover as fully as possible the professional activities of repressed mineralogists as an important component of the history of Russian science. Mention of I. M. Beznarytny, A. K. Boldyrev, P. V. Bryantsev, V. I. Vernadsky, P. Groth, S. A. Zaborovsky, V. A. Zilbermintz, L. L. Ivanov, E. P. Kastner, V. I. Kryzhanovsky, E. K. Lazarenko, N. I. Lebedev, A. V. Nechaev, I. I. Tanatar, V. V. Tikhomirov, E. K. Ustiev, N. M. Fedorovsky, G. K. Feldman, A. E. Fersman, P. N. Chirvinsky, and I. I. Shafranovsky should attract the attention of readers. Attention is drawn to the importance of personal archives in the study of the history of science. The of Professor D. P. Grigoriev Archive in letters and other documents reflects several decades of the pre-war and post-war history of Russian mineralogy.

Keywords: D. P. Grigoriev, A. Ya. Mickey, personal archives, history of mineralogy

Введение

Эта статья завершает публикацию «Воспоминаний о минералогах» профессора А. Я. Микея (1901–1961), предпринятую в двух предыдущих выпусках «Вестника геонаук». Тексты найдены автором в архиве профессора Д. П. Григорьева (1909–2003), хранящемся в Российском минералогическом обществе. Из публикуемых далее писем (13 писем и 3 почтовые карточки)

становятся понятными побудительные мотивы и жизненные обстоятельства, в которых написаны воспоминания. Предварим их краткой биографией автора.

Микей Александр (Исаак) Яковлевич родился в Москве в 1901 г., по национальности караим. В 1921 г. поступил на юридический факультет Екатеринославского университета; в связи с закрытием факультета перешел на геологический факультет Горного института и

Для цитирования: Войтеховский Ю. Л. Из архива профессора Д. П. Григорьева: письма профессора А. Я. Микея // Вестник геонаук. 2024. 3(351). С. 30–37. DOI: 10.19110/geov.2024.3.4

For citation: Voytekhovsky Yu. L. From the of Professor D. P. Grigoriev archive: Professor A. Ya. Mickey's letters. Vestnik of Geosciences, 2024, 3(351), pp. 30–37, doi: 10.19110/geov.2024.3.4



окончил его в 1926 г. работал там же, на кафедре минералогии. С 1929 г. — кандидат наук, с 1931 г. — заведующий кафедрой геохимии Днепропетровского государственного университета, читал лекции по минералогии и геохимии в Горном, Химико-технологическом и Фармацевтическом институтах, вел научную работу в Институте физической химии АН УССР. С 1933 г. — профессор, один из организаторов Украинского геохимического общества, автор около 30 научных статей. 30 мая 1937 г. арестован и приговорен к 10 годам исправительно-трудовых работ, отбыл срок в колымских лагерях. С 1947 г. работал в тресте «Чермет», пытался продолжать научную работу, в 1948 г. уволился по состоянию здоровья. В 1956 г. реабилитирован. В последние годы увлекся историей караимов, переписывался с видными минералогами и тюркологами. Умер в Днепропетровске в 1961 г.

Даты писем проставлены А. Я. Микеем в левом верхнем углу, что позволило их упорядочить. В правом верхнем углу почти всегда стоят пометки Д. П. Григорьева (рис. 1) — даты получения и ответа. Правописание сохранено, исправлены лишь явные опечатки, для удобства добавлены ссылки на научные труды и краткие сведения о впервые упоминаемых лицах.

Письма

10.IX.1953

1.X.1953

Глубокоуважаемый Д. П.! Принося Вам прежде всего мои просьбы извинить меня за причиняемое беспокойство, прилагаю Вам при сем написанный мною некролог Г. К. Фельдмана (в архиве не найден. — Ю. В.). Первая мысль — идея об этом некрологе пришла мне в голову, как только из наркомата было получено извещение о судьбе Г. К. Попавшая же потом случайно (здесь ее никак нельзя ни купить, ни получить) Ваша прекрасная книга «Выдающиеся русские минералоги» (Григорьев, Шафрановский, 1949) подсказала мне тон, какого надо было бы держаться при написании некролога, равно как и то, на что следовало бы обратить внимание... Позволю себе все же подумать, что этот некролог-воспоминания по заключенному в них факти-

ческому материалу представляет некоторый интерес как для истории советской минералогии, так и для биографий-характеристик некоторых русских минералогов — выдающихся (А. Е. Ферсман) и рядовых (Л. Л. Иванов). Еще раз повторяя Вам просьбы извинить меня за беспокойство, очень прошу, если Вы найдете возможным, представить эти воспоминания в «Записки минералогического общества» в раздел «Потери науки». Ваше же решение (равно как и рукопись в случае отрицательного решения) прошу направить мне по адресу: Синельниково 2-е Днепропетровской обл., ул. Прямая, 32, Александру Яковлевичу Микею. Ваша вышеупомянутая такая свежая, содержательная и интересная книга, с которой я познакомился по экземпляру проф[ессора] И. И. Танатара (был женат на сестре А. Я. Микея. — Ю. В.), натолкнула меня на идею заняться подготовкой материалов по истории русской минералогии за тот период времени, свидетелем коего я был. В соответствии с этим мною намечены (и частично уже написаны) следующие мемуарного типа биографические очерки: 1. «Властитель наших дум» (из воспоминаний об А. Е. Ферсмане и встречах с ним); 2. «Памяти учителя» (Леонид Ликарионович Иванов); 3. «Маленький винтик в сложной машине Горного института» (первый русский мастер по производству шлифов, самородок и самоучка И. М. Безнарытный); 4. Заметки по истории мин[ералогии] в Днепропетровске. Прошу сообщить, можно ли (и точно по какому адресу) направить в «Записки» как эти материалы, так и следующие уже написанные мною статьи обычного типа: 1. «Некоторые соображения о генезисе месторождений монотермитовых огнеупорных глиен Ярославского типа и о природе монотермита» (впервые установлен Д. С. Белянкиным в Часов-Ярском месторождении в Донецкой обл., от каолинита отличается наличием К и повышенным SiO_2 . — Ю. В.); 2. «К вопросу о гипергенезе монотермита (процесс игнатьевитизации глиен)» (устаревший термин, смысл неясен. — Ю. В.) (Микей, 1955); 3. «Заметки по минералогии глауконита» (Микей, 1935, 1936). Еще раз прошу простить меня за беспокойство! Заранее благодарный за содействие и искренне Вас уважающий (подпись).

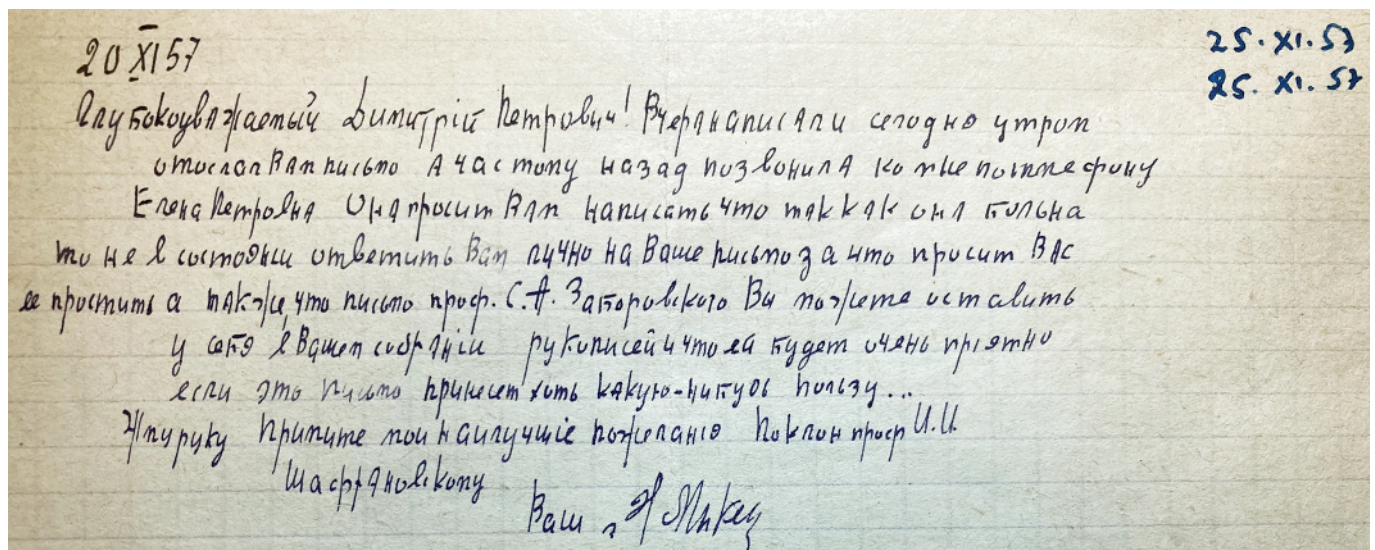


Рис. 1. Письмо от А. Я. Микея с пометками Д. П. Григорьева

Fig. 1. Letter from A. Ya. Mickey with notes by D. P. Grigoriev



Р. S. Еще просьба: так как в глуши, где я живу (глубокая провинция!), нельзя купить не только Ваших «Выдающихся минералогов», но и просто приличную книгу, то очень прошу Вас посодействовать в том, чтобы из Ленинграда выслали мне по моему адресу (см. выше) наложенным платежом один экземпляр 1-го или 2-го (в выходе коего я не сомневаюсь) издания этого Вашего труда.

Р. P. S. В каком положении после перерегистрации 1948 г. мое членство в о[бществ]е? Дополнительно (по получению Вашего сообщения о сдаче некролога в печать) вышло Вам иллюстрационный к нему материал.

Р. P. S. Некролог [Г. К.] Фельдмана направляю к Вам с некоторым опозданием, ибо он несколько лет пролежал у Е. К. Лазаренко в портфеле его «Львовских сборников» и лишь недавно был мне по моей просьбе возвращен, так и не будучи опубликован по неизвестной мне причине.

5.IX.1956

11.IX.1956, 11.IX.1956

Глубокоуважаемый Дмитрий Петрович! (Курьез: за все время переписки Дмитрий Павлович так и не исправил обращение к нему «Димитрий Петрович», вероятно, из деликатности. — Ю. В.) Кажется, Бернар[д] Шоу сказал, что одна из отличительных черт старости — стремление писать мемуары. Не рискуя здесь упомянуть А. Е. Ферсмана с его знаменитыми «Воспоминаниями о камне», хочу попросить у Вас совета. Дело в том, что недавно вышеупомянутая «болезнь старости» овладела и мною. Я сел и в несколько дней (с 28 июня по 5 июля 1956 г. — Ю. В.) написал «Воспоминания о минералогах», точнее, о моих переписке и встречах с В. И. Вернадским, А. Е. Ферсманом, А. К. Болдыревым, П. П. Суцинским, В. А. Зильберминцем и В. И. Крыжановским — всего 19 стр[аниц] машинописи. Думается мне, что эти «Воспоминания» как фактический материал представляют кое-какой интерес для истории русской минералогии, в частности, в связи с предстоящим юбилеем Минералогического общества (140-летие в 1957 г. — Ю. В.). Я, конечно, прекрасно знаю и понимаю, что трудно, точнее, невозможно судить о статье, не читая ее и даже не держа в руках рукопись, но все же набираюсь смелости и нахальства и обращаюсь к Вам с настоящими строками с просьбой посоветовать, ответив, подходят ли принципиально выше мною упомянутые мои «Воспоминания» по тематике и проблематике для «Записок минералогического общества» и можно ли и стоит ли мне их Вам посылать для ознакомления. Извините за беспокойство! Заранее благодарен. Жму руку (подпись).

Р. S. Прошу учесть, что постановлением Военной коллегии Верховного суда СССР от 14.III.1956 я полностью и целиком реабилитирован после моего злополучного изъятия из жизни в 1937 г. (Лишь после этого А. Я. Микей смог вернуться в Днепропетровск. — Ю. В.)

Р. P. S. Мой адрес: Днепропетровск, п/о 10, ул. 2-я Севастопольская, д. 5.

19.IX.1956

24.IX.1956, 26.IX.1956

Многоуважаемый Дмитрий Петрович! Ваше письмо получил. Прочтя его, выслала Вам мои «Воспоминания о минералогах». Прошу Вас, если это Вас не очень затруднит, представить-пристроить их к отделу

«История науки» «Записок минералогического общества». Как Вы сами увидите, прочтя их, в них есть и «лирический план», и, попутно, кое-какие материалы для истории науки. Если такое представление не удастся, буду очень доволен, если Вы оставите статью себе для рукописного отдела Вашей библиотеки наряду с «Воспоминаниями» П. Н. Чирвинского и др[угих]. Ваш (подпись).

Р. S. Считаю нужным предупредить, что, так как я, будучи паралитиком, не могу лично ходить на почту, а все родные, обычно сдающие на почте мои заказные отправления, убыли на село на полтора месяца, отправка Вам рукописи будет только в октябре.

Р. P. S. Если «Воспоминания» пройдут в «Записки» и Вы мне об этом сообщите, напишу и вышлю Вам дополнительно еще очерк «Н. М. Федоровский», с которым в лагерной больнице мне пришлось прожить бок о бок около полутора лет и подружить и который, как Вы знаете, недавно (27.VIII) скончался. Кончаю. Жму руку. Всего лучшего.

Р. P. P. S. Что слышно о Вашей книге «Выдающиеся русские минералоги»? Не думаете ли Вы о переиздании? Спрашиваю, ибо хотел бы ее иметь, а первое издание до нас не дошло. Готовый к услугам (подпись).

3.XI.1956

Глубокоуважаемый Дмитрий Петрович! Сегодня сдал для отсылки Вам мои «Воспоминания о минералогах». Как мы с Вами уже договорились, если не удастся их пристроить в «Записки м[инералогического] о[бщества]», можете их не возвращать — примите их с уважением «на память от автора» в рукописный отдел Вашей личной библиотеки. Пока же очень прошу абсолютно откровенно и по-товарищески беспристрастно сообщить мне Ваше мнение-отзыв о них. Наконец, в случае благоприятного для меня решения вопроса в «Записках» прошу — если, конечно, это Вас не сильно затруднит — сообщить, стоит ли писать и кому (и по какому адресу) выслать дополнительный очерк «Воспоминаний» о Н. М. Федоровском. За все буду глубоко признателен, а пока прошу меня простить за очередное эпистолярное беспокойство. Всего лучшего. Крепко жму руку. Ваш (подпись).

Р. S. Вместе с «Воспоминаниями» посылаю Вам отклик моей заметки о глауконите (Львов). Получение всего прошу подтвердить.

11.II.1957

16.II.1957, 16.II.1957

Почтовая карточка. Куда: Ленинград 178, 15-я линия, д. 34, кв. 15. Кому: профессору Дмитрию Петровичу Григорьеву. Адрес отправителя: Днепропетровск, п/о 10, ул. 2-я Севастопольская, д. 5, А. Я. Микей.

Глубокоуважаемый Дмитрий Петрович! Обращаюсь к Вам с просьбой (извините за новое беспокойство). 3 ноября 1956 г. я сдал для отсылки ряд материалов, в том числе и Вам «Воспоминания о минералогах». Но боюсь, что меня подвели и никому ничего не отправили, ибо прошло уже почти 4 месяца, а я ни от кого не имею подтверждения в получении посланного. Вот я и прошу очень Вас сообщить, были ли «Воспоминания» посланы Вам и получены Вами. Буду глубоко признателен. Всего лучшего. Жму руку. Еще раз простите. Ваш (подпись).



28.VII.1957

Глубокоуважаемый Димитрий Петрович! Вчера мне принесли на просмотр пачку случайно сохранившихся писем покойного зав[едующего] кафедрой сопротивления материалов нашего Горного института профессора Сергея Андреевича Заборовского. Одно из них привлекло мое внимание. Это написанное под свежим впечатлением описание знаменитого Крымского землетрясения (упомянутого И. А. Ильфом и Е. П. Петровым в «12 стульях», М. М. Зоценко в рассказе «Землетрясение», В. В. Маяковским в стихотворении «Крым». — Ю. В.). Думается мне, что этот документ представляет некоторый интерес для русской науки как фактический исторический материал, вышедший к тому же из-под пера очевидца — глубоко культурного человека. Прочтя, однако, это письмо, я сразу задумался было, что с ним делать, но затем припомнил, что Вы мне как-то писали, что в Вашей библиотеке есть отдел рукописей. В соответствии с этим посылаю это письмо С. А. Заборовского к жене, причем Вам на Ваше полное усмотрение. Делайте с ним, что найдете нужным и целесообразным. Прошу только о Вашем решении относительно судьбы направляемого письма уведомить хотя бы открыткой владелицу письма невестку С. А. Заборовского по адресу: Днепропетровск, ул. Кирова, д. 12, кандидату химии Елене Петровне Кастнер. Кончаю, простите за очередное беспокойство. Всего лучшего. Жму руку. Уважающий Вас (подпись).

Письмо С. А. Заборовского написано на 4 страницах А5 в линейку простым карандашом крупным понятным почерком. Вдоль корешка: «сообщите Н. И. Лебедеву мои наблюдения» (рис. 2). (Н. И. Лебедев (1863–1931), окончил Санкт-Петербургский горный институт в 1888 г., горный инженер-геолог, профессор, с 1901 г. преподавал в Екатеринославском высшем горном училище, в 1908 г. — директор, после преобразования в Екатеринославский горный институт в 1912–1919 и 1921–1924 гг. — ректор, в 1901–1931 гг. заведовал кафедрой исторической геологии и палеонтологии, в 1929 г. основал в Днепропетровске НИИ геологии. — Ю. В.)

«3 часа ночи с воскресенья на понедельник, т. е. с 11-го на 12-е августа (сентября 1927 г., в состоянии стресса перепутан месяц. — Ю. В.). Севастополь. Я только что пережил очень сильное землетрясение. Подземный удар произошел в 12 ч. 23 мин. ночи. Сила удара была ужасна. Примерно в течение 1/2 минуты наш дом резко дергало из стороны в сторону не знаю сколько раз; вероятно, раз 20 или 25; стаканы в буфете звенели, картины в рамках падали со стен, сыпалась штукатурка. Потом произошло плавное качание, два или три размаха. У меня от испуга сделалось легкое сердцебиение, но я могу сказать, что я нисколько не растерялся. Два раза перекрестился. Надел брюки (без кальсон) и парусин[овые] туфли на босу ногу, положил в боковой карман пиджака бумажник, кошелек и часы и, заперев дверь своей комнаты на ключ, вышел на улицу. Весь город на улице. Все ходят посреди улицы, подальше от высоких домов. Неподалеку один дом завалился; засыпан широкий тротуар. С людьми несчастный не было. Но куда-то пронеслись в автомобилях скорая помощь, милиция и чины уголовного розыска. Где-то есть убитые обвалившимся зданием. Наконец, я устал ходить по улице и опять вернулся домой. Тотчас же последовал второй удар — плавное качание, удар

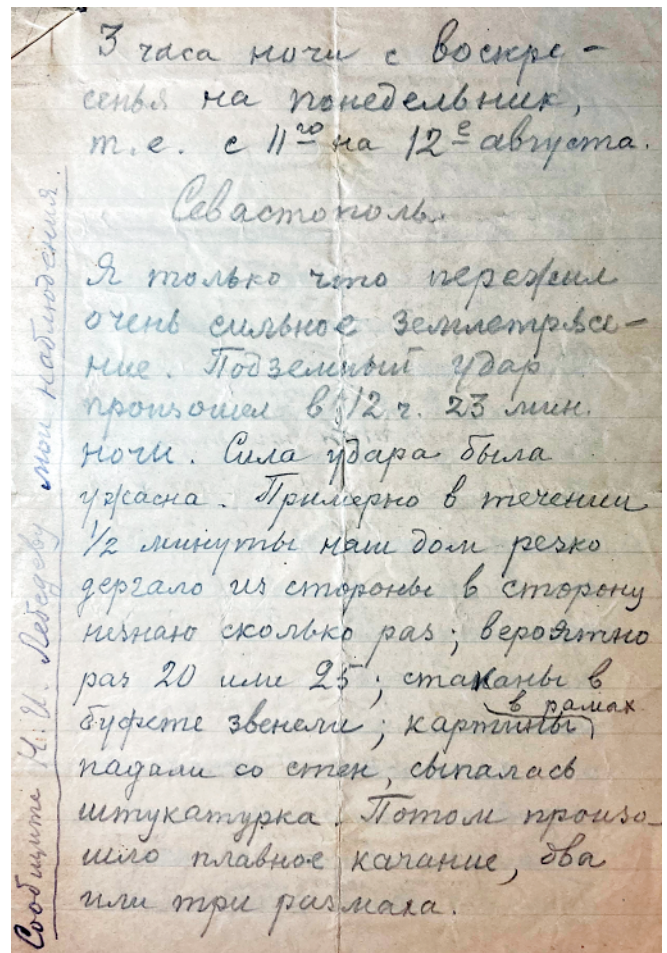


Рис. 2. Начало письма С. А. Заборовского о Крымском землетрясении

Fig. 2. The beginning of S. A. Zaborovsky's letter about the Crimean earthquake

уже довольно слабый. Я снова вышел на улицу, где застал по-прежнему всю публику. К 3 часам почувствовал сильную усталость и, войдя в квартиру, принялся писать это письмо. Моему примеру последовали и другие жильцы. Теперь опять дом ожил, как улей, населенный пчелами. Надо стряхнуть штукатурку с постели, чтобы можно было лечь. Страшно устал. Слава Богу, все окончилось благополучно, я жив и здоров. Спешу уведомить об этом мою дорогую старушку и успокоить ее. Всем мой сердечный привет. Ваш старик (68 лет на тот момент. — Ю. В.).

Все хорошо, что хорошо кончается. Да хранит вас Господь! В 5 ч. 20 мин. 12.IX (здесь месяц указан верно. — Ю. В.) я проснулся от третьего удара, сильнее второго, но слабее первого. Говорят, в Балаклаве ужасные разрушения, море выступило из берегов. Трамвай в Балаклаву от нас стоит 50 коп. И ходит каждый час». (На фоне ужасных разрушений упоминание о стоимости проезда в 50 коп. кажется бытовым и неуместным. — Ю. В.)

8.IX.1957

11.IX.1957, 14.XI.1957

Почтовая карточка. Куда: Ленинград, В178, 15-я линия, д. 34, кв. 15. Кому: профессору Димитрию Петровичу Григорьеву. Адрес отправителя: Днепропетровск, п/о 10, ул. 2-я Севастопольская, д. 5, А. Я. Микей.



Многоуважаемый Димитрий Петрович! Только что получил Ваше письмо. Простите за ответ открыткой. Смело пишите Елене Петровне К[астнер]. Ничего в этом нет страшного и предосудительного. Наоборот, она будет довольна, что письмо близкого ей человека (зятя) получило должную оценку и не пропадет, будучи надежно сохранено. С своей стороны — с Вашего позволения — я покажу ей Ваше письмо ко мне. Всего лучшего. Жму руку. Ваш (подпись).

19.XI.1957

23.XI.1957, 24.XI.1957

Глубокоуважаемый Димитрий Петрович! Вчера получил Ваше письмо. Рад тому, что Вы уже здоровы. Эпидемия испанки или, как ее у нас именовали, фестиваль (у Вас — сингапурский) грипп, была и в Днепропетровске, но уже схлынула. Как я Вам уже писал, Е. П. Кастнер приятно, что письмо ее *beau frere'a* (фр. зять, свояк. — Ю. В.) нашло ценителя и попадет на хранение в надежные руки. Так что сомневаюсь в том, чтобы мне надо бы было «замолвить словечко». Впрочем, при случае с удовольствием сделаю это для Вас. Польщен и обрадован Вашим и проф[ессора] И. И. Шафрановского советом сесть за перо и бумагу, ибо «... о Ваших коллегах сведений в литературе очень мало...». Спасибо вам обоим за память, внимание и предложение! Что же касается днепропетровских ученых, то ведь уже в моих «Воспоминаниях о минералогах» есть кое-что о П. В. Брянцеве и о том, в каком духе и направлении вел Л. Л. Иванов преподавание минералогии. У меня и раньше была мысль написать воспоминания о Л. Л. Иванове, но в связи с тем, что и вы, и В. В. Тихомиров забраковали мои «Воспоминания» к печати, у меня пропала охота продолжать их дальше — работать, так сказать, впустую. Теперь же после Вашего письма сяду за очерк о Л. Л. Иванове и пришлю его Вам, когда он будет написан. Пока же на днях вышло Вам мои воспоминания о Г. К. Фельдмане (получение прошу подтвердить), тоже Вами однажды забракованные к печати и мне возвращенные. В них Вы встретите кое-что о наших учителях и об основных путях воспитания геологов в нашем институте. Были у меня отдельно написанные материалы — очерк об И. И. Танатаре, но не знаю, где они теперь завалялись. Поищу и если найду — пришлю Вам. Да беда в том, что все эти очерки — рукописи, ибо сейчас в Днепропетровске нет в продаже пишущих машинок. Наконец, если найдете нужным, рекомендую запросить у В. В. Тихомирова мой написанный всего в одном экземпляре очерк о Н. М. Федоровском — дополнение к «Воспоминаниям о минералогах». В нем сделан упор на такие стороны облика покойного Николая Михайловича, которые мало кому известны, то есть на его революционную и литературную деятельность. В виде иллюстрации к ним приложено несколько стихов Н. М. Федоровского, написанных им в последние годы и им присланных мне из Норильска. Подлинники (автографы) как этих стихов, так и двух норильских поэм «Кармен» и «Светлана» хранятся в личном архиве моей приятельницы Светланы Мироновны Готвальд (Одесса, ул. Советской Армии, д. 21, кв. 17). Если они Вас для Вашего собрания рукописей заинтересуют, попросите ее (со ссылкой на меня) снять с них и прислать Вам копии или, если Вы рассчитываете снять копии лично, прислать Вам подлинники на время. Кончаю. Всего лучшего. Спасибо за па-

мать. Поклон И. И. Шафрановскому. Пишите. Ваш (подпись).

Р. С. Да, в моих «Воспоминаниях» в очерке об А. К. Болдыреве упоминается ассистент Анатолия Капитоновича, фамилию которого я забыл. Недавно я получил в подарок из Магадана несколько колымских изданий, его очерки-воспоминания, и они мне напомнили его фамилию. Прошу ее в «Воспоминаниях» уточнить — Е. К. Устиев (Устиев, 1956, 1966, 1977). (Родился в 1909, окончил ЛГУ в 1930, в 1930–1937 работал в Минералогическом и Петрографическом институтах АН СССР, ученик Ф. Ю. Левинсон-Лессинга, в 1937 репрессирован, в 1940–1956 — геолог «Дальстроя», с 1946 руководил петрографической экспедицией Геологического управления, первооткрыватель Анюйского вулкана в 1952, в 1955 умудрился защитить кандидатскую и докторскую диссертации (круче, чем история с диссертациями Н. П. Юшкина), до смерти в 1970 — сотрудник ИГЕМ АН СССР. — Ю. В.)

Р. С. Не имея возможности — по состоянию здоровья — продолжать научную работу по минералогии и не желая порывать с естественно-научной деятельностью, я самоучкой переквалифицировался — вернулся к увлечению лет гимназических — к востоковедению (тюркологии). За последние годы уже сдал в печать три статьи и держу в рукописи четвертую. Словом, работаю.

20.XI.1957

25.XI.1957, 25.XI.1957

Глубокоуважаемый Димитрий Петрович! Вчера написал и сегодня утром отправил Вам письмо. А час тому назад позвонила ко мне по телефону Елена Петровна [Кастнер]. Она просит Вас написать, что так как она больна, то не в состоянии ответить Вам лично на Ваше письмо, за что просит Вас ее простить, а также, что письмо проф[ессора] С. А. Заборовского Вы можете оставить у себя в Вашем собрании рукописей и что ей будет очень приятно, если это письмо принесет хоть какую-нибудь пользу. Жму руку. Примите мои наилучшие пожелания. Поклон проф[ессору] И. И. Шафрановскому. Ваш (подпись).

4.XII.1957

9.XII.1957, 16.XII.1957

Глубокоуважаемый Димитрий Петрович! Выполняя свое обещание, при сем посылаю Вам написанные под влиянием поданной Вами идеи «Воспоминания об Л. Л. Иванове» (дата в конце рукописи: ноябрь-декабрь 1957. — Ю. В.). Хочу надеяться, что они представляют хотя бы некоторое отдаленное подобие интереса. Делайте с ними, что найдете нужным, целесообразным и возможным. Если удастся их как-нибудь куда-либо пристроить в печать (тем более, что недавно исполнилось 10 лет со дня смерти Л[еонида] Л[икарионовича]) — буду глубоко признателен. Если же нет — можете, если у Вас будет желание, оставить их в Вашем собрании наряду с «Воспоминаниями о минералогах» и очерком о Н. М. Федоровском (если, следуя моему указанию, Вы его запросили от В. В. Тихомирова) (дата в конце рукописи: 27 марта 1957. — Ю. В.). Обещанные Вам мною «Воспоминания о Г. К. Фельдмане» вышло в ближайшее время. Сдача их на почту задерживается тем, что я по состоянию моего здоровья (паралич) лично в город выходить не могу и все мои «почтовые дела» по сему вынужден перепоручить сыну, который бывает у



меня редко, раз в полтора-два месяца. Кончаю. Пишите. Всего лучшего. Поклон И. И. Шафрановскому. Жму руку. Ваш (подпись).

Р. С. Д. П., к Вам просьба: как я Вам писал уже, у нас нет пиш[ущих] машинок, и поэтому очерк о Л. Л. Иванове я отсылаю Вам, не оставив себе копию. Нельзя ли это поручить у Вас какой-либо машинистке, разумеется, сообщив мне стоимость этой работы? Буду глубоко благодарен, а пока прошу простить за беспокойство. *(В архиве найден второй экземпляр машинописи на 7 страницах через 1.5 интервала. Из дальнейшего следует, что первый был послан автору. — Ю. В.)*

22.XII.1957

Глубокоуважаемый Дмитрий Петрович! Настоящим с благодарностью подтверждаю получение от Вас вчера заказного письма с приложением моего очерка об Л. Л. Иванове. Спасибо великое за переписку его на машинке! Следуя Вашей просьбе-совету, тотчас по прочтении Вашего письма написал В. В. Тихомирову с просьбой по возможности немедленно по получении сего прислать мне мой очерк о Н. М. Федоровском. По получении этой рукописи сразу пошлю ее Вам. А пока еще раз советую-напоминаю выписать из Одессы (ул. Советской Армии, д. 21, кв. 17, Светлана Мироновна Готвальд) со ссылкой на меня во временное пользование для снятия копий подлинники-автографы стихов Н. М. [Федоровского] и двух его поэм «Кармен» и «Светлана», хранящиеся в ее личном архиве. Не пожалеете, для Вашей коллекции рукописей это вклад не менее любопытный, чем письмо С. А. Заборовского. Я, как и Вы, также «в претензии» на [В. В.] Тихомирова за «систематическое игнорирование некоторых статей по истории нашей минералогии». Создается впечатление, что они упорно не печатают периферийных авторов и публикуют только статьи своих москвичей-сотрудников АН СССР. К сожалению, до сих пор никак не могу найти обещанные Вам мои очерки о Г. К. Фельдмане и И. И. Танатаре. *(Вероятно, утеряны, но очерк об И. И. Танатаре (то ли?) позднее увидел свет (Микей, 2006). — Ю. В.)*. Буду продолжать искать и, найдя, вышлю Вам. Всего лучшего. Поклон проф[ессору] И. И. Шафрановскому. Жму руку. Ваш (подпись).

11.I.1958

15.I.1958, 17.I.1958

Глубокоуважаемый Дмитрий Петрович! Разрешите обратиться к Вам с просьбой о помощи. Дело в том, что мне в голову пришла идея одной работы геохимического характера, как мне кажется, не совсем безынтересной. Хочу надеяться, что, если мне удастся ее написать и опубликовать, то она заслужит и Ваше — лестное для меня — одобрение. В качестве исходного материала для нее мне нужен по возможности детальный и полный перечень основных реакций генезиса минералов в земной коре, написанных языком химических уравнений. Насколько я помню, такую выборку уравнений минерогенеза можно бы сделать из «Минералогии» Н. М. Федоровского, часть II «Генезис минералов» (Федоровский, 1923). Возможно, что за годы моего изъятия из жизни (1937–1952) вышла какая-либо более новая и современная «Минералогия», оставшаяся мне, поневоле отставшему от хода развития нашей науки, неизвестной. Но как бы то ни было, несмо-

тря на самые усиленные поиски в течение нескольких лет, я не могу найти в Днепропетровске «Минералогия» покойного Николая Михайловича. Вот я и решил попросить Вас: не сможете ли Вы помочь мне, прислав на самый короткий (Вами установленный) срок нужную мне часть «Минералогии» [Н. М.] Федоровского или, если есть мне неизвестные более новые и для моих целей подходящие, других авторов, то их. Буду Вам глубоко признателен и честно верну в указанный Вами срок, а пока, Бога ради, простите за навязчивость и очередное беспокойство. Всего лучшего. Поклон проф[ессору] И. И. Шафрановскому и вам обоим от меня поздравления и наилучшие пожелания (простите за запоздалые). С Новым 1958 годом! Жму руку. Ваш (подпись).

Р. С. Да! Несмотря на то, что я тотчас, как Вам обещал, написал В. В. Тихомирову о немедленной присылке мне моих «Очерков» о Н. М. Федоровском, от него до сих пор ничего нет. По получении сразу вышлю Вам.

Р. С. На днях прочел интересные — в основном ленинградские — мемуары Ал. Алтаев[а] (Алтаев, 1957). Построены они в виде серии отдельных очерков-глав, посвященных каждый одному лицу. Но в них часто упоминается геолог-географ [А. В.] Нечаев, переводчик «Кристаллографии» [П.] Грота, с которым (с переводчиком. — Ю. В.) автор был долго знаком, часто и близко сталкивался. Вот бы Вам связаться с автором и побудить его написать еще очерк о [А. В.] Нечаеве, ведь это автор учебников минералогии и кристаллографии, по которым училось еще наше поколение (Нечаев, 1901, 1907, 1908). Всего лучшего.

12.I.1958

Глубокоуважаемый Дмитрий Петрович! В дополнение к вчера Вам посланному письму при сем посылаю Вам вчера же полученные мною материалы о Н. М. Федоровском. Получение прошу подтвердить. Всего лучшего. Жму руку. Ваш (подпись).

24.I.1958

28.I.1958, 28.I.1958

Глубокоуважаемый Дмитрий Петрович! Разрешите мне глубоко и искренне поблагодарить Вас за книгу Н. М. Федоровского, которую вместе с Вашим препроводительным письмом я получил вчера. Дабы не подводить Вас задержкой горноинститутской книги, сегодня отдал ее для немедленной отсылки Вам авиапочтой (ибо сам я, будучи беспальным после ампутации, не могу упаковывать бандероль и, будучи как паралитик безногим, не могу относить ее на почту). К сожалению, это не то, что я просил. Мне хотелось посмотреть не «Генетическую минералогия» Н. М., а его «Курс минералогии», в котором один из трех томов так и назывался «Генезис минералов» (два других были «Определение м[инерало]в» (паяльная трубка) и «Описание минералов»). Вы пишете: «Поэтому многое, очень многое требует пересмотра». Спасибо за совет! Почти то же писал и я Вам, говоря, что за годы моего изъятия из жизни я безусловно отстал, что, возможно, есть более новые «Минералогии», более по современному трактующие проблемы минерогенеза и их химизм, но что мне в лагерях они остались недоступны, и я их потому не знаю. Кончаю еще раз, спасибо! Поклон проф[ессору] И. И. Шафрановскому.



Простите за беспокойство. Всего лучшего. Жму руку.
(Подпись).

4.II.1958

Многоуважаемый Димитрий Петрович! С признательностью подтверждаю получение Вашей открытки и книги Н. М. Федоровского. Большое Вам спасибо за отзывчивость и товарищеское содействие! Постараюсь книгу побыстрее проработать и срочно затем сдать для обратной отсылки Вам. К сожалению, Вы в открытке не пишете и я не знаю, получили ли Вы посланную Вам авиаказной бандеролью «Генетическую минералогию» из библиотеки Л[енинградского] Г[орного] И[нститута]. Еще раз спасибо! Всего лучшего. Жму руку. Уваж[ающий] Вас (подпись).

9.II.1958

2.III.1958

Почтовая карточка. Куда: Ленинград, В178, 15-я линия, д. 34, кв. 15. Кому: профессору Димитрию Петровичу Григорьеву. Адрес отправителя: Днепрпетровск, п/о 10, ул. 2-я Севастопольская, д. 5, А. Я. Микей.

8.III.1958, 9.III.1958

Глубокоуважаемый Димитрий Петрович! Сегодня отдал для отсылки — возвратил Вам «Генезис» [Н. М.] Федоровского. Еще раз спасибо за услугу и содействие! Очень прошу подтвердить получение его и ранее авиаказным посланной Вам книги из Горного института. Всего лучшего. Жму руку. Благодарный (подпись).

Заключение

Письма охватывают период с 10.IX.1953 по 2.III.1958. Дата реабилитации 14.III.1956 — примерно посередине, о ней А. Я. Микей деликатно (на всякий случай — время было такое) сообщил адресату. Но тон писем не изменился, остался таким же ровным и вежливым. Очевидно, автор сохранил в колымских лагерях достоинство российского интеллигента. К сожалению, у нас нет ответов Д. П. Григорьева. По его отметкам на письмах, близким и даже совпадающим, видно, что переписка была ему дорога. Это подтверждается перепечаткой рукописи А. Я. Микей, посылками книг Н. М. Федоровского и читается между строк... Непонятно прекращение переписки весной 1958, ведь с «изъятием из жизни» А. Я. Микей боролся еще более трех лет. Возможно, письма найдутся.

Не будем морализаторствовать на тему репрессий, погубивших многих геологов и не только их. Дадим слово поэту Я. А. Сатуновскому (2001), знавшему нашего героя лично (родился в 1913 в Екатеринославе, в 1938 окончил Днепрпетровский госуниверситет по кафедре физической химии, с 1939 — в армии, прошел войну и был ранен, до 1966 работал инженером-химиком, попутно написал 14 книг для детей, умер в Москве в 1982). Критики считают его «кристаллографический» верлибр сюрреалистичным. На наш взгляд — не более, чем жизнь профессора А. Я. Микей.

Поговорим о кристаллах.

Бывают кристаллы —

Изольды и Тристаны.

Лоллобриджиды, Мэрилин Монро.

Кристалл — дерево и кристалл — вино.

У нас в университете кристаллографию

преподавал профессор Микей

Александр Яковлевич. Его посадили в 37-м.

Когда его выпустили, он... Нет, не могу.

А вы говорите — Лоллобриджиды.

15.07.63

Судя по всему, А. Я. Микей был отличным преподавателем, сумел увлечь физико-химика кристаллографией и минералогией. Может быть, тот потому и поэтом стал...

Я летатлин.

Лечу, куда хочу, крылышку

между сталактитами и сталагмитами.

27.07.64

Личные архивы — важный источник знаний о прошлом. Личная переписка, цепляющая имя за имя и событие за событие, заполняет пространство между звучными датами и создает плотный пласт истории, в котором каждой фоссилии найдется свое место. Отдадим должное профессору А. Я. Микей, написавшему воспоминания и письма изуродованными на лесоповалах руками, и профессору Д. П. Григорьеву, сохранившему рукописи до лучших времен.

Автор благодарит рецензентов за конструктивные замечания.

Литература / References

Алтаев Ал. (Ямщикова М. В.) Памятные встречи: воспоминания о русских художниках и артистах. М.: Гослитиздат, 1957. 424 с.

Altaev Al. (Yamschikova M. V.) Memorable meetings: memories of Russian artists and performers. Moscow: Goslitizdat, 1957, 424 p. (in Russian)

Григорьев Д. П., Шафрановский И. И. Выдающиеся русские минералоги. М.; Л.: Изд. АН СССР, 1949. 275 с.

Grigoriev D. P., Shafranovsky I. I. Outstanding Russian mineralogists. Moscow, Leningrad: Acad. Sci. USSR, 1949, 275 p. (in Russian)

Микей А. Я. Про некоторые физические и физико-химические свойства глауконитов околлиц Днепрпетровска // Укр. хим. ж-л. 1935. № 2. С. 12–23.

Mickey A. Ya. On some physical and physico-chemical features of glauconites of the outskirts of Dnepropetrovsk. Ukrainian chem. J., 1935, No. 2, pp. 12–23. (in Russian)

Микей А. Я. К вопросу о химической природе и строении глауконита // К 50-летию акад. В. И. Вернадского. Т. 2. Харьков, 1936. С. 85–94.

Mickey A. Ya. On the question of the chemical nature and structure of glauconite. Marking the 50th anniversary of Academician V. I. Vernadsky. V. 2, Kharkov, 1936, pp. 85–94. (in Russian)

Микей А. Я. Некоторые соображения о генезисе месторождений монотермитовых огнеупорных глин Часов-Ярского типа и природе монотермита // Вопр. минералогии осадочных образований. Львов, 1955. С. 194–203.

Mickey A. Ya. Some considerations on the genesis of deposits of monotermitic refractory clays of the Chasov-Yarsky type and the nature of monotermitic. Questions of mineralogy of sedimentary formations. Lvov, 1955, pp. 194–203. (in Russian)



- Микей А. Я. Листок из венка воспоминаний // Швидько А. К. Криворожский Галилей: к 125-летию проф. И. И. Танатара. Днепропетровск: Изд. НГУ, 2006. С. 109–120.
Mickey A. Ya. A leaf from a wreath of memories. In: Shvid'ko A. K. Galileo from Krivoy Rog: 125th anniversary of Professor I. I. Tanatar. Dnepropetrovsk: NSU Press, 2006, pp. 109–120. (in Russian)
- Нечаев А. В. Кристаллография и минералогия. Киев: Сотрудник, 1901. 172 с.
Nechaev A. V. Crystallography and mineralogy. Kiev: Sotrudnik Press, 1901, 172 p. (in Russian)
- Нечаев А. В. Кристаллография геометрическая, физическая и физико-химическая. Киев: Сотрудник, 1907. 192 с.
Nechaev A. V. Geometric, physical and physical-chemical crystallography. Kiev: Sotrudnik, 1907, 192 p. (in Russian)
- Нечаев А. В. Минералогия. Киев: Сотрудник, 1908. 326 с.
Nechaev A. V. Mineralogy. Kiev: Sotrudnik Press, 1908, 326 p. (in Russian)
- Сатуновский Я. А. Среди бела дня. М.: Изд. ОГИ, 2001. 112 с.
Satunovsky Ya. A. In broad daylight. Moscow: OGI Press, 2001, 112 p. (in Russian)
- Устиев Е. К. Вулкан в Заполярье. Магадан: Обл. кн. изд., 1956. 64 с.
Ustiev E. K. Volcano in the Polar Region. Magadan: Reg. Book Press, 1956, 64 p. (in Russian)
- Устиев Е. К. По ту сторону ночи. М.: Мысль, 1966. 185 с.
Ustiev E. K. On the other side of the night. Moscow: Mysl, 1966, 185 p. (in Russian)
- Устиев Е. К. У истоков золотой реки. М.: Мысль, 1977. 105 с.
Ustiev E. K. At the source of a golden river. Moscow: Mysl, 1977, 105 p. (in Russian)
- Федоровский Н. М. Курс минералогии. М.: Гостехиздат, 1923. Ч. 1. Генезис минералов. 200 с.; ч. 2. Описание минералов. 175 с.; ч. 3. Определение минералов. 174 с.
Fedorovsky N. M. Mineralogy course. Moscow: Gostekhizdat, 1923. Pt. 1, Genesis of minerals, 200 p. Pt. 2, Description of minerals, 175 p. Pt. 3, Definition of minerals, 174 p. (in Russian)

Поступила в редакцию / Received 25.07.2023



К вопросу о возрасте джежимской свиты Южного Тимана

Н. Ю. Никулова, К. В. Куликова, А. Н. Сандула

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

Приведено описание гальки яшмоидов, обнаруженной в гравелитах джежимской свиты на возвышенности Жежимпарма* на Южном Тимане. Сделан вывод, что одним из источников обломочного материала послужили магматические породы орогена тиманид (доуралид), а возраст отложений джежимской свиты не может быть древнее венда.

Ключевые слова: Южный Тиман, рифей, джежимская свита, галька, яшма, офиолиты

On the question of the age of the Dzhezhim formation of the South Timan

N. Y. Nikulova, K. V. Kulikova, A. N. Sandula

Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar

We have described jasper pebbles from gravelites of the Dzhezhim formation on the Zhezhimparma uplift in the Southern Timan. The chip has a zonal structure. The central part is composed of devitrified volcanic glass and is surrounded by the rocks with an oolitic and crustified structure, composed of hematite-pigmented microgranular hexagonal quartz aggregates. We made a conclusion that one of the sources of the detrital material was rocks of timanide (preuralide) orogen, which final collision stage was Late Vendian by the age.

Keywords: South Timan, Riphean, Dzhezhim formation, pebbles, jasper, ophiolites

Введение

На Южном Тимане в районе поднятия Жежимпарма и Немского выступа наблюдаются немногочисленные выходы позднедокембрийского фундамента Печорской плиты. Основание фундамента сложено терригенными породами, выделяемыми в составе джежимской свиты, относимой к верхнему рифею (RF₃dž) и представленной аркозовыми песчаниками с прослоями гравелитов и алевролитов (Государственная..., 2005; 2018). Эти образования принято считать возрастным и фациальным аналогом золотоносной аньюгской свиты (RF₃an) Среднего Тимана (Тиманский..., 2009).

В настоящее время отсутствуют однозначные данные о возрасте джежимской свиты. Датирование зерен детритового циркона из песчаников джежимской свиты на возвышенности Жежимпарма (точка I на рис. 1), проведенное Н. Б. Кузнецовым и соавторами, показало, что возраст наиболее молодых зерен циркона составляет около 1024 ± 18 млн лет, что, как отмечают авторы, не противоречит существующим представлениям о позднерифейском возрасте толщи (Кузнецов и др., 2010).

На Немской возвышенности, расположенной в 90 км к юго-востоку от поднятия Жежимпарма (точка III на рис. 1), возраст монацита из элювиально-делювиальных образований по породам джежимской свиты составил: 1100 ± 24 млн лет по $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ и 817 ± 127 млн лет по $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$. Неоднозначный результат дало и определение возраста микрофоссилий — верхней рифей или средний-верхний рифей (Государственная..., 2018).

Датирование зерен детритового циркона из песчаников джежимской свиты карьера Вадьявож позволило установить, что минимальный возраст циркона составляет 1457 ± 15 млн лет, что не противоречит представлению о позднерифейском возрасте пород (Гракова и др., 2024). Песчаники джежимской свиты Южного Тимана по форме кривых распределения плотности вероятности возраста зерен детритового циркона сходны с позднерифейскими песчаниками Юго-Западного Прионежья, Северного Приладожья и Южного Урала и были сформированы, вероятно, в пределах единого осадочного бассейна за счет разрушения и переотложения материала кристаллических комплексов древнего фундамента Восточно-Европейской платформы (Кузнецов и др., 2006; Кузнецов и др., 2014а; Кузнецов и др., 2014б).

В 2023 г. появились данные об обнаружении в породах джежимской свиты возвышенности Жежимпарма комплекса макрофоссилий, на основании которого возраст джежимской свиты может соответствовать

* Название возвышенности согласно Госреестру географических названий Республики Коми по состоянию на 15.12.2022 (<https://cgkipd.ru/science/names/reestry-gkgn.php>). На географических и геологических картах более раннего периода данная возвышенность была обозначена как Джеджимпарма, а также Жежимпарма (Государственная..., 2005, 2018).



позднему венду (Колесников и др., 2023). Но пока изменения в действующую стратиграфическую схему не внесены, при описании разрезов используют стратиграфическое расчленение, принятое на существующих геологических картах (Государственная..., 2005, 2018).

Важной особенностью слагающих основную часть разреза джежимской свиты аркозовых песчаников является присутствие в них обломков минералов кислых магматических пород — зерен полевых шпатов и биотита. Встречены в обломочных породах джежимской свиты и единичные мелкие гальки гранитоидов. В гравелитовых прослоях обломки кислых магматических пород (интрузивных и изверженных) составляют до 20 % от общего количества обломков. Примерно 80 % приходится на монокварцевые породы — крупнокристаллический кварц и кварциты.

Результаты исследований

При изучении состава обломочного материала гравелитов из карьера Джежимский (61°42'54.7" с. ш., 54°20'57.8" в. д., точка II на рис. 1) была обнаружена галька красных яшмоидов. Порода, слагающая эту гальку, имеет неоднородный состав и концентрически-зональное строение. В центральной части располагается отделенное гематитовой каймой обособление неправильной формы (1 на рис. 2, b) диаметром около 0.5 см, сложенное предположительно девитрифицированным вулканическим стеклом — на отдельных участках аморфным, неравномерно пигментированным тонкодисперсным гематитом — агрегатом, структура которого напоминает гиалокластит (рис. 2, c). Это образование окружено «каймой» (2 на рис. 2, b) толщиной до 0.5 см, также имеющей неоднородное строение.

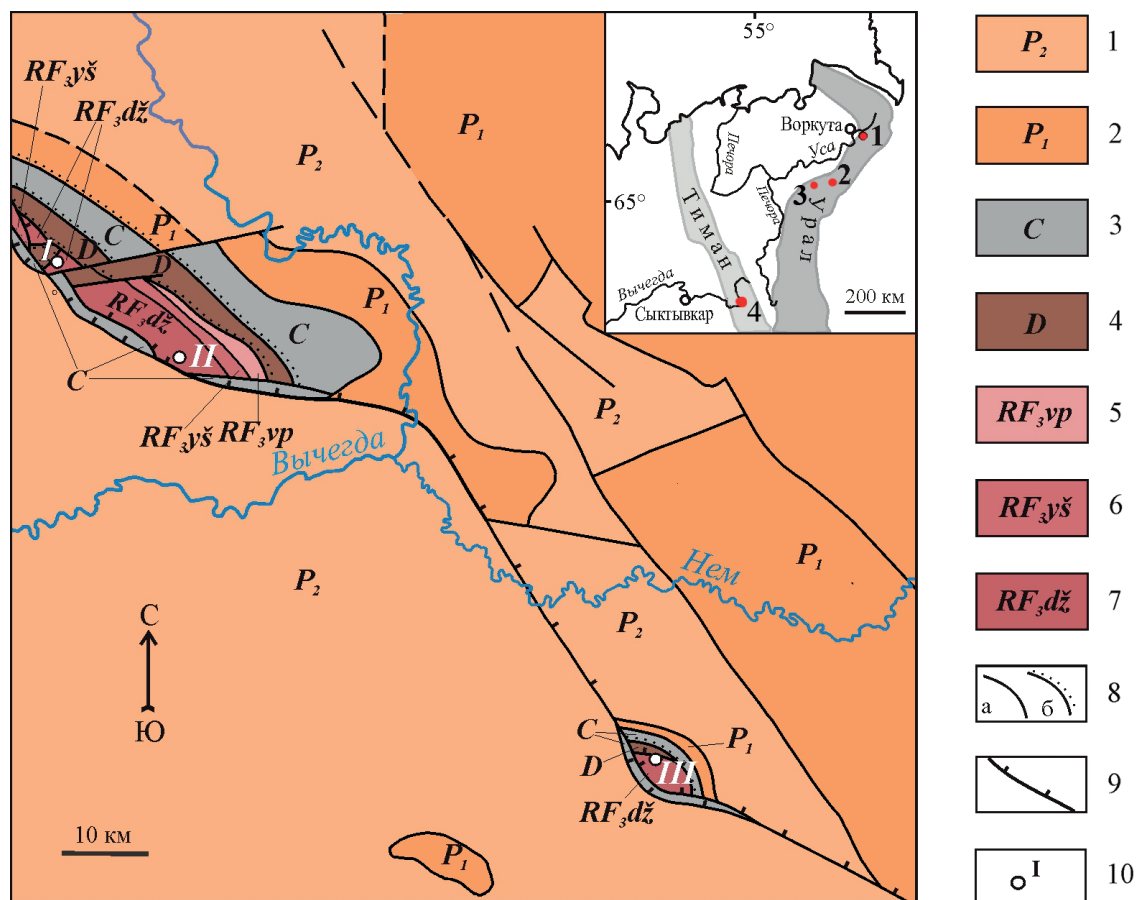


Рис. 1. Местоположение изученных разрезов на схематической геологической карте района исследований (по: Государственная..., 2005)

Условные обозначения: 1–2 пермская система: 1 — нижний отдел, известняки, доломиты, алевролиты, песчаники, гипсы; 2 — верхний отдел, глины, известняки, песчаники; 3 — каменноугольная система: известняки, доломиты, глинистые известняки, глины; 4 — девонская система, средний-верхний отделы: гравелиты, песчаники, конгломераты, алевролиты; 5–7 — рифейская эратема: 5 — вапольская свита: доломиты с прослоями песчаников, аргиллитов и кремней; 6 — ышкесская свита: доломиты, алевролиты, аргиллиты; 7 — джежимская свита: песчаники, алевролиты, гравелиты; 8 — геологические границы: а — согласные, б — несогласные; 9 — надвиг; 10 — точки наблюдения: 1 — кряж Енганепэ; 2 — р. Дзеляю; 3 — увал Кача-Мыльк; 4 — возвышенность Жежимпарма и Немский выступ; карьеры: I — Асывовож; II — Джежимский; III — Вадьявовж

Fig. 1. Schematic geological map (according to: State..., 2005). Legend: 1–2 Permian system: 1 — lower section, limestones, dolomites, siltstones, sandstones, gypsum; 2 — upper section, clays, limestones, sandstones; 3 — carboniferous system: limestones, dolomites, clay limestones, clays; 4 — Devonian system, middle-upper divisions: gravelites, sandstones, conglomerates, siltstones; 5–7 — Riphean erathema: 5 — Vapol formation: dolomites with interlayers of sandstones, mudstones and flints; 6 — Oykemess formation: dolomites, siltstones, mudstones; 7 — Dzhezhim formation: sandstones, siltstones, gravelites; 8 — geological boundaries: a — consonant, b — dissonant; 9 — thrust; 10 — studied sections: 1 — Engane-Pe ridge; 2 — Kacha-Mylk ridge; 3 — Dgelyau river; 4 — Zhezhiparma and Nem Hills; I — Asyvvozh quarry; II — Dzhezhim quarry; III — Vad'ya-Vozh quarry

ение и оолитовую структуру. Силицитовый, разбитый разноразмерными микротрещинами брекчированный матрикс состоит из округлых образований, сложенных пигментированным тонкодисперсным гематитом и концентрическими и веерообразно расположенными микрокристаллами кварца (халцедона). Округлые образования расположены равномерно или сгруппированы в кольца и цепочки (рис. 2, d, e). Оолиты с интенсивно пигментированными центральными частями имеют размеры около 0.1 мм. Пигментация постепенно исчезает на периферии, каждое «зерно» окружено тончайшей корочкой параллельно ориентированных прозрачных кристаллов кварца.

Внешняя зона гальки толщиной около 2 мм имеет крустификационную структуру и сложена относительно чистыми или зонально окрашенными гидроксидами железа и образующими тончайшие корочки шестоватыми микрозернами кварца (3 на рис. 2, b).

Возникновение своеобразной зональной структуры может быть связано с процессами перераспределения вещества в неуплотненной осадке в процессе диагенеза. Последовавшие в стадии катагенеза преобразования привели к возникновению трещин, в том числе сместивших относительно друг друга отдельные участки породы (рис. 2, b, f). В результате растворения и последующей перекристаллизации трещины были заполнены микрозернистым кварцем и кварцево-слюдистым агрегатом.

Обсуждение результатов и выводы

Известно, что в зонах спрединга происходит формирование пиллоу-базальтов. В отдельных случаях при излиянии на больших глубинах порции расплава могут прийти в соприкосновение с глубоководными осад-

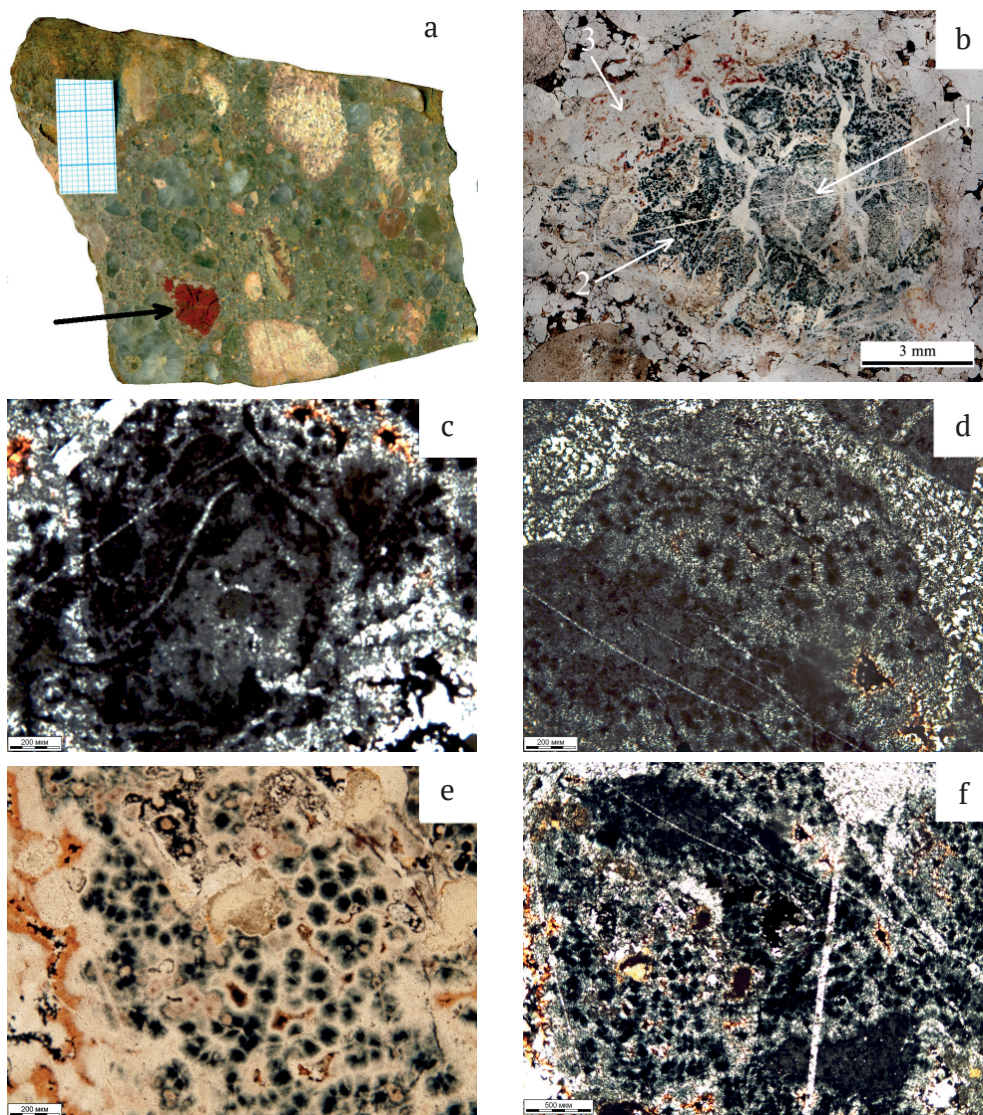


Рис. 2. Галька яшмоидов в гравелите, обр. Д-1: а — полированный образец; б — зональное строение; в — внутренняя часть (зона 1 на рис. 2, б), сложенная девитрифицированным вулканическим стеклом; д — участок с оолитовой структурой (зона 2 на рис. 2, б) и внешняя непигментированная зона (зона 3 на рис. 2, б); е — оолитовая структура и крустификационная кайма (зоны 2 и 3 на рис. 2, б); ф — микротрещины. Фото в, д, г — николи скрещены; б, ф — в проходящем свете

Fig. 2. Jasper pebbles in gravelite, sample Д-1: а — polished sample; б — zonal structure; в — an inner part (zone 1 in Fig. 2 б) composed of devitrified volcanic glass; д — an area with an oolitic structure (zone 2 in Fig. 2 б) and an external non-pigmented zone (zone 3 in Fig. 2 б); е — oolitic structure and crustification rim (zones 2 and 3 in Fig. 2 б); ф — microcracks. Photos в, д, е — nikols are crossed; б, д — in passing light



ками, часто кремнистого состава. При литификации и дальнейшем выведении (обдукции) частей океанического разреза (офиолитовых комплексов) в верхние горизонты коры его кремнистые участки могут быть подвержены метаморфизму и преобразовываться в яшмоиды. Яшмоиды, которые часто входят в состав офиолитовых комплексов в зонах орогенов, могут подвергаться денудации, а их гальки поступать в область осадконакопления.

Поскольку возраст пород джежимской свиты условно докембрийский, соответственно, попадание гальки яшмоидов в эту толщу должно быть связано с размывом докембрийских офиолитов. Офиолитовые комплексы позднерифейского возраста формировались на стадии тиманид (доуралид) (Kuznetsov et al., 2007; Пучков, 2010; Пучков и др., 2022). Выходы этих комплексов на севере Урала известны на хребте Енганепэ Полярного Урала (точка 1 на врезке к рис. 1), где фрагментарно обнажен серпентинитовый меланж с блоками гипербазитов, габброидов, подушечных базальтов и секущих их кварцевых диоритов, тоналитов и плагиогранитов. Возраст последних составляет 670 млн лет (Душин, 1998; Scarrow et al., 2001; Khain et al., 2003). На увале Кача-Мыльк (точка 3 на врезке к рис. 1), в скважинах и по геофизическим данным выделен Харотский гипербазитовый массив докембрийского возраста (Шишкин, Лапшин; 1996). В южной части Полярного Урала — ультрабазит-базитовый блок Дзеляю (точка 2 на врезке к рис. 1), возраст цирконов из габброноритов блока составляет 578 ± 11 млн лет (Remizov, Pearse; 2004). То есть можно предположить, что встраивание позднерифейских офиолитов в структуру орогена, который впоследствии испытал разрыв, происходило в пострифейское время.

Находка гальки яшмоида позволяет сделать следующие выводы.

Во время накопления терригенной толщи джежимской свиты регион Южного Тимана располагался на окраине Восточно-Европейской платформы, а одним из источников обломочного материала служили магматические породы орогена тиманид (доуралид), завершающая коллизионная стадия которого фиксируется на рубеже 544–557 млн лет (Андреичев и др., 2017), что соответствует позднему венду.

Терригенные отложения джежимской свиты были сформированы после позднего рифея, что подтверждает предположение А. В. Колесникова и соавторов (Колесников и др., 2023) о вендском возрасте терригенной толщи.

Работа выполнена в рамках темы НИР ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (ГР № 122040600013-9).

Литература / References

- Андреичев В. Л., Соболева А. А., Довжикова Е. Г., Миллер Э. Л., Кобл М. А., Ларионов А. Н., Вакуленко О. В., Сергеев С. А. Возраст гранитоидов Припечорской разломной зоны фундамента Печорской синеклизы: первые U-Pb (SIMS)-данные // Доклады Академии наук. 2017. Т. 474. № 3. С. 321–326.
- Andreichiev V. L., Soboleva A. A., Dovzhikova E. G., Miller E. L., Coble M. A., Larionov A. N., Vakulenko O. V., and Sergeev S. A. Age of Granitoids in the Pripechora Fault Zone of the Basement of Pechora Basin: First U-Pb (SIMS) data. Doklady Earth Sciences, 2017, V. 474, Part 1, pp. 498–502. DOI: 10.1134/S1028334X17050191
- Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1: 1000 000 (третье поколение). Серия Уральская. Лист Р-40 — Североуральск. Объясн. записка. СПб.: Картограф. фабрика ВСЕГЕИ. СПб., 2005. 332 с.
- State geological map of the Russian Federation scale 1: 1000 000 (third generation). The Ural series. Sheet R-40-Northern Ural. An explanatory note. St. Petersburg: VSEGEI Cartographic Factory, 2005, 332 p. (in Russian)
- Государственная геологическая карта Российской Федерации. Издание второе. Масштаб 1 : 200 000. Серия Тиманская. Лист Р-40-XXVI (Канада). Объяснит. записка. М.: Московский филиал ВСЕГЕИ, 2018. 105 с.
- State Geological Map of the Russian Federation. The second edition. Scale 1 : 200,000. The Timan series. Sheet R-40-XXVI (Ditch). Explanatory note. Moscow: Moscow branch VSEGEI, 2018, 105 p. (in Russian)
- Гракова О. В., Никулова Н. Ю., Хубанов В. Б. U/Pb-возраст, строение и источники сноса обломочного циркона из верхнерифейских метапесчаников Немской возвышенности (Южный Тиман) // Геология и минеральные ресурсы Европейского Северо-Востока России: Материалы XVIII Геологического съезда Республики Коми. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2024. Т. II. С. 24–27.
- Grakova O. V., Nikulova N. Yu., Khubanov V. B. U/Pb-age, structure and source areas of clastic zircon from Upper Riphean metasandstones of the Nem uplift (South Timan). Geology and mineral resources of the European North-East of Russia: Proceedings of the 18th Geological Congress of the Komi Republic. Syktyvkar: IG Komi SC UB RAS, 2024, V. 2, pp. 24–27. (in Russian)
- Душин В. А. Рифейская офиолитовая ассоциация Полярного Урала // Известия Уральской горно-геологической академии. 1998. Вып. 8. Екатеринбург. С. 32–38.
- Dushin V. A. Riphean ophiolite association of the Polar Urals. Proceedings of the Ural Mining and Geological Academy, 8, 1998, Yekaterinburg, pp. 32–38 (in Russian)
- Колесников А. В., Латышева И. В., Шацилло А. В., Кузнецов Н. Б., Колесников А. С., Десяткин В. Д., Романюк Т. В. Биота эдиакарского типа в верхнем докембрии тиманского кряжа (возвышенность Джежим-Парма, Республика Коми) // Доклады Российской академии наук. Науки о Земле. 2023. Т. 510. № 1. С. 61–65.
- Kolesnikov A. V., Latysheva I. V., Shatsillo A. V., Kuznetsov N. B., Kolesnikov A. S., Desiatkin V. D., Romanyuk T. V. Ediacara-type biota in the Upper Precambrian of the Timan Range (Dzhezhim–Parma uplift, Komi Republic). Doklady Earth Sciences, 2023, V. 510, No. 1, pp. 289–292. DOI: 10.1134/S1028334X23600032 (in Russian)
- Кузнецов Н. Б., Соболева А. А., Удоратина О. В. и др. Доуральская тектоническая эволюция северо-восточного и восточного обрамления Восточно-Европейской платформы. Ст. 1. Прототуралиты, Тиманиды и Доордовикские гранитоидные вулcano-плутонические ассоциации севера Урала и Тимано-Печорского региона // Литосфера. 2006. № 4. С. 3–22.
- Kuznetsov N. B., Soboleva A. A., Udoratina O. V. et al. The Pre-Ural tectonic evolution of the northeastern and eastern framing of the East European Platform. Article 1. Protouralides, Timanides and Preordovik granitoid volcanic-plutonic associations of the north of the Urals

- and the Timan-Pechora region. *Lithosphere*, 2006, No. 4, pp. 3–22. (in Russian)
- Кузнецов Н. Б., Натапов Л. М., Белоусова Е. А., Гриффин У. Л., О`Рейли С., Куликова К. В., Соболева А. А., Удоратина О. В. Первые результаты U/Pb-датирования и изотопно-геохимического изучения детритных цирконов из позднедокембрийских песчаников Южного Тимана (увал Джежим-Парма) // Докл. АН. 2010. Т. 435. № 6. С. 798–805.
- Kuznetsov N. B., Natapov L. M., Belousova E. A., O'Reilly S. Y., Kulikova K. V., Soboleva A. A., Udoratina O. V. The first results of the dating (U/Pb) and isotopic-geochemistry study of the detrital zircons from the Neoproterozoic sandstones of the Southern Timan (Djejim-Parma hill). *Doklady Earth Sciences*, 2010, V. 435, No. 2, pp. 1676–1683. DOI:10.1134/S1028334X10120263
- Кузнецов Н. Б., Алексеев А. С., Белоусова Е. А., Романюк Т. В., Реймерс А. Н., Цельмович В. А. Тестирование моделей поздневендской эволюции северо-восточной периферии Восточно-Европейской платформы на основе первых результатов U/Pb-изотопного датирования (LA-ICP-MS) детритных цирконов из верхневендских песчаников Юго-Восточного Беломорья // Докл. АН. 2014а. Т. 458. № 3. С. 313–317.
- Kuznetsov N. B., Alexeev A. S., Belousova E. A., T. V. Romanyuk, Remers A. N., Tselmovich V. A. A test for tectonic models of the Late Ediacaran evolution of the north-eastern periphery of the East-European craton: the first data of U/Pb dating (LA-ICP-MS) of detrital zircons from Upper Ediacaran sandstones, south-east White-Sea region. *Doklady Earth Sciences*, 2014, V. 458, No. 1, pp. 1073–1076. DOI: 10.1134/S1028334X14090311.
- Кузнецов Н. Б., Романюк Т. В., Шацилло А. В., Орлов С. Ю., Горожанин В. М., Горожанина Е. Н., Серегина Е. С., Иванова Н. С., Меерт Дж. Первые U/Pb-данные о возрастах детритных цирконов из песчаников верхнеэмской такатинской свиты Западного Урала (в связи с проблемой коренных источников уральских алмазоносных россыпей) // ДАН. 2014б. Т. 455. № 4. С. 427–432.
- Kuznetsov N. B., Romanyuk T. V., Shatsillo A. V., Orlov S. Yu., Gorozhanin V. M., Gorozhanina E. N., Seregina E. S., Ivanova N. S., Meert J. The first U/Pb data on the ages of detrital zircons from sandstones of the Upper Emsian Takatin Formation of the Western Urals (in connection with the problem of the primary sources of the Ural diamond-bearing placers). *Doklady Earth Sciences*, 2014b, V. 455, No. 4, pp. 427–432. (in Russian)
- Пучков В. Н. Геология Урала и Приуралья (актуальные вопросы стратиграфии, тектоники, геодинамики и металлогении). Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 2010. 280 с.
- Puchkov V. N. *Geology of the Urals and the Urals (topical issues of stratigraphy. Tectonics, geodynamics and metallogeny)*. Ufa: DesignPoligrafService, 2010, 280 p. (in Russian)
- Пучков В. Н., Иванов К. С. Тектоника Севера Урала и Западной Сибири: общая история развития // Геотектоника. 2020. № 1. С. 41–61.
- Puchkov V. N., Ivanov K. S. Tectonics of the Northern Urals and Western Siberia: general history of development. *Geotectonics*. 2020. V. 54, (1), pp. 35–53. DOI: 10.1134/S0016852120010100 (in Russian)
- Тиманский кряж: в 2 т. / Ред.-сост.: Л. П. Шилов, А. М. Плякин, В. И. Алексеев. Т. 2. Литология и стратиграфия, геофизическая характеристика Земной коры, тектоника, минерально-сырьевые ресурсы: Монография. Ухта: УГТУ, 2009. 460 с.
- Timan Ridge. In 2 volumes. Edited by: L. P. Shilov, A. M. Plyakin, V. I. Alekseev. V. 2. Lithology and stratigraphy, geophysical characteristics of the Earth's crust, tectonics, mineral resources: monograph. Ukhta: USTU, 2009, 460 p. (in Russian)
- Шишкин М. А., Лапшин Н. В. Докембрийские гипербазиты Полярного Урала // Геология и минералогия докембрия Северо-Востока Европейской платформы и севера Урала. Сыктывкар: ИГ КНИЦ УрО РАН. 1996. С. 61.
- Shishkin M. A., Lapshin N. V. Precambrian hyperbasites of the Polar Urals. *Geology and mineralogy of the Precambrian of the North-East European Platform and the North of the Urals*. Syktyvkar: IG Komi SC UB RAS, 1996, p. 61. (in Russian)
- Khain E. V., Bibikova E. V., Salnikova E. B., Kröner A., Gibsher A. S., Didenko A. N., Degtyarev K. E., Fedotova A. A. The Palaeo-Asian ocean in the Neoproterozoic and Early Palaeozoic: new geochronologic data and palaeotectonic reconstructions // *Precambrian Research*. 2003. 122. P. 329–358. DOI:10.1016/S0301-9268(02)00218-8
- Kuznetsov N. B., Soboleva A. A., Udoratina O. V., Gertseva O. V., Andreichev V. L. Pre-ordovician tectonic evolution and volcano-plutonic associations of the Timanides and northern Pre-Uralides, northeast part of the East European Craton. *Gondwana Research*. 2007. V. 12 (3) P. 305–323. DOI: 10.1016/j.gr.2006.10.021
- Remizov D., Pearce V. The Dzela complex, Polar Urals, Russia: a Neoproterozoic island arc / The Neoproterozoic Timanide Orogen of Eastern Baltica. *Geological Society, London*. 2004. *Memoirs*. V. 30 (1). P. 107–123. DOI: 10.1144/GSL.MEM.2004.030.01.10.
- Scarrow J. H., Pease V., Fleutelot C., Dushin V. The late Neoproterozoic Enganepe ophiolite, Polar Urals, Russia: An extension of the Cadomian arc? / *Precambrian Research*. 2001. V. 110 (1) P. 255–275. DOI: 10.1016/S0301-9268(01)00191-7.

Поступила в редакцию / Received 16.02.2024



Памяти Василия Николаевича Филиппова In memory of Vasily Nikolaevich Filippov

Vasily Nikolaevich Filippov, Senior Researcher at the Laboratory of Experimental Mineralogy of the Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS, died on March 3, 2024, at the age of 73. Vasily Nikolaevich was a highly qualified specialist who provided electron microscopic observations and microanalysis of minerals, artificial crystals and new materials at the most modern methodological level at the Institute of Geology. On the basis of V. N. Filippov's researches complex problems of the genesis of a number of minerals — diamond, quartz, sphalerite, gold, fluorite — have been solved, and the ways for the rational use of various types of mineral raw materials of the Komi Republic have been outlined. He is the author of a number of inventions and discoveries in electron microscopy. He particularly discovered a new mode of operation of scanning electron microscopes, which significantly expanded possibilities of study of mineralogical objects, and a method for adjusting the position of the electron gun, a number of methods for metrological testing of the electron microscope was created. His original methods for preparing and mounting samples in an electron microscope are widely used in scientific laboratories and research centers in Russia. Vasily Nikolaevich was awarded the Certificate of Honor of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (1998), the Certificate of Honor of the Trade Union of the Russian Academy of Sciences (1999), the Certificate of Honor from the Ministry of Natural Resources and Environmental Protection (2013) and the Certificate of Honor of the Komi Republic (2022), the Medal of the 2nd degree of the Order of Merit for the Fatherland (2002).



И трудно, и легко вспоминать о Василии Николаевиче. Почти 50 лет назад, поработав некоторое время в совхозе, а затем учителем физики в средней школе и послужив в Советской армии, он устроился на работу в Институт геологии Коми филиала АН СССР. Все эти годы Василий Николаевич вспоминал, какое уважение он всегда испытывал к науке и к научным сотрудникам. Мы хорошо помним, как доброжелательно он относился к коллегам, никогда не отказывал в помощи. Часто с мелкими проблемами технического плана мы обращались к нему, и он всегда старался помочь нам.

Еще будучи учеником старших классов, Василий сконструировал аэропланец на основе бензопилы и «с ветерком» перемещался от родной деревни Мошьюги за 20 км в соседнее село Мохча, в интернат. По воспоминаниям преподавателей и друзей, ему еще во времена студенчества доверяли работу на токарных станках и он с ней успешно справлялся. Освоив еще в Коми педагогическом институте основы электроники, уже работая инженером в институте, некоторое время он преподавал для всех желающих основы телевизионной техники на курсах ДОСААФ.

3 марта 2024 года на 73-м году жизни скончался старший научный сотрудник лаборатории экспериментальной минералогии Института геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН Василий Николаевич Филиппов. Он был высококвалифицированным специалистом, обеспечивавшим проведение на самом современном методическом уровне электронно-микроскопических наблюдений и микроанализа минералов, искусственных кристаллов и новых материалов в Институте геологии. На основе проведенных В. Н. Филипповым исследований удалось разрешить сложные вопросы генезиса ряда минералов — алмаза, кварца, сфалерита, золота, флюорита — и наметить пути рационального использования разных видов минерального сырья Республики Коми. Он автор целого ряда изобретений и открытий в электронной микроскопии. В частности, им открыты новый режим работы растровых электронных микроскопов, который существенно расширяет возможности изучения минералогических объектов, и метод регулировки положения электронной пушки, создан ряд способов метрологического тестирования электронного микроскопа. Изобретенные им оригинальные методы подготовки и крепления образцов в электронном микроскопе широко используются в научных лабораториях и исследовательских центрах России. Василий Николаевич был награжден почетными грамотами Уральского отделения Российской академии наук (1998), Российской академии наук и профсоюза работников Российской академии наук (1999), Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды (2013) и почетной грамотой Республики Коми (2022), медалью ордена «За заслуги перед Отечеством» II степени (2002).



Как обычный деревенский парнишка, он был спортивным и тренированным, что высоко ценится у геологов. Поэтому такой многосторонний специалист оказался крайне востребован в Институте геологии. Поработав много сезонов в полевых условиях с коллегами, заслужил уважение к себе как надежный полевик и изобретатель.

Как оказалось, еще в 80-е годы ему доверили аналоговый сканирующий электронный микроскоп СЭМ Akashi MSM-5. И даже съемку на приборе технически развитых японцев ему удалось улучшить. При съемке синтезированного изображения образца на широкоформатный фотоаппарат оказались весьма удобными масштабные метки, которые он помещал на экран электронно-лучевой трубки микроскопа.

В определенном смысле переломным моментом для жизни института стал цифровой микронд JSM-6400, приобретенный в 1995 году. У руководства института не было сомнений, кому доверить работу на этом крайне востребованном приборе. Важно заме-

тить, что опыта работы на микронде в конце 90-х годов не было практически ни у одного научного сотрудника института. Характеристическое рентгеновское излучение атомов, находящихся в структуре минерала, и упругоотраженное излучение были для геологов в новинку. И эту школу по физике взаимодействия вещества с электронным пучком на практике преподавал Василий Николаевич Филиппов. Многие геологи-естествоиспытатели с тем или иным успехом закончили эту школу и могут вспомнить все то полезное, что они узнали, работая бок о бок с Василием Николаевичем. Наш институт теперь обладает целым арсеналом более совершенных и востребованных приборов и во многом благодаря усилиям Василия Николаевича Филиппова выглядит вполне достойно в нашей референтной группе институтов по наукам о Земле.

Память о Василии Николаевиче Филиппове останется в наших сердцах.

Д. г.-м. н. В. И. Ракин

Новые издания • New publications



Юрские отложения окрестностей Ухты (Республика Коми) / А. П. Ипполитов и др.; отв. ред. М. А. Рогов. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2023. (Труды Геологического института, вып. 635). 102 с.

DOI: 10.54896/00023272_2023_635_1

Приводятся новые данные по стратиграфии, моллюскам и морским рептилиям средней и верхней юры разрезов в окрестностях Ухты на реках Ижме и Айюве (Республика Коми). Описаны ключевые разрезы байосского, батского, келловейского и оксфорд-волжского возраста. Существенно уточнены характеристики свит средней-верхней юры, обоснованы границы свит и их возраст. Вместо названия «нерицкая свита», которое является преокупированным, рекомендуется использовать термин «вяткинская свита», первоначально установленный для обозначения одной из фациальных разновидностей нерицкой свиты. Приведены изображения характерных двусторчатых, брюхоногих и головоногих моллюсков байосского, батского, келловейского, оксфордского и волжского возраста, а также находок морских рептилий из средней юры (байос-бат) р. Айювы.

Jurassic deposits of the Ukhta area (Komi Republic) / A. P. Ippolitov et al.; ed. by M. A. Rogov. Syktyvkar: IG Komi SC UB RAS, 2023. (Proceedings of the Geological Institute; vol. 635). 102 p.

New data on stratigraphy, fossil molluscs and marine reptiles from the Middle and Upper Jurassic outcrops in the Ukhta area (Izhma and Aiyuva rivers) are provided. The Bajocian, Bathonian, Callovian and Oxfordian – Volgian key sections are described in detail and discussed. The characteristics of the Middle – Upper Jurassic formations are refined, and the positions of their boundaries and ages are specified. Instead of the name «Neritsa Formation», which is preoccupied, it is recommended to use the name «Vyatkin Formation», originally established for one of the facial varieties of the Neritsa Formation. Multiple Illustrations of characteristic bivalves, gastropods, and cephalopod molluscs of the Bajocian, Bathonian, Callovian, Oxfordian and Volgian, as well as marine reptiles from the Middle Jurassic (Bajocian-Bathonian) of the Aiyuva River sections are provided.

Редакторы издательства:

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

Компьютерная верстка:

Р. А. Шуктомов

Свид. о рег. средства массовой информации ПИ № ФС77-75435 от 19.04.2019, выданное Роскомнадзором. Отпечатано: 27.04.2024. Формат бумаги 60 × 84 ¹/₈. Печать RISO. Усл. п. л. 5. Тираж 140. Заказ 1228. 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, П. Шайбекова, С. Исаенко, Н. Уляшевой, Ю. Голубевой.