



Вестник

Июль, 2019 г., № 7 (295)



Института геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН

Научно-информационное издание, основанное академиком Н. П. Юшкиным в 1995 г.

Пятилетний импакт-фактор РИНЦ журнала (2018) – 0,350

Содержание

Научные статьи

- | | |
|--|---|
| Изотопный состав углерода нефтей
нижнего палеозоя северной части
Тимано-Печорского бассейна
<i>Д. А. Бушнев, О. В. Валяева, Н. С. Бурдельная</i>3 | Модельные эксперименты с многокомпонентными
растворами и грибной биомассой: возможность
металлоносного биоминералообразования
при угленакоплении
<i>Л. М. Павлова, В. И. Радомская,
Л. П. Шумилова, В. В. Иванов</i> 33 |
| Узлы пересечения ортогональных разломов
Европейского Севера России по геофизическим данным
<i>Н. В. Конанова</i>8 | Возраст верхней части девонской туфогенной толщи
Среднего Тимана (р. Пижма) по результатам
U-Pb (SIMS)-датирования цирконов
<i>В. С. Цыганко</i> 43 |
| Сульфидно-платинометалльная минерализация
изменённых габбро массива Малютка худозавского
комплекса: влияние гидротермальных процессов
на тип минеральной ассоциации
<i>И. Р. Рахимов, Д. Е. Савельев, А. В. Вишневецкий</i> 15 | Комментарии рецензента к статье В. С. Цыганко
<i>А. А. Соболева</i> 49 |
| Минералого-спектроскопические особенности минерала
вавржинит из медно-никелевых руд хребта Пай-Хой
(Ненецкий автономный округ, Россия)
<i>Р. И. Шайбеков, С. И. Исаенко, Е. М. Тропников</i> 25 | |

Хроника, события, факты

- Изотопная геохронология — «царица» геологических наук
(к 70-летию юбилею В. Л. Андричичева) 51

Главный редактор А. М. Асхабов, зам. главного редактора О. Б. Котова,
ответственный секретарь Т. М. Безносова, тех. редактор Г. Н. Каблис, зав. редакцией Т. А. Некучаева

Редакционный совет — 2019:

- | | |
|---|---|
| <i>А. И. Антошкина</i> , Сыктывкар, Россия | <i>С. К. Кузнецов</i> , Сыктывкар, Россия |
| <i>М. А. Т. М. Брокманс</i> , Тронхейм, Норвегия | <i>М. Мартинс</i> , Ору-Прету, Бразилия |
| <i>И. Н. Бурцев</i> , Сыктывкар, Россия | <i>Т. П. Майорова</i> , Сыктывкар, Россия |
| <i>Д. А. Бушнев</i> , Сыктывкар, Россия | <i>Ж. К. Мелгарехо</i> , Барселона, Испания |
| <i>Ю. Л. Войтеховский</i> , Санкт-Петербург, Россия | <i>Ф. Мон</i> , Пекин, Китай |
| <i>А. Д. Гвишиани</i> , Москва, Россия | <i>П. Мянник</i> , Таллин, Эстония |
| <i>И. В. Козырева</i> , Сыктывкар, Россия | <i>А. М. Пыстин</i> , Сыктывкар, Россия |
| <i>М. Комак</i> , Любляна, Словения | <i>К. М. Соджа</i> , Гамильтон, Нью-Йорк, США |
| <i>Р. И. Конеев</i> , Ташкент, Узбекистан | <i>О. В. Удорткина</i> , Сыктывкар, Россия |
| <i>В. А. Коротеев</i> , Екатеринбург, Россия | <i>М. А. Федонкин</i> , Москва, Россия |
| <i>С. В. Кривовичев</i> , Санкт-Петербург, Россия | |



Content

Scientific articles

- Carbon isotopic composition of Lower Paleozoic oils in the northern part of the Timan-Pechora basin
D. A. Bushnev, O. V. Valyaeva, N. S. Burdelnaya 3
- Intersection points of orthogonal faults at the European North of Russia from the geophysical data
N. V. Konanova 8
- Sulfide-platinum metal mineralization of Khudolaz complex Malyutka altered gabbro massif: hydrothermal influence to the mineral association types
I. R. Rakhimov, D. E. Saveliev, A. V. Vishnevskiy 15
- Mineralogical and spectroscopic features of vavřinite from Cu-Ni ores of Pay-Khoy ridge (Nenets Autonomous district, Russia)
R. I. Shaybekov, S. I. Isaenko, E. M. Tropnikov 25
- Model experiments with multicomponent solutions and fungal biomass: the possibility of metalliferous biomineralization in coal accumulation
L. M. Pavlova, V. I. Radomskaya, L. P. Shumilova, V. V. Ivanov 33
- Age of the upper part of the devonian tuffogeneous unit from the Middle Timan (the Pizhma river) according to the results of U-Pb (SIMS)-zircon dating
V. S. Tsyganko 43
- About V. S. Tsyganko article
A. A. Soboleva 49

Chronicle, events, facts

- Isotope geochronology – «queen» of geological sciences celebrating V. L. Andreichev's 70th Jubilee 51

Chief Editor A. M. Askhabov, **Deputy Chief Editor** O. B. Kotova,
Executive Editor T. M. Beznosova, **Technical Editor** G. N. Kablis, **Managing Editor** T. A. Nekuchaeva

2019 Editorial Board:

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



ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ УГЛЕРОДА НЕФТЕЙ НИЖНЕГО ПАЛЕОЗОЯ СЕВЕРНОЙ ЧАСТИ ТИМАНО-ПЕЧОРСКОГО БАСЕЙНА

Д. А. Бушнев, О. В. Валяева, Н. С. Бурдельная

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

Исследован изотопный состав углерода отличающихся по полярности фракций и индивидуальных *n*-алканов нефтей нижнего палеозоя северной части Тимано-Печорского бассейна, имеющих признаки геохимической связи с органическим веществом ордовикского возраста, образованного остатками проблематичной водоросли *Gloeocapsomorpha prisca* (*G. prisca*). Показано, что углерод всех фракций исследованных нефтей имеет сравнительно лёгкий изотопный состав – примерно $-31,5\text{‰}$ $\delta^{13}\text{C}$ в среднем, что значительно ниже, чем углерод ранее изученных нефтей верхнего девона, генетически связанных с отложениями доманика. Изотопные профили углерода *n*-алканов исследуемых нефтей не имеют резко выраженных аномалий, лишь для углеводорода состава C_{17} наблюдается небольшое обогащение лёгким изотопом углерода, $n\text{-C}_{19}$ не отличим по изотопному составу углерода от соседних чётных гомологов. Полученные данные сопоставлены с ранее опубликованными результатами по аналогичным по происхождению нефтям бассейнов Иллинойс (США) и Каннинг (Австралия). Показано, что изотопные профили *n*-алканов ордовикских нефтей этих двух бассейнов контрастно отличаются, а данные по нефтям Тимано-Печорского бассейна ближе к нефтям Австралии, чем США.

Ключевые слова: нефти *G. prisca*, изотопия углерода *n*-алканов, Тимано-Печорский бассейн.

CARBON ISOTOPIC COMPOSITION OF LOWER PALEOZOIC OILS IN THE NORTHERN PART OF THE TIMAN-PECHORA BASIN

D. A. Bushnev, O. V. Valyaeva, N. S. Burdelnaya

Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar

The carbon isotope composition of different in polarity fractions and individual *n*-alkanes of Lower Paleozoic oils in the northern part of the Timan-Pechora basin, showing geochemical signs of an organic matter of Ordovician age, formed by the remains of the problematic *Gloeocapsomorpha prisca* (*G. prisca*) alga, was studied. It is shown that the carbon of all fractions of the studied oils has a relatively light isotopic composition of about -31.5‰ $\delta^{13}\text{C}$ on average, which is significantly lower than the carbon of previously studied Upper Devonian oils genetically related to Domanik deposits. The carbon isotope profiles of the *n*-alkanes of the studied oils do not have pronounced anomalies, only for the C_{17} hydrocarbon, a slightly depleted in heavy carbon isotope is observed, $n\text{-C}_{19}$ is not distinguished by carbon isotopic composition from the neighboring even homologues. The data obtained are compared with previously published data for oil of the basins of Illinois (USA) and Canning (Australia) similar in Ordovician *G. prisca* origin. It is shown that the isotope profiles of *n*-alkanes of the Ordovician oils of these two basins differ in contrast, and the data on the Timan-Pechora basin oils are closer to those of Australia than the United States ones.

Keywords: *G. prisca* oil, carbon isotopy of *n*-alkanes, Timan-Pechora basin.

Введение

Нефти нижнего палеозоя северной части Тимано-Печорского бассейна уже изучались нами [4] с точки зрения состава содержащихся в них углеводородов биомаркеров. Высказывалось предположение о генетической связи ряда нефтей из силурийско-нижнедевонских резервуаров с органическим веществом ордовикских отложений, образованным остатками проблематичного организма – водоросли *G. prisca* [1].

Изотопный состав углерода фракций нефти и индивидуальных алканов [6] является важным критерием при генетических исследованиях нефтей и ископаемого органического вещества. Данные по изотопному составу углерода индивидуальных *n*-алканов позволяют осуществлять геохимическую корреляцию весьма разнородных объектов [3].

Целью настоящей работы является анализ данных об изотопном составе углерода фракций и индивидуальных *n*-алканов ряда нефтей из отложений нижнего палеозоя северной части Тимано-Печорского бассейна, имеющих по данным состава углеводородов биомаркеров единое происхождение и обладающих рядом специфических черт углеводородного состава. Среди этих

признаков – высокие концентрации *n*-алканов состава C_{17} и C_{19} , а также низкие содержания ациклических изопреноидов, в том числе пристана и фитана. Кроме того, важной целью является сопоставление данных по нефтям Тимано-Печоры, генетически связанных с *G. prisca*, и данных по известным бассейнам мира.

Экспериментальная часть

Фракционирование нефти

Из образца нефти избытком *n*-гексана осаждались асфальтены, осадок отфильтровывался и промывался *n*-гексаном до обесцвечивания. Асфальтены на фильтре растворялись в хлороформе и после удаления растворителя взвешивались. Мальтеновая фракция подвергалась разделению на колонке с Al_2O_3 (Fluka). Аполярная фракция выделялась при элюировании смесью *n*-гексан/дихлорметан (80/20 по объёму), а полярная (смолы) – смесью бензол/этанол (50/50 по объёму). Аполярная фракция разделялась на насыщенную и ароматическую на силикагеле (Fluka), *n*-гексаном элюировались насыщенные углеводороды, а бензолом – ароматические.

Выделение *n*-алканов из насыщенных фракций нефти осуществлялось соосаждением их с мочевиной из этанола. После промывания этанолом полученный аддукт растворяли в воде и экстрагировали *n*-гексаном ($\times 3$). Контроль качества выделения парафинов проводился методом ГЖХ.

Измерение $\delta^{13}\text{C}$

Анализ изотопного состава углерода проводился на масс-спектрометре Thermo Delta V Advantage. Изотопный состав углерода во фракциях выполнялся с использованием элементного анализатора Flash EA. Погрешность измерения составляла 0.15 ‰ $\delta^{13}\text{C}$. Аналитик – И. В. Смолева (ИГ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар).

Анализ изотопного состава углерода индивидуальных *n*-алканов проводился на масс-спектрометре Thermo Delta V Advantage с использованием хроматографа Trace GC Ultra, совмещённого с системой IsoLink. Проверка правильности проводимых измерений осуществлялась путём периодического замера $\delta^{13}\text{C}$ индивидуальных *n*-алканов состава C_{18} , C_{20} , C_{22} , C_{23} , C_{24} и C_{28} , изотопный состав которых был определён с использованием элементного анализатора. Стандартное отклонение $\delta^{13}\text{C}$ лабораторных стандартов состава C_{18} – C_{24} – менее 0.4 ‰, C_{28} – 0.6 ‰. При исследовании изотопного состава парафинов, выделенных из нефти, проводилось минимум три индивидуальных измерения. Среднее значение стандартного отклонения $\delta^{13}\text{C}$ индивидуальных *n*-алканов менее 0.6 ‰.

Результаты и их обсуждение

Всего для исследования было отобрано 5 образцов нефти из скважин Варандейская-1, Наульская-40, Тобойская-14, Лабоганская-76 и Мядсейская-46 [4]. Отобранные образцы имеют общие черты в составе алифатической фракции углеводородов, а именно сходный характер распределения *n*-алканов и изопреноидов (рис. 1), заключающийся в высоких кон-

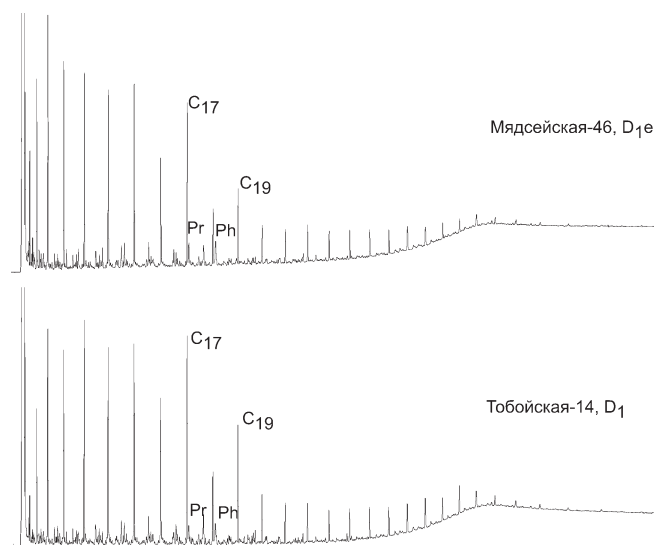


Рис. 1. Хроматограммы углеводородных фракций нефтей. C (число) – *n*-алканы, Pr – пристан, Ph – фитан

Fig. 1. Chromatograms of hydrocarbon fractions of oils. C (number) – *n*-alkanes, Pr – pristane, Ph – phytane

центрациях низко- и среднемолекулярных *n*-алканов (среди которых резко доминируют углеводороды состава C_{17} и C_{19}), низких концентрациях *n*-алканов состава C_{20} и выше ($\text{C}_{20}+$), а также минимальных содержаниях изопреноидов [1, 4]. Ранее отмечалось, что такие черты распределения ациклических углеводородов присущи нефтям, образованным из органического вещества ордовикского возраста, сложенного остатками проблематичного организма – водоросли (?) *Gloeocapsomorpha prisca* [11, 12].

Изотопный состав углерода фракций изученных нами нефтей показал заметный разброс значений $\delta^{13}\text{C}$ во всех изученных фракциях (рис. 2). При этом наибольший разброс значений характерен для данных по $\delta^{13}\text{C}$ асфальтенов, а наименьший – для результатов измерения изотопного состава углерода насыщенной фракции. Средние данные по изотопному составу углерода фракций нефтей нижнего палеозоя можно сопоставить с ранее полученными по фракциям большого числа нефтей из отложений верхнедевонского комплекса (рис. 3) [2]. Из рис. 2 и 3 следует, что углерод фракций нижнепалеозойских нефтей содержит заметно больше лёгкого изотопа углерода по сравнению с нефтями из верхнедевонских резервуаров. Кроме того, для углерода фракций исследуемых нефтей, по сравнению с ранее изученными верхнедевонскими, характерна близость его изотопного состава в отличающихся по полярности фракциях (рис. 3).

Из графиков (рис. 4) следует, что углерод *n*-алканов исследуемых нефтей в основном имеет достаточно лёгкий изотопный состав, значения $\delta^{13}\text{C}$ отдельных алканов лежат преимущественно в интервале $-30.5 \div -32.0$ ‰. Для всех исследованных нефтей характерно в той или иной мере наблюдаемое облегчение углерода *n*-гептадекана по сравнению с соседними чётными алканами. Для *n*-алкана состава C_{19} изотопной аномалии не наблюдается. Сопоставление с ранее полученными данными по изотопному составу

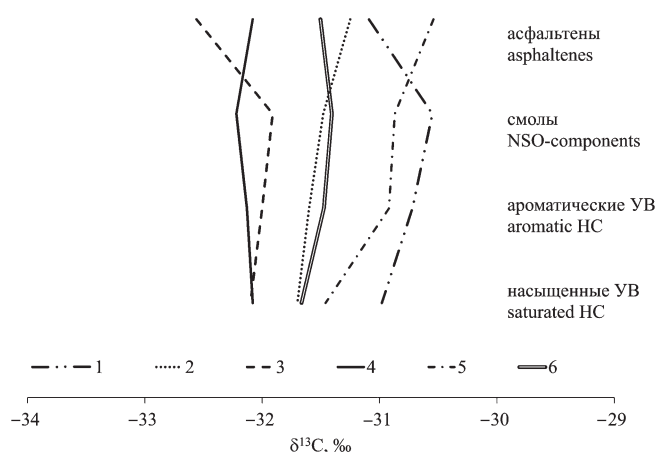


Рис. 2. Распределение изотопов углерода во фракциях образцов нефти генотипа *G. prisca* Тимано-Печорского бассейна: 1 – Варандейская-1; 2 – Наульская-40; 3 – Тобойская-14; 4 – Лабоганская-76; 5 – Мядсейская-46; 6 – среднее для 5 исследованных нефтей

Fig. 2. Distribution of carbon isotopes in fractions of oil samples of *G. prisca* genotype of the Timan-Pechora basin: 1 – Varandeyskaya-1; 2 – Naulskaya-40; 3 – Toboyskaya-14; 4 – Labaganskaya-76; 5 – Myadseyskaya-46; 6 – average for 5 studied oils

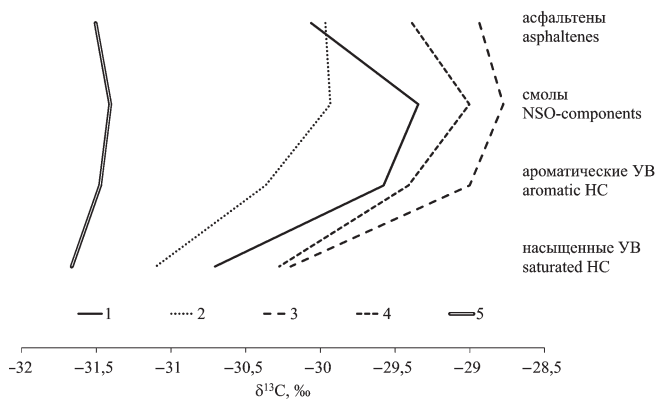


Рис. 3. Распределение изотопов углерода во фракциях нефти: 1—4 — группы нефтей отложений верхнего девона Тимано-Печорского бассейна (Бушнев и др., 2017); 5 — среднее для 5 исследованных образцов нефти генотипа *G. prisca* Тимано-Печорского бассейна

Fig. 3. Distribution of carbon isotopes in oil fractions: 1—4 — groups of oils of Upper Devonian deposits of the Timan-Pechora basin (Bushnev et al., 2017); 5 — average for 5 studied oil samples of *G. prisca* genotype of the Timan-Pechora basin

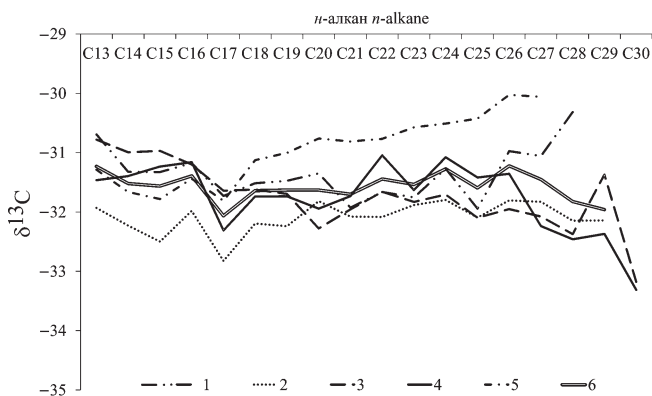


Рис. 4. Изотопные профили *n*-алканов: 1 — Варандейская-1; 2 — Наульская-40; 3 — Тобойская-14; 4 — Лабаганская-76; 5 — Мядсейская-46; 6 — среднее для 5 исследованных нефтей

Fig. 4. Isotopic profiles of *n*-alkanes: 1 — Varandeyskaya-1; 2 — Naulskaya-40; 3 — Toboyskaya-14; 4 — Labaganskaya-76; 5 — Myadseyskaya-46; 6 — average for 5 studied oils

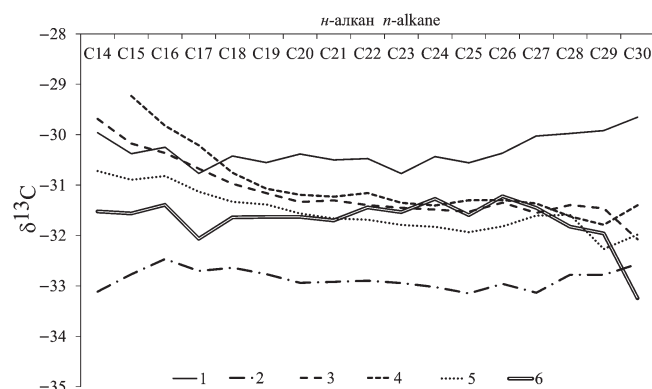


Рис. 5. Изотопные профили *n*-алканов: 1—5 — группы нефтей отложений верхнего девона Тимано-Печорского бассейна (Бушнев и др., 2017); 6 — среднее для 5 исследованных образцов нефти генотипа *G. prisca* Тимано-Печорского бассейна

Fig. 5. Isotopic profiles of *n*-alkanes: 1—5 — groups of Upper Devonian oils of the Timan-Pechora basin (Bushnev et al., 2017); 6 — average for 5 studied oil samples of *G. prisca* genotype of the Timan-Pechora basin

ву углерода *n*-алканов нефтей верхнедевонского комплекса (рис. 5) показало, что отличия от нефтей, образованных органическим веществом доманика, если и есть, то незначительные. Только данные по изотопному составу углерода алканов не позволят различить нефти этих двух комплексов.

Первые из опубликованных данных по изотопному составу алканов, генетически связанных с органическим веществом *G. prisca*, относились к битумоидам пород Иллинойского бассейна [7, 8]. Согласно этой работе, для формации Макуокета (свиты Гаттенберг и Дубик) характерно наличие битумоидов, в которых изотопный состав углерода *n*-алканов характеризуется утяжелением для нечётных гомологов состава C_{15} , C_{17} и C_{19} , причём для формации Гаттенберг углерод *n*-алканов вообще довольно сильно обогащён тяжёлым изотопом (рис. 6). Сходный характер распределения изотопов углерода наблюдается в *n*-алканах нефтей из ордовикских резервуаров Иллинойса и Индианы [7]. Судя по этим данным, нефти, продуцированные органическим веществом *G. prisca*, содержат *n*-алканы, углерод которых значительно обеднён ^{13}C по сравнению с материнским битумоидом. При этом изотопные сдвиги для *n*- C_{17} и *n*- C_{19} наследуются нефтью от исходного органического вещества.

Нефтематеринское органическое вещество ордовикского возраста, сложенное остатками *G. prisca*, характерно и для разреза бассейнов Каннинг и Амадеус

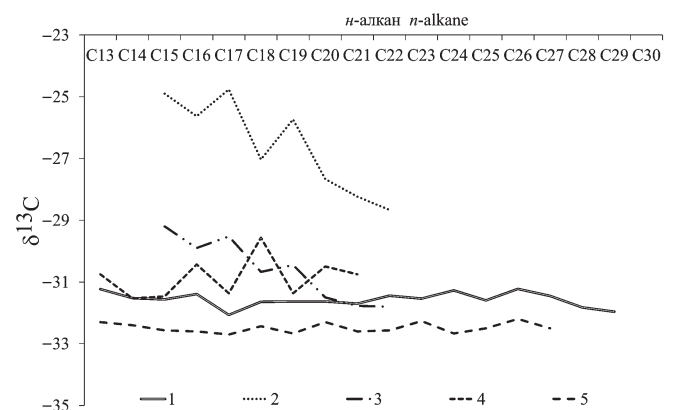


Рис. 6. Изотопные профили *n*-алканов: 1 — среднее для 5 исследованных образцов нефти генотипа *G. prisca* Тимано-Печорского бассейна; 2 — битумоид из пород ордовикского возраста с многочисленными остатками *G. prisca* из штата Айова (США), среднее по 3 образцам (Guthrie and Pratt, 1995); 3 — нефти из ордовикских резервуаров штата Иллинойс, среднее по 4 образцам (США, Guthrie and Pratt, 1995); 4 — битумоид из пород ордовикского возраста с многочисленными остатками *G. prisca* формации Coldwyer, среднее по 3 образцам (Австралия, Spaak et al., 2017); 5 — нефти из ордовикских резервуаров бассейна Canning (Австралия, Edwards et al., 2013, презентация), 3 образца нефти усреднены

Fig. 6. Isotopic profiles of *n*-alkanes: 1 — average for 5 studied oil samples of *G. prisca* genotype of the Timan-Pechora basin; 2 — bitumoid from Ordovician rocks with numerous *G. prisca* remains from Iowa (USA), average of 3 samples (Guthrie and Pratt, 1995); 3 — oil from Ordovician reservoirs of Illinois, average of 4 samples (USA, Guthrie and Pratt, 1995); 4 — bitumoid from Ordovician rocks with numerous remains of *G. prisca* of Coldwyer formation, average of 3 samples (Australia, Spaak et al., 2017); 5 — oil from Ordovician reservoirs of Canning basin (Australia, Edwards et al., 2013, presentation), 3 oil samples averaged

(Австралия). Здесь также были выполнены изотопные исследования углерода *n*-алканов битумоида пород [10] и нефтей, продуцированных таким типом ископаемого органического вещества [5, 9]. В битумоиде австралийского происхождения формации Goldwyer углерод *n*-алканов состава C_{17} и C_{19} обеднён тяжёлым изотопом по сравнению с углеродом соседних гомологов (рис. 5), такая же особенность распределения изотопов углерода наблюдается в нефтях бассейнов Каннинг и Амадеус (рис. 5). Г. Спак с соавторами [10] объясняет данную особенность распределения изотопов углерода в *n*-алканах тем, что *G. prisca*, являющаяся основным продуцентом органического вещества, использовала для фиксации углерода, изначально обеднённый ^{13}C -изотопом, вследствие его образования за счёт деятельности метанотрофов. Большая роль метанотрофов в ордовике бассейна Каннинг, по сравнению с ордовиком Иллинойского бассейна, подтверждается авторами по более значительной концентрации 3-метилгопанов по сравнению с 2-метилгопанами в битумоиде пород Австралийского бассейна.

Анализ данных по корреляционным парам нефть — битумоид для Иллинойса — Индианы (США) с одной стороны и бассейна Каннинг (Австралия) с другой свидетельствует об отсутствии единого изотопного признака нефтей и битумоида пород, связанных с органическим веществом водоросли *G. prisca*, при исследовании углерода индивидуальных *n*-алканов. Высказывалась точка зрения [10], что особенности изотопии углерода, генетически связанных с *G. prisca* *n*-алканов состава C_{17} и C_{19} , определяются изотопией ассимилируемого данной водорослью CO_2 . Данные по нефтям Тимано-Печорского бассейна при этом оказываются ближе как с точки зрения абсолютных значений $\delta^{13}C$ индивидуальных *n*-алканов, так и с точки зрения формы изотопного профиля углерода к данным по нефтям Австралии, чем к данным по нефтям США (рис. 6).

Заключение

Исследован изотопный состав углерода фракций нефти и индивидуальных *n*-алканов нефтей нижнего палеозоя северной части Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции, предположительно генетически связанных с ордовикским органическим веществом, сложенным остатком водоросли *G. prisca*. Показано, что на уровне изотопного состава фракций между нефтями из силурийско-нижнедевонских резервуаров и ранее изученными нефтями из отложений верхнего девона наблюдается контрастная разница. Углерод нижнепалеозойских нефтей значительно обеднён тяжёлым изотопом углерода по сравнению с верхнедевонскими. Кроме того, углерод отдельных фракций нижнепалеозойских нефтей имеет близкий изотопный состав.

Индивидуальные парафины изученных нефтей имеют изотопный состав углерода, мало отличимый от изотопного состава углерода фракции насыщенных углеводородов. Это и понятно: они составляют большую часть данной фракции. Состав *n*-алканов изученных нефтей характеризуется резким доминированием углеводородов состава C_{17} и C_{19} . Изучение изотопии углерода на индивидуальном уровне не позво-

лило установить значительных изотопных отличий данных соединений от других гомологов. Лишь для углеводорода состава C_{17} фиксируется не очень большое (до 0.4 ‰) облегчение углерода по сравнению с соседними чётными гомологами. Полученные результаты контрастно отличаются от опубликованных данных по *n*-алканам битумоида отложений, содержащих обильные остатки *G. prisca*, Иллинойского бассейна (США). Несколько большее сходство наблюдается между нефтями Печорского бассейна и нефтями бассейна Каннинг (Австралия).

Нефти нижнего палеозоя Тимано-Печорской провинции хорошо дифференцируются от нефтей верхнего девона по изотопному составу углерода и распределению изотопов углерода в отличающихся по полярности фракциях, а исследования изотопии углерода на индивидуальном уровне *n*-алканов не позволяют отличать нижнепалеозойские нефти от верхнедевонских.

Исследования выполнены в ЦКП «Геонаука».

Литература

1. Бушнев Д. А. Генетические особенности нефтей Варандей-Адзвинской зоны Печорского бассейна. Сыктывкар, 1998. 24 с. (Научные доклады / Коми научный центр УрО Российской академии наук; вып. 401).
2. Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С., Валяева О. В., Деревесникова А. А. Геохимия нефтей позднего девона Тимано-Печорского бассейна // Геология и геофизика. 2017. Т. 58. № 3—4. С. 410—422.
3. Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С., Гончаров И. В., Самойленко В. В., Веклич М. А. Сопоставление органического вещества средневожских горючих сланцев Восточно-Европейской платформы и баженовской свиты по молекулярным и изотопным данным // Доклады Академии наук. 2018. Т. 480. № 2. С. 195—199.
4. Бушнев Д. А., Валяева О. В., Бурдельная Н. С. Биомаркеры нефтей нижнего палеозоя северной части Тимано-Печорского бассейна // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2018. № 4 (280). С. 45—48.
5. Edwards D. S., Boreham C. J., Chen J., Grosjean E., Mory A. J., Sohn J., Zumberge J. E. Stable carbon and hydrogen isotopic compositions of Paleozoic marine crude oils from the Canning Basin: comparison with other west Australian crude oils / In: Keep M., Moss S. (Eds.) The Sedimentary Basins of West Australia IV. Proceedings of the Petroleum Exploration Society of Australia Symposium. Perth, 2013. P. 1—13.
6. Galimov E. M. Isotope organic geochemistry // Organic Geochemistry. 2006. № 37. P. 1200—1262.
7. Guthrie J. M. and Pratt L. M. Geochemical character and origin of oils in Ordovician reservoir rock, Illinois and Indiana, USA // AAPG Bulletin. V. 79. № 11. (November 1995). P. 1631—1649.
8. Guthrie J. M. Molecular and carbene isotopic analysis of individual biological markers: evidence for source of organic matter and paleoenvironmental conditions in the Upper Ordovician Maquoketa Group, Illinois Basin, USA // Org. Geochem. 1996. Vol. 25. № 8. P. 339—360.
9. Jarrett A., Edwards D. S., Boreham C., McKirdy D. M. Petroleum geochemistry of the Amadeus Basin // AGES 2016 Conference Proceedings, NT Geological Survey. <http://geoscience.nt.gov.au/gemis/ntgsjsui/handle/1/82725>.
10. Spaak G., Edwards D. S., Foster C. B., Pagès A., Summons R. E., Sherwood N., Grice K. Environmental conditions



and microbial community structure during the Great Ordovician Biodiversification Event; a multi-disciplinary study from the Canning Basin, Western Australia // *Global and Planetary Change*. 2017. № 159. P. 93–112.

11. Fowler M. G. The influence of *Gloeocapsomorpha prisca* on the Organic Geochemistry of Oils and Organic-Rich Rocks of Late Ordovician Age from Canada. // *Early Organic Evolution: Implication for Mineral and Energy Reservoirs*, 1992.

12. Reed J. D., Illich H. A., Horsfield B. Biochemical evolutionary significance of Ordovician oils and their sources. // *Org. Geochem.*, 1986. Vol. 10. P. 347–358.

References

1. Bushnev D. A. *Geneticheskie osobennosti neftei Varandey-Adz'vinskoi zony Pechorskogo basseina* (Genetic features of the oils of the Varandey-Adz'vinsky zone of the Pechora basin), Syktyvkar, 1998, 24 p. (Proceedings of Komi Science Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences; issue 401).

2. Bushnev D. A., Burdelnaya N. S., Valyaeva O. V., Derevesnikova A. A. *Geokhimiya neftei pozdnego devona Timano-Pechorskogo basseina* (Geochemistry of oils of the Late Devonian of the Timan-Pechora basin). *Geology and Geophysics*, 2017, V. 58, No. 3–4, pp. 410–422.

3. Bushnev D. A., Burdelnaya N. S., Goncharov I. V., Samoilenko V. V., Veklich M. A. *Sopostavlenie organicheskogo veshchestva srednevolzhskikh goryuchih slantsev Vostochno-Evropeiskoi platformy i bazhenovskoi svity po molekulyarnym i izotopnym dannym* (Comparison of the organic matter of the Middle Volga oil shales of the East European Platform and the Bazhenov Formation based on molecular and isotopic data). *Doklady Earth Sciences*, 2018, V. 480, No. 2, pp. 195–199.

4. Bushnev D. A., Valyaeva O. V., Burdelnaya N. S. *Biomarkery neftei nizhnego paleozoya severnoi chasti Timano-Pechorskogo basseina* (Biomarkers of oils of Lower Paleozoic in the northern part of the Timan-Pechora basin). *Vestnik of*

Institute of Geology, UB RAS, 2018, No. 4 (280), pp. 45–48.

5. Edwards D. S., Boreham C. J., Chen J., Grosjean E., Mory A. J., Sohn J., Zumberge J. E. Stable carbon and hydrogen isotopic compositions of Paleozoic marine crude oils from the Canning Basin: comparison with other west Australian crude oils. In: Keep, M., Moss, S. (Eds.), *The Sedimentary Basins of West Australia IV. Proceedings of the Petroleum Exploration Society of Australia Symposium*, Perth, 2013, pp. 1–13.

6. Galimov E. M. Isotope organic geochemistry. *Organic Geochemistry* 37, 1200–1262, 2006.

7. Guthrie J. M. and Pratt L. M. Geochemical Character and Origin of Oils in Ordovician Reservoir Rock, Illinois and Indiana, USA. *AAPG Bulletin*, V. 79, No. 11 (November 1995), pp. 1631–1649.

8. Guthrie J. M. Molecular and carbene isotopic analysis of individual biological markers: evidence for source of organic matter and paleoenvironmental conditions in the Upper Ordovician Maquoketa Group, Illinois Basin, U.S.A. *Org. Geochem.* 1996, V. 25, No. 8, pp. 339–360.

9. Jarrett A., Edwards D. S., Boreham C., McKirdy D. M. Petroleum geochemistry of the Amadeus Basin. In: *AGES 2016 Conference Proceedings*, NT Geological Survey, 2016. <http://geoscience.nt.gov.au/gemis/ntgsjspui/handle/1/82725>.

10. Spaak G., Edwards D. S., Foster C. B., Pagès A., Summons R. E., Sherwood N., Gricea K. Environmental conditions and microbial community structure during the Great Ordovician Biodiversification Event; a multi-disciplinary study from the Canning Basin, Western Australia. *Global and Planetary Change* 159, 2017, pp. 93–112.

11. Fowler M. G. The influence of *Gloeocapsomorpha prisca* on the Organic Geochemistry of Oils and Organic-Rich Rocks of Late Ordovician Age from Canada. *Early Organic Evolution: Implication for Mineral and Energy Reservoirs*, 1992.

12. Reed J. D., Illich H. A., Horsfield B. Biochemical evolutionary significance of Ordovician oils and their sources. *Org. Geochem.*, 1986, V. 10, pp. 347–358.



УЗЛЫ ПЕРЕСЕЧЕНИЯ ОРТОГОНАЛЬНЫХ РАЗЛОМОВ ЕВРОПЕЙСКОГО СЕВЕРА РОССИИ ПО ГЕОФИЗИЧЕСКИМ ДАННЫМ

Н. В. Конанова

Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

konanova@geo.komisc.ru

На территории Европейского Севера России по геолого-геофизическим данным выявлены две системы ортогональных разломов – субмеридионально-субширотная (С – Ю, З – В) и диагональная (СЗ – ЮВ, СВ – ЮЗ). Наиболее контрастно в геофизических полях проявляется Зимнебрежно-Красновишерская линейная зона разломов, в пределах которой нам удалось выявить узлы пересечения ортогональных глубинных разломов: Зимнебрежный, Вашкинский и Зимстанский, вероятно имеющие сходную минерогеническую специфику. На территории Тимано-Печорской плиты также выявляются Ижма-Печорский и Коротаихинский узлы пересечения ортогональных разломов, названные нами по их структурно-тектонической принадлежности.

В пределах впервые выявленного Зимстанского узла пересечения ортогональных межрегиональных разломов были проведены рекогносцировочные геолого-геофизические работы, в результате проведения которых выявлен куст локальных магнитных аномалий, размер в поперечнике которого достигает 200 м. Минерогеническая специфика района Зимстанского узла нами предварительно оценивалась как производная основных (щелочно-ультраосновных?) мантийных магм.

Ключевые слова: глубинное строение, тектоника, разломные зоны, аномальное магнитное и гравитационное поля.

INTERSECTION POINTS OF ORTHOGONAL FAULTS AT THE EUROPEAN NORTH OF RUSSIA FROM THE GEOPHYSICAL DATA

N. V. Konanova

Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar

According to geological and geophysical data, two systems of faults are distinguished at the territory of European North of Russia – submeridional-sublatitudinal (N – S, W – E) and diagonal (NW – SE, NE – SW). On the northeastern of the Russian Plate, the Zimnebrezhno-Krasnovishersky linear fault zone is most pronounced in geophysical fields, within which we were able to identify the intersection points of orthogonal deep faults: Zimnebrezhny, Vashkinsky and Zimstansky, which obviously have similar mineragenic specificity. At the territory of Timan-Pechora province, the Izhma-Pechora and Korotaihinsky intersecting orthogonal faults are less clearly identified, which we named after their structural-tectonic affiliation. Reconnaissance geological and geophysical surveys were carried out within the newly allocated Zimstansky intersection site of orthogonal faults.

Based on the interpretation of magnetic and gravimetric fields maps, cosmogeological maps and maps of fault tectonics, as well as the results of studies on the features of the deep structure of the consolidated crust of the Timan-Northern Urals region and adjacent territories of the Russian and West-Siberian plates in the volume of granite-gneiss and granulite of the metabasic structural-material complexes using geophysical data, we were able to identify the Zimnebrezhny, Vashkinsky and Zimstan junction points of orthogonal depths faults on the north-eastern of Russian plate, and within the Timan-Pechora – Izhma-Pechora and Korotaihinsky.

As a result of the detailed work carried out on the north-eastern outskirts of the Russian Plate (south of the Komi Republic), the location of the Zimstansky junction of deep orthogonal faults is localized and intense local gravimetric anomalies (Frolovskaya, Chetdinskaya and others) that are promising for the detection of the main bodies (alkaline - ultra basic (?)) composition in the production of detailed geological and geophysical works.

Keywords: deep structure, tectonics, fault zones, anomalous of magnetic and gravitational fields, metalgenius.

Введение

Территория Европейского Северо-Востока России расположена в зоне сочленения крупнейших структур: Русской, Тимано-Печорской плит и Урала. Разломам, выявленным на данной территории геолого-геофизическими методами, посвящено огромное количество публикаций [4, 5, 8, 15, 18, 19, 21, 23 и др.]. Цель работы заключалась в трассировании только наиболее протяженных разломов по региональным геофизическим данным и выявлении узлов их пересечения.

Нами отслежены наиболее контрастно выраженные в геофизических потенциальных полях линейные разломные зоны протяженностью более 1000 км, пересекающие Русскую и Тимано-Печорскую плиты, Урал и прилегающую часть Западно-Сибирской плиты по системе ортогональных направлений: субмеридионально-субширотной и диагональной. Остальные на-

правления и малопротяженные разломные зоны, конечно, имеющие идентификацию в потенциальных полях, в настоящих исследованиях не рассматривались.

Основными источниками информации о глубинных ортогональных разломных зонах послужили наблюдаемые и трансформированные магнитометрическое и гравиметрическое поля. Особое внимание было уделено уточнению местоположения по данным гравиразведки впервые выявленного Зимстанского узла и районированию поля силы тяжести в его окрестностях. В результате проведенных работ на северо-восточной окраине Русской плиты (юг Республики Коми) локализовано местоположение Зимстанского узла пересечения глубинных ортогональных разломов и выявлены интенсивные локальные гравиметрические аномалии в его окрестностях (Фроловская, Четдинская и другие), пер-



спективные на предмет обнаружения тел основного (ультраосновного?) состава.

Объекты и методы исследования

Работы по трассированию протяженных ортогональных разломов на территории северо-восточной окраины Восточно-Европейской платформы и сопредельных регионов нами проводились по геофизическим данным. На первом этапе интерпретировались глобальные аномалии магнитного поля с двухминутным разрешением EMAG2 (World Digital Magnetic Anomaly Map), составленные из спутниковых, аэро- и морских магнитных измерений институтом CIRES (Cooperative Institute for Research in Environmental Sciences) [1].

Для уточнения расположения крупнейших межрегиональных разломов использовались данные открытой версии интерактивной электронной карты недропользования Российской Федерации, созданной центром «Минерал» ФГУНПП «Аэрогеология», ФГБУ «ВСЕГЕИ» по заказу Управления геологических основ, науки и информатики Роснедра. В частности, широко применялись карты поля силы тяжести, аномального магнитного поля [2, 3], а также данные других авторов по региональной геологии и тектонике [4, 5, 16, 18, 19, 21, 23 и др.]. Космогеологическая карта [15] была использована в качестве базовой на завершающем этапе интерпретации для подтверждения (отбраковки) построений автора. Для увязки и идентификации субширотных и диагональных (северо-западного направления) глубинных разломов северо-восточной окраины Восточно-Европейской платформы, пересекающих Уральскую складчатую систему, были использованы опубликованные материалы Н. Г. Берлянд по районированию Урала и сопредельных территорий по типу глубинного строения земной коры [6].

На всех этапах исследований широко использовались результаты наших работ по изучению особенностей глубинного строения консолидированной коры Тимано-Североуральского региона и сопредельных территорий Русской и Западно-Сибирской плит в объеме гранитогнейсового и гранулитометабазитового структурно-вещественных комплексов по геофизическим данным [10, 11, 13, 17 и др.].

Большинство использованных фрагментов геолого-геофизических карт при трассировании протяженных систем ортогональных разломов представлено на рис. 1.

Методика выявления протяженных лианементов по картам магнитного поля и поля силы тяжести основывалась на стандартном наборе геофизических признаков выявления разломов и заключалась в трассировании градиентных зон линейных магнитных и гравитационных ступеней, линейных локальных аномалий полей разных знаков по зонам пережимов аномалий, участкам затухания интенсивности, коленообразным изгибам и разрывам линейных аномалий.

Результаты исследований и обсуждения

В результате проведенных геолого-геофизических исследований выявлены две системы взаимно перпендикулярных (ортогональных) разломов — субмеридионально-субширотная и диагональная

(рис. 2). Наиболее выраженная в потенциальных геофизических полях зона глубинных региональных разломных зон имеет северо-западное простирание. В магнитном поле и в региональной составляющей поля силы тяжести она классически проявляется зоной горизонтального градиента, ширина которой варьируется от 5 до 25 км. Ортогональные к ней глубинные разломы северо-восточного простирания выявляются по системе чередующихся полосовых аномалий, повышенных и пониженных значений локальных составляющих шириной 25–35 км. Достаточно четко на картах потенциальных полей выявляется и субмеридиональная система разломов цепочками полосовых аномалий шириной 5–25 км. Труднее всего трассируются субширотные глубинные разломы по зонам пережимов аномалий, участкам затухания интенсивности, коленообразным изгибам и разрывам линейных аномалий, которые прослеживаются фрагментарно.

Особенности строения консолидированной коры Тимано-Североуральского региона и сопредельных территорий Русской и Западно-Сибирской плит в объеме гранитогнейсового и гранулитометабазитового структурно-вещественных комплексов по гравиметрическим данным [10, 11] также были привлечены при трассировании протяженных разломных зон, которые приобрели в результате проведенных исследований статус глубинных. Зимнебрежно-Красновишерская аномальная зона плотностных неоднородностей гранитогнейсового комплекса верхней коры имеет сложный, мозаичный характер строения, объединяет несколько изолированных, редуцированных гравиметрических аномалий с пониженными значениями плотности пород, простирается от района Зимнего берега на северо-западе до г. Красновишерск и далее на юго-восток через Урал уходит на территорию Западно-Сибирской плиты. Гранулитометабазитовый слой нижней коры характеризуется также изометричными редуцированными гравиметрическими аномалиями, но уже с повышенными значениями плотности, расположенными примерно на этой же линии — Зимнебрежно — Коми-Пермяцко-Красновишерской.

Опубликованные материалы Н. Г. Берлянд по районированию Урала и сопредельных территорий [6 и др.] были использованы для проверки, увязки и идентификации субширотных и диагональных глубинных разломов северо-восточной окраины Восточно-Европейской платформы при пересечении Уральской складчатой системы. Удивительным образом все выявленные нами по геофизическим параметрам платформенные разломные зоны северо-западного и субширотного простираний нашли свое продолжение в крупнейших «трансрегиональных секущих разломах» (терминология Н. Г. Берлянд) Урала.

Высокую степень подтверждения наши построения нашли и на космогеологической карте с вынесенными разломными зонами [15]. Практически все выявленные нами по геофизическим данным ортогональные разломные зоны по объективным причинам встроились в определенную систему, фрагменты которой наблюдаются на космогеологических картах [15, рис. 1, d]. Даже субширотные разломные зоны, сложнее всего выявляемые в наблюдаемых полях, также

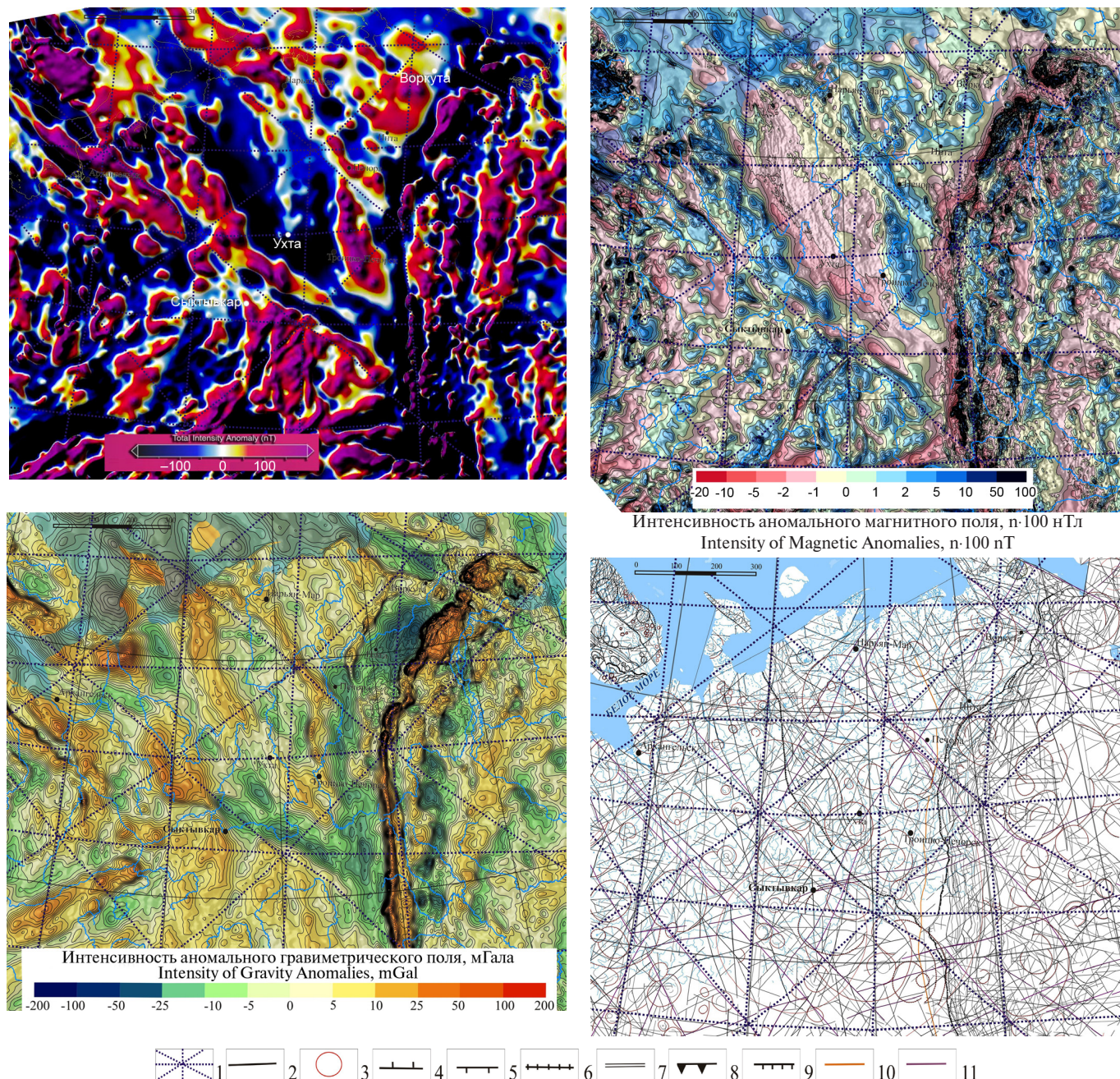


Рис. 1. Фрагменты геолого-геофизических карт, использованных при трассировании ортогональных разломов: *a* – аномалии магнитного поля ΔT_a [1], *b* – аномалии магнитного поля ΔT_a [2], *c* – аномалии гравиметрического поля [3], *d* – космогеологическая карта [15]

Условные обозначения: 1 – ортогональные разломы по геолого-геофизическим данным; 2 – региональные разломы; 3 – кольцевые структуры; 4 – своды, поднятия, купола; 5 – впадины, котловины, мульды; 6 – гранитогнейсовые купола; 7 – импактные структуры; 8 – надвиги, шарьяжи; 9 – надвиговые чешуи; 10 – граничные разломы; 11 – трансрегиональные разломы

Fig. 1. Fragments of geological and geophysical maps used in orthogonal faults tracing of Timan -Northern Ural region and adjacent territories: *a* – magnetic field anomalies ΔT_a [1], *b* – magnetic field anomalies ΔT_a [2], *c* – gravimetric field anomalies [3], *d* – cosmo-geological map [15].

Legend: 1 – orthogonal faults according to geophysical data; 2 – regional faults; 3 – ring structures; 4 – vaults, elevations, uplifts; 5 – depressions, troughs; 6 – granite-gneiss uplifts; 7 – impact structures; 8 – thrusts; 9 – thrust scales; 10 – boundary faults; 11 – transregional faults

фрагментарно отслеживаются и на космогеологических картах.

Проведенные работы позволили нам выявить Зимнебрежный, Вашкинский и Зимстанский узлы пересечения ортогональных глубинных разломов на территории северо-восточной окраины Русской плиты, а в пределах Тимано-Печорской плиты – Ижма-Печорский и Коротаихинский узлы (рис. 2).

Уточнение местоположения субширотного разлома и Зимстанского узла

Наименее изученный геолого-разведочными работами район Зимстанского узла пересечения ортогональных разломов стал объектом наших реконструктивных геолого-геофизических исследований. Данный узел располагается в области тройного соч-

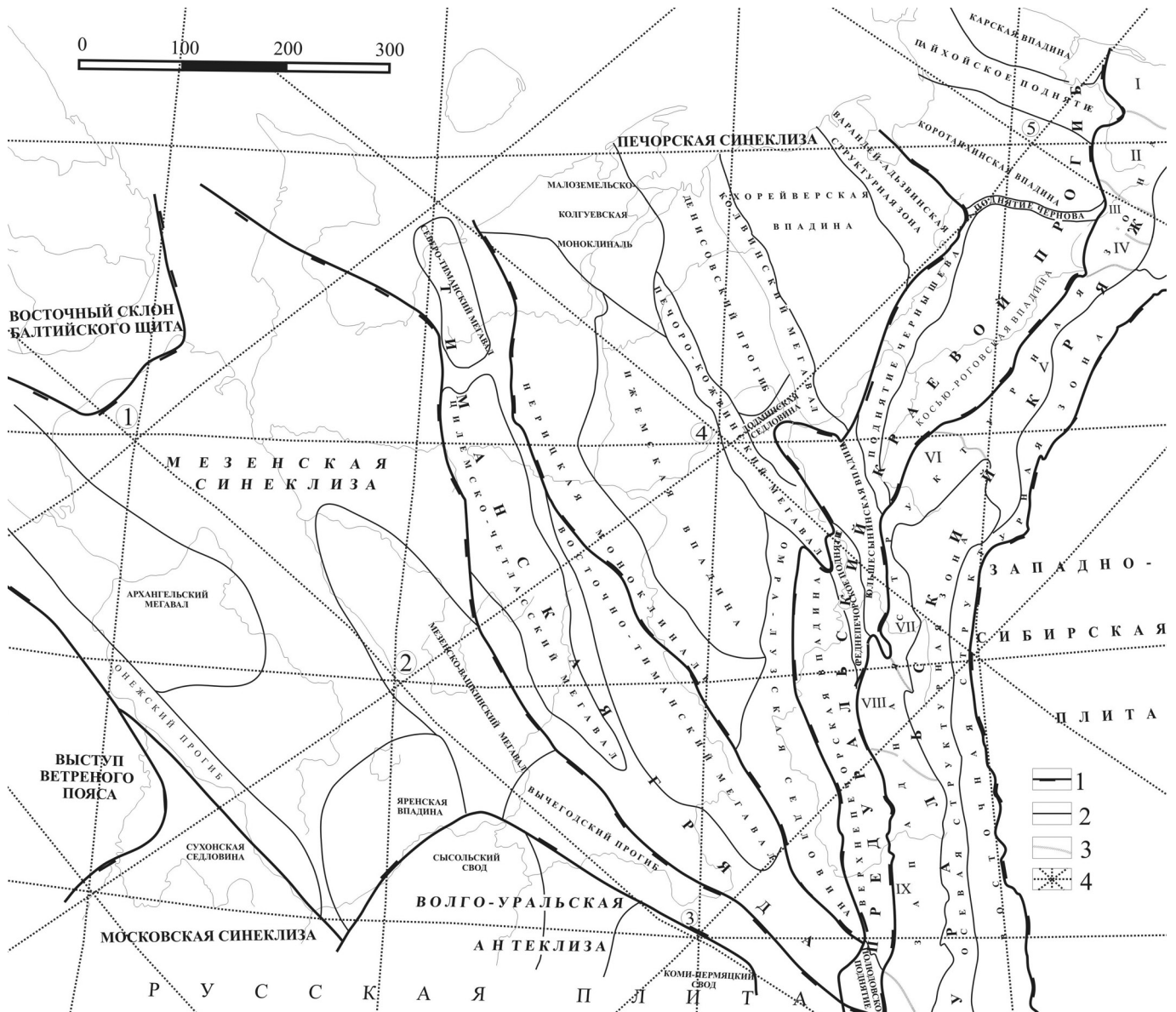


Рис. 2. Схема расположения ортогональных разломов и узлов их пересечения на структурно-тектонической карте Европейского Северо-Востока России (по: [19, 21])

Условные обозначения: границы: 1 – надпорядковых структур, 2 – структур I порядка, 3 – поперечных структур Урала; 4 – ортогональные разломы и узлы их пересечений: 1 – Зимнебрезный, 2 – Вашкинский, 3 – Зимстанский, 4 – Ижма-Печорский, 5 – Коротаихинский. Поперечные структуры Западной зоны Урала: I – Байдаратское опускание; II – Оченырское поднятие; III – Верхнеусинское опускание; IV – Собское поднятие; V – Лемвинское опускание; VI – Кожимское поднятие; VII – Шугорское опускание; VIII – Тимаизское поднятие, IX – Верхнепечорское опускание

Fig. 2. The scheme of orthogonal faults and their intersection nodes on the structural-tectonic map (after [19, 21]) of the European North-East of Russia

Legend: boundaries: 1 – superorder; 2 – first order structures; 3 – transverse structures of the Urals; 4 – orthogonal faults and nodes of their intersections: 1 – Zimnabrezhny, 2 – Vashkinsky, 3 – Zimstansky, 4 – Izhma-Pechora, 5 – Korotakhinsky. The transverse structures of Western zone of the Urals: I – Baidarata lowering; II – Ochenyrd uplift; III – Verkhneusinskoe lowering; IV – Sob's uplift; V – Lemvinsky lowering; VI – Kozhim uplift; VII – Shchugorskoe lowering; VIII – Timaiz uplift, IX – Upper Pechora lowering

ления структур Кировско-Кажимского авлакогена и Коми-Пермяцкого свода Волго-Уральской антеклизы с Вычегодским прогибом Мезенской синеклизы, осложненной присутствием высоконамагниченных пород Локчимского «траппового» поля. Локчимское «трапповое» поле выявлено в 2002 г. специалистами ЗАО «Аэрогеофизика» [20] при интерпретации аэромагнитных и наземных гравиметрических съемок. Был сделан вывод, что этот объект, сложенный магнитными и плотными породами, залегает выше по разрезу от поверхности дорифейского кристалличе-

ского фундамента, от центра которого в разные стороны растекаются лавовые потоки. Возраст вулканитов Локчимского траппового поля был определен по косвенным признакам как среднерифейский, но не исключалась вероятность их девонского возраста [9, 20 и др.]. Буровыми скважинами траппы Локчимского поля не вскрыты.

В 2018 году проведена детализация простира-ния субширотного разлома по гравиметрическим данным с проведением изолиний через 1 мГал и локализация месторасположения Зимстанского узла.

Результирующая схематическая карта детализационной полосы вдоль субширотного разлома представлена на рис. 3. Оказалось, что данный разлом проявляется не только в потенциальных полях, но и в пересекающем его сейсмическом профиле [7] на уровне консолидированного AR-PR₁-фундамента.

Удалось провести районирование аномалий поля силы тяжести в редукции Буге с плотностью промежуточного слоя $\sigma = 2.3 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$. Сысольский свод Волго-Уральской антеклизы располагается в западной части детализационной полосы и характеризуется повышенными значениями гравиметрического поля, обусловленного подъемом поверхности консолидированного фундамента до 1500 м. Преобладающее направление региональных аномалий субмеридиональное, градиент изменения значений поля силы тяжести незначительный, что характеризует повышенную степень консолидации пород AR-PR₁-фундамента. Кировско-Кажимский авлакоген, напротив, отличается повышенным градиентом и полосовыми аномалиями гравитационного поля, в центральной части авлакогена зафиксированы пониженные значения наблюдаемого гравитационного поля, вероятно, вследствие наибольшей погруженности кровли консолидированного фундамента. Западный борт авлакогена — более пологий, с широкой зоной повышенных значений градиента, а восточный — более крутой.

Локчимская ступень отличается от Кировско-Кажимского авлакогена мозаичным характером аномалий поля силы тяжести, поэтому она отнесена нами к северо-западному погруженному борту Коми-Пермяцкого свода Волго-Уральской антеклизы. Она характеризуется наличием Локчимской аномалии поля силы тяжести «траппового» типа, которое в гравиметрическом поле отображается в виде крупной (до ~20 км) подковообразной структуры, «сплюсненной» на северо-востоке со стороны Вычегодского прогиба. В пределах Локчимского «траппового поля» при-

сутствует множество изолированных друг от друга локальных аномалий сложной, иногда «амебообразной» формы с повышенными и пониженными значениями поля силы тяжести неясного генезиса.

Район Зимстанского узла пересечения ортогональных разломов характеризуется сложным строением поля силы тяжести (рис. 3), но однозначно приурочен к зоне сочленения надпорядковых структур Волго-Уральской антеклизы и Мезенской синеклизы, граница между которыми проводится по глубинному разлому северо-западного простирания, характеризующемуся зоной высокого градиента гравиметрического поля. В поле силы тяжести этот разлом фиксирует границу раздела двух сред с разными физическими свойствами, отделяя высокоплотные породы относительно приподнятого (от 3 до 1.75 км) консолидированного AR-PR₁-фундамента Волго-Уральской антеклизы от разуплотненных пород мощного (до 8 км) осадочного чехла Вычегодского прогиба Мезенской синеклизы. Субширотный разлом достаточно уверенно трассируется по зонам пережимов аномалий, участкам затухания интенсивности и разрывам линейных аномалий, коленообразным изгибам.

На детализационной полосе были обнаружены Фроловская и Четдинская интенсивные локальные гравиметрические аномалии, имеющие небольшие размеры в поперечнике (приблизительно 2–4 км), названные нами по ближайшим населенным пунктам, в пределах которых были проведены рекогносцировочные геолого-геофизические работы с целью их заверки.

В результате проведенных полевых рекогносцировочных геолого-геофизических работ на Фроловском участке близ Зимстанского узла пересечения ортогональных разломов нами выявлен куст локальных магнитных аномалий, размер в поперечнике которого достигает 200 м, обогащенный неокатанными хромшпи-

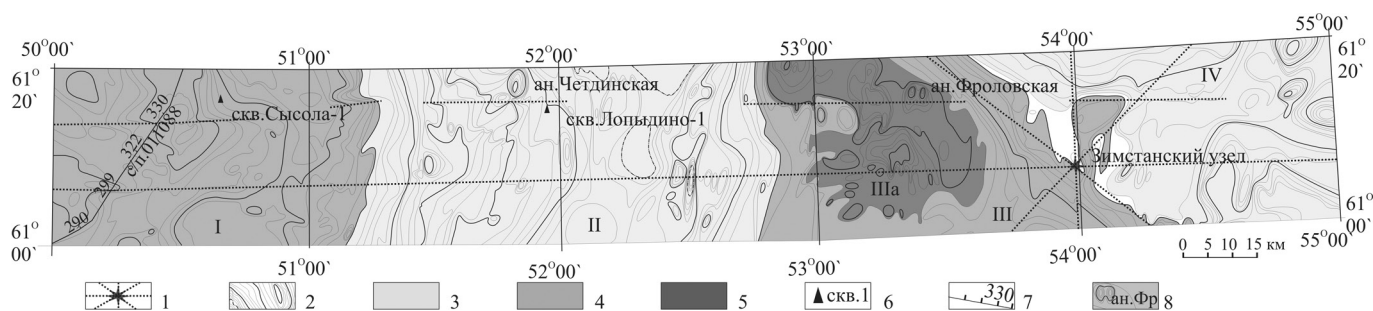


Рис. 3. Схема районирования гравиметрического поля в районе локализации Зимстанского узла пересечения ортогональных разломов

Условные обозначения: 1 — ортогональные разломы и Зимстанский узел их пересечений; 2 — аномалии поля силы тяжести [12], изолинии проведены через 1 мГал; 3 — высокоградиентные полосовые аномалии Кировско-Кажимского авлакогена (II) и Вычегодского прогиба (IV); 4 — низкоградиентные, изометричные — Сысольского свода (I) и Локчимского поднятия (III) Коми-Пермяцкого свода; 5 — Локчимское (IIIa) «трапповое» поле; 6 — параметрические скважины; 7 — сейсмический профиль 011088 [7]; 8 — локальные аномалии гравиметрического поля, отработанные полевыми рекогносцировочными геофизическими работами (Четдинская и Фроловская)

Fig. 3. The scheme of the gravimetric field zoning in the area of the localization of the Zimstan intersection of orthogonal faults
Legend: 1 — orthogonal faults and the Zimstan intersection; 2 — anomalies of the gravity field [12], the isolines are drawn through 1 mGal; 3 — high gradient band anomalies of Kirov-Kazhinsky aulacogen (II) and Vychegodsky deflection (IV); 4 — low gradient, isometric — Sysolsky (I) and Komi-Permyatsky (III) uplifts; 5 — Lokchimskye (IIIa) “trap” field; 6 — parametric wells; 7 — seismic profile 011088 [7]; 8 — local anomalies of the gravimetric field, worked out by reconnaissance geophysical investigations (Chetdinskaya and Frolovskaya)



нелидами идеального октаэдрического габитуса, содержание Cr_2O_3 в некоторых из них превышает 64 %. Минерагеническая специфика района Зимстанского узла пересечения ортогональных межрегиональных разломов нами предварительно оценивалась как производная основных (щелочно-ультраосновных?) магматических пород, что, вероятно, свидетельствует о наличии в регионе долгоживущих активных зон тектонических нарушений. Эти зоны могут служить подводящими каналами для формирования полезных ископаемых [22], что еще раз показывает необходимость постановки специализированных комплексных научно-исследовательских работ в районе Зимстанского узла.

При исследовании минерального состава тяжелой фракции Фроловского участка отмечалось, что широкий спектр минералов характерен как для метаморфических, так и для магматических пород, что, вероятно, свидетельствует о наличии в регионе долгоживущих активных зон тектонических нарушений. Эти зоны могут служить подводящими каналами для формирования полезных ископаемых [22], что еще раз показывает необходимость постановки специализированных комплексных научно-исследовательских работ в районе Зимстанского узла.

Заключение

Нам удалось выявить Зимнебрежный, Вашкинский и Зимстанский узлы пересечения ортогональных глубинных разломов на территории северо-восточной окраины Русской плиты, а в пределах Тимано-Печорской – Ижма-Печорский и Кортаихинский. Это сделано на основе интерпретации карт магнитных и гравиметрических полей различных масштабов, космогеологических карт и карт разломной тектоники, а также результатов работ по изучению особенностей глубинного строения консолидированной коры Тимано-Североуральского региона и сопредельных территорий Русской и Западно-Сибирской плит в объеме гранитоидного и гранулитово-метабазитового структурно-вещественных комплексов по геофизическим данным.

В результате проведенных детализационных работ на северо-восточной окраине Русской плиты (юг Республики Коми) локализовано местоположение Зимстанского узла пересечения глубинных ортогональных разломов и выявлены в его окрестностях интенсивные локальные гравиметрические аномалии (Фроловская, Четдинская и другие), перспективные на предмет обнаружения тел основного (ультраосновного (?)) состава при производстве детальных геолого-геофизических работ.

Литература

1. Аномалии магнитного поля ΔT_a . URL: <http://geomag.org/models/emag2.htm>
2. Аномалии магнитного поля ΔT_a . URL: <https://openmap.mineral.ru/Standard>
3. Аномалии гравиметрического поля. URL: <https://openmap.mineral.ru/Standard>
4. Башилов В. И. Разломы фундамента севера Восточно-Европейской платформы, их тектоническое значение и методы выявления // Геология и геохимия севера европейской части СССР. М.: МГПИ, 1983. С. 105–119.
5. Башилов В. И. Разломы и эндогенные режимы Тимано-Печорского бассейна // Проблемы эволюции тектоносферы. М.: ИОФЗ РАН, 1997. С. 126–146.
6. Берлянд Н. Г. Глубинное строение литосферы Урала. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 2007. 255 с.
7. Богацкий В. И., Богданов Б. П. Уточнение геологического строения и перспектив нефтегазоносности Казанско-Кажимского авлакогена и его обрамления. Ухта: ТП НИЦ-2, 2003.
8. Богданов Н. А., Хаин В. Е. Объяснительная записка к тектонической карте Баренцева моря и северной части Европейской России масштаба 1:2 500 000. М., 1996. 24 с.
9. Буш В. А., Калмыков Б. А. Новые данные по до-мезозойскому внутриплитному магматизму Восточно-Европейской платформы // Геотектоника. 2015. № 5. С. 43–61.
10. Геодинамическая эволюция и геолого-геофизические межгеосферные взаимосвязи литосферы северо-восточной окраины Европейского кратона / А. М. Пыстин, Н. В. Конанова, Н. Н. Носкова, Ю. И. Пыстина, Н. И. Тимонин, В. В. Удоратин, В. Г. Оловянишников, В. А. Лютоев, Т. А. Пономарева. Сыктывкар: Геопринт, 2008. 125 с. Отчетная серия № 10 (72).
11. Глубинное строение Тимано-Североуральского региона / А. М. Пыстин, В. Л. Андреичев, О. В. Удоратина и др. / Отв. ред. А. М. Пыстин. Сыктывкар: Геопринт, 2011. 264 с.
12. Гравиметрическая карта России, увязанная с картами по территории стран СНГ. М.: 1:1 000 000 / Гл. ред. О. В. Петров; Федеральное агентство по недропользованию. ФГУП «ВСЕГЕИ», 2008.
13. Конанова Н. В. Объемные модели гравиметрического поля Тимано-Североуральского региона и сопредельных территорий // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2010. № 9. С. 3–5.
14. Конанова Н. В., Удоратин В. В., Магомедова А. Ш. Магнитные аномалии зоны сочленения северо-восточной части Волго-Уральской антеклизы и Вычегодского прогиба // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2017. № 12. С. 25–30.
15. Космогеологическая карта. URL: <https://openmap.mineral.ru/Standard>
16. Костюченко С. Л., Морозов А. Ф., Кременецкий А. А. Тимано-Урало-Пайхойская коллизационная область: строение, эволюция, геодинамика: Результаты комплексных геолого-геофизических исследований. М.: Геокарт-ГЕОС (Роснедра, ГФУП «ВНИИГеофизика», ФГУП «ИМГРЭ», Геокарт). 2012. 210 с.
17. Литосфера Тимано-Североуральского региона: геологическое строение, вещество, геодинамика, минерагения / А. М. Пыстин, В. Л. Андреичев, А. И. Антошкина и др.; Отв. ред. А. М. Пыстин, А. И. Антошкина, Л. В. Махлаев. Сыктывкар: Геопринт, 2008. 240 с.
18. Малышев Н. А. Разломы Европейского Северо-Востока СССР в связи с нефтегазоносностью. Л., 1986. 112 с.
19. Структура платформенного чехла Европейского Севера СССР / Под ред. В. А. Дедеева. Л.: Наука, 1982. 200 с.
20. Цыганов В. А. Новые данные о геологическом строении территории Мезенской синеклизы и ее перспективах на углеводороды (по результатам высокоточной аэромагнитной съемки) // Георесурсы. 2006. № 1(18). С. 26–35.
21. Тектоническая карта Печорской плиты / Дедеев В. А., Юдин В. И., Богацкий В. И. и др. Сыктывкар: Коми филиал АН СССР, 1985.
22. Типоморфные особенности золота аллювиальных отложений Фроловского участка (Усть-Куломский район, Республика Коми) / Н. С. Ковальчук, С. И. Исаенко, Н. В. Конанова, Т. Г. Шумилова, Ю. В. Данилова // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2019. № 1. С. 35–43.

23. Шаблинская Н. В. Разломная тектоника Западно-Сибирской и Тимано-Печорской плит и вопросы нефтегазоносности палеозоя. Л., 1982. 155 с.

References

1. *Anomalii magnitnogo polja ΔT_a* (Anomalies of magnetic field ΔT_a). <http://geomag.org/models/emag2.htm>
2. *Anomalii magnitnogo polja ΔT_a* (Anomalies of magnetic field ΔT_a). <https://openmap.mineral.ru/Standard>
3. *Anomalii gravimetricheskogo polja* (Anomalies of gravimetric field). <https://openmap.mineral.ru/Standard>
4. Bashilov V. I. *Razlomny fundamenta severa Vostochno-Evropeyskoy platformy, ih tektonicheskoe znachenie i metody vyjavleniya. Geologiya i geohimija severa evropeyskoy chasti SSSR* (The faults of the basement of the north of the East European Platform, their tectonic significance and methods of detection. Geology and geochemistry of the north of the European part of the USSR). M.: MGPI. 1983. P. 105–119.
5. Bashilov V. I. *Razlomny i endogennyye rezhimy Timano-Pechorskogo basseyna. Problemy evolyutsii tektonosfery* (Fault and endogenous regimes of the Timan Pechora basin). Problems of the evolution of the tectonosphere). Moscow: IOFZ RAN, 1997, pp. 126–146.
6. Berljand N. G. *Glubinnoe stroenie litosfery Urala* (The deep structure of the Ural lithosphere). St. Petersburg: VSEGEI, 2007, 255 p.
7. Bogatskiy V. I., Bogdanov B. P. *Utochnenie geologicheskogo stroeniya i perspektiv neftegazonosnosti Kazansko-Kazhimskego avlakogena i ego obramleniya* (Refinement of the geological structure and oil and gas potential of the Kazan Kazhimsky aulacogen and its framing). Uhta: TP NITS-2, 2003, 107 p.
8. Bogdanov N. A., Hain V. E. *Objasnitelnaya zapiska k tektonicheskoy karte Barentseva morja i severnoy chasti evropeyskoy Rossii mashtaba 1:2500000* (Explanatory note to the tectonic map of the Barents Sea and the northern part of European Russia at a scale of 1: 2500000). Moscow, 1996, 24 p.
9. Bush V. A., Kalmykov B. A. *Novyye dannyye po domezozoyскому vnutriplitnomu magmatizmu Vostochno-Evropeyskoy platformy* (New data on the pre Mesozoic intra plate magmatism of the East European Platform). Geotektonika, No. 5, 2015, pp. 43–61.
10. *Geodinamicheskaya evolyutsiya i geologo-geofizicheskiye mezhgeosfernyye vzaimosvyazi litosfery severo-vostochnoy okrainy Yevropeyskogo kratona* (Geodynamic evolution and geological and geophysical intergeospheric interrelationships of the lithosphere of the northeastern margin of the European Craton). A. M. Pystin, N. V. Konanova, N. N. Noskova, Yu. I. Pystina, N. I. Timonin, V. V. Udoratin, V. G. Olovyanishnikov, V. A. Lyutoyev, T. A. Ponomareva. Syktyvkar: Geoprint, 2008. 125 p.
11. *Glubinnoe stroenie Timano-Severoural'skogo regiona* (The deep structure of the Timan North Ural region). A. M. Pystin, V. L. Andreichev, O. V. Udoratina et al. Ed. A. M. Pystin. Syktyvkar: Geoprint, 2011, 264 p.
12. *Gravimetricheskaya karta Rossii, uvjazannaya s kartaми po territorii stran SNG. M: 1:1 000 000* (Gravimetric map of Russia, linked to maps on the territory of the CIS countries. M: 1: 1 000 000). Ed. O. V. Petrov. *Federalnoe agentstvo po nedropol'zovaniyu*. VSEGEI, 2008.
13. Konanova N. V. *Obyemnye modeli gravimetricheskogo polja Timano-Severoural'skogo regiona i sopredel'nykh territoriy* (Volumetric models of the gravimetric field of the Timan Severouralsk region and adjacent territories). Vestnik of Institute of Geology Komi SC UB RAS, 2010, No. 9, pp. 3–5.
14. Konanova N. V., Udoratin V. V., Magomedova A. Sh. *Magnitnye anomalii zony sochleneniya severo-vostochnoy chasti Volgo-Ural'skoy anteklizy i Vychegodskogo progiba* (Magnetic anomalies of the junction zone of the north eastern part of the Volga Ural anteclise and the Vychegodsky deflection). Vestnik of Institute of Geology Komi SC UB RAS, Syktyvkar, 2017, pp. 25–30.
15. *Kosmogeologicheskaya karta* (The cosmogeological map). <https://openmap.mineral.ru/Standard>
16. Kostyuchenko S. L., Morozov A. F., Kremenetskiy A. A. *Timano-Uralo-Paykhoyskaya kollizatsionnaya oblast': stroeniye, evolyutsiya, geodinamika. Rezul'taty kompleksnykh geologo-geofizicheskikh issledovaniy* (The Timan-Ural-Paykhoyskaya collision area: structure, evolution, geodynamics. Results of complex geological and geophysical studies) Moscow: Geokart-GEOS Rosnedra, VNIIGeofizika, IMGRE, GEOKART, 2012, 210 p.
17. *Litosfera Timano-Severoural'skogo regiona: geologicheskoe stroenie, veshchestvo, geodinamika, minerageniya* (Lithosphere of the Timan Severouralsk region: geological structure, substance, geodynamics, minerageny). A. M. Pystin, V. L. Andreichev, A. I. Antoshkina et al. Ed. A. M. Pystin, A. I. Antoshkina, L. V. Mahlaev. Syktyvkar: Geoprint. 2008, 240 p.
18. Malyshev N. A. *Razlomny evropeyskogo Severo-Vostoka SSSR v svyazi s neftegazonosnost'yu* (Faults of the European Northeast of the USSR with petroleum potential). Leningrad, 1986, 112 p.
19. *Struktura platformennogo chekhla Evropeyskogo Severa SSSR* (The structure of the platform cover of the European North of the USSR). Ed. V. A. Dedeev. Leningrad: Nauka, 1982, 200 p.
20. Tsyganov V. A. *Novyye dannyye o geologicheskom stroenii territorii Mezenskoy sineklizy i ee perspektivah na uglevodorody (po rezul'tatam vysokotochnoy aeromagnitnoy syemki)* (New data on the geological structure of the territory of the Mezen syncline and its prospects for hydrocarbons (according to the results of high precision aeromagnetic survey)). Georesursy, 2006, No. 1(18), pp. 26–35.
21. *Tektonicheskaya karta Pechorskoy plity* (Tectonic map of the Pechora plate). Dedeev V. A., Yudin V. I., Bogatskiy V. I. et al. Komi Branch AS USSR, Syktyvkar, 1985.
22. *Tipomorfnye osobennosti zolota allyuvial'nykh otlozheniy Frolovskogo uchastka (Ust'-Kulomskiy rayon, Respublika Komi)* (Typomorphic features of gold alluvial deposits of the Frolovsky area (Ust Kulomsky district, Komi Republic)). N. S. Kovalchuk, S. I. Isaenko, N. V. Konanova, T. G. Shumilova, Yu. V. Danilova. Vestnik of Institute of Geology Komi SC UB RAS, No. 1, 2019, pp. 35–43.
23. Shablinskaya N. V. *Razlomnaya tektonika Zapadno-Sibirskoy i Timano-Pechorskoy plit i voprosy neftegazonosnosti paleozoya* (The fault tectonics of the West-Siberian and Timano-Pechora plates and the problems of the Paleozoic oil and gas content). Leningrad, 1982, 155 p.



СУЛЬФИДНО-ПЛАТИНОМЕТАЛЛЬНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ ИЗМЕНЁННЫХ ГАББРО МАССИВА МАЛЮТКА ХУДОЛАЗОВСКОГО КОМПЛЕКСА: ВЛИЯНИЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ НА ТИП МИНЕРАЛЬНОЙ АССОЦИАЦИИ

И. Р. Рахимов¹, Д. Е. Савельев¹, А. В. Вишнеvский^{2,3}

¹ Институт геологии УФИЦ РАН, Уфа;

² Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН,

³ Новосибирский государственный университет, Новосибирск
rigel92@mail.ru

В статье изложены результаты изучения сульфидных вкраплений в метасоматизированных габброидах массива Малютка худолазовского дифференцированного комплекса Южного Урала. Массив представляет собой небольшой шток с Cu-Ni-оруденением в приподошвенной зоне.

Впервые в этом массиве выявлена платинометалльная минерализация (майчнерит, сперрилит), локализованная в скоплениях сульфидных фаз (пирротин, халькопирит, пентландит). Установлено значительное влияние гидротермально-метасоматических процессов на формирование различных типов сульфидно-платинометалльных ассоциаций, среди которых выделено 3 основных типа, соответствующих трём стадиям их образования: магматической, ранней гидротермальной и поздней гидротермальной. Показано, что гидротермально-метасоматические процессы приводили к выносу компонентов из первичных сульфидных ассоциаций с дальнейшим их переотложением как в пределах массива, так и во вмещающих породах. Наиболее активно выносились Fe и Cu, тогда как Ni и Co преимущественно концентрировались во вторичных сульфидных фазах (пирит, виоларит). Платинометалльная минерализация, выявленная в первых двух типах ассоциаций, резко отличается по составу майчнерита. Майчнерит магматической стадии содержит платину (до 3.2 %) и не содержит сурьму, тогда как майчнерит ранней гидротермальной стадии отличается крайне высокой сурьмянистостью (до 9.7 %) и отсутствием платины в составе.

Ключевые слова: худолазовский комплекс, массив Малютка, гидротермальные процессы, сульфидно-платинометалльные ассоциации, майчнерит.

SULFIDE-PLATINUM METAL MINERALIZATION OF KHUDOLAZ COMPLEX MALYUTKA ALTERED GABBRO MASSIF: HYDROTHERMAL INFLUENCE TO THE MINERAL ASSOCIATION TYPES

I. R. Rakhimov¹, D. E. Saveliev¹, A. V. Vishnevskiy^{2,3}

¹ Institute of Geology UFRS RAS, Ufa;

² V. S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS,

³ Novosibirsk State University, Novosibirsk

The results of study of sulfide assemblages in altered gabbro Malyutka massif of South Urals Khudolaz differentiated complex were presented in this paper. This massif is a small olivine-hornblende gabbro stock containing Cu-Ni ores located in the footwall.

The platinum group minerals (PGM) — michnerite and sperrylite — were found in the pyrrhotite, chalcopyrite, and pentlandite for the first time. We determined a significant influence of hydrothermal alteration on the ore occurrence. The ore forming process was subdivided into three types of the stages or assemblages: 1) magmatic type (pyrrhotite ± pyrite–chalcopyrite–pentlandite ± violarite + magnetite assemblage containing Rh-sperrylite and Pt-michnerite); 2) early hydrothermal type (pyrite ± pyrrhotite–chalcopyrite–violarite ± pentlandite + magnetite assemblage containing high Sb-michnerite); 3) late hydrothermal type (pyrite–chalcopyrite assemblage, PGE-mineralization not determined). Hydrothermal fluids were responsible for a small Fe and Cu loss from sulfides and further redeposition of these elements. Nickel and Co contents were increased in newly formed minerals such as pyrite and violarite. The first two types of assemblages were characterize of different michnerite composition: magmatic michnerite contained Pt (up to 3.2 %) and no Sb, whereas early hydrothermal michnerite displayed extremely high-Sb contents (up to 9.7 %) and a lack of Pt.

Keywords: Khudolaz complex, Malyutka massif, hydrothermal processes, sulfide-platinum metal assemblages, michnerite.

Введение

Худолазовский дифференцированный комплекс распространён в центральной части Южного Урала. Он представлен многочисленными мелкими интрузиями штокообразной или хонолитоподобной морфологии. Основная часть интрузий сконцентрирована в одноимённой мульде (рис. 1). Худолазовский комплекс был детально опробован разведочным бурением в 60–70-е годы XX века в связи с его Cu-Ni-оруденением, локализованным в подошвенных частях массивов ультрамафит-мафитового состава [2]. Общие ресурсы Cu + Ni + Co оцениваются в 570–590 тыс. т [4]. Однако из-за того, что массивы разроз-

нены и невелики по размерам, а многие рудные тела располагаются на большой глубине, промышленной значимости по меди и никелю худолазовский комплекс пока не представляет.

Ещё в 1970-е гг. в сульфидных рудах ряда массивов худолазовского комплекса были установлены повышенные концентрации элементов платиновой группы (ЭПГ) — Pt и Pd, но форма их нахождения была неизвестна. В 2016 г. авторами данной статьи впервые были выявлены самостоятельные кристаллические фазы ЭПГ, находящиеся в виде включений в сульфидных минералах массивов Ташлы-Тау, Северный Бускун-2, Кусеево-2 [18]. В последующем

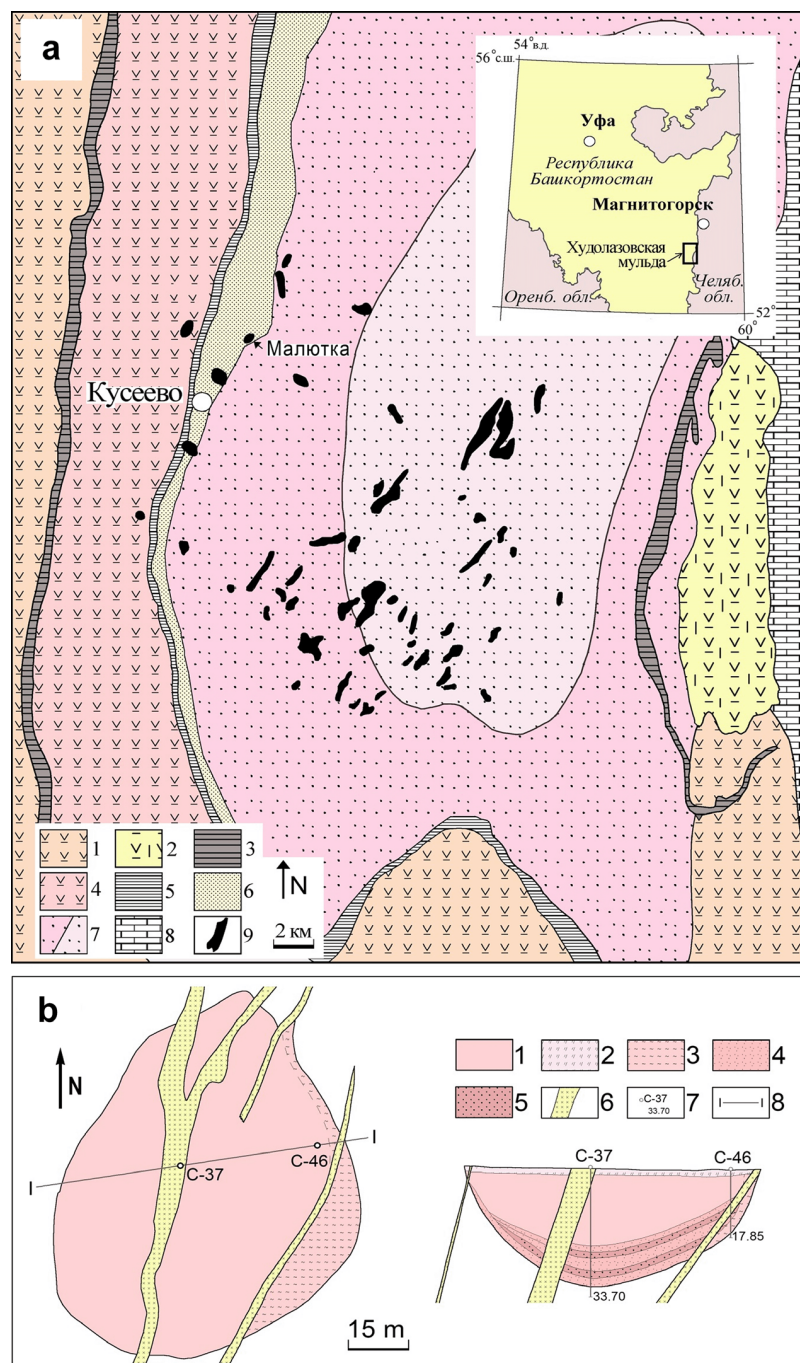


Рис. 1. Геологическая схема Худолозовской мульды (а) и план обнажения массива Малютка с геологическим разрезом (б) по [1]

Условные обозначения: а: 1 — вулканогенные толщи ирендыкской свиты (D_2ef_1), 2 — вулканогенные толщи карамалыташской свиты (D_2ef_2), 3 — кремнистые отложения ярылкаповской свиты (D_2ef_2), 4 — вулканогенно-осадочные толщи улутаской свиты ($D_{2-3zv-f}$), 5 — кремнистые отложения мукасовской свиты (D_3f), 6 — биягодинский олистостромовый горизонт (D_3f-fm), 7 — флишвидные отложения нижней подсвиты (D_3fm_{1-2}) / верхней подсвиты зилаирской свиты ($D_3fm_2-C_1t_1$), 8 — вулканотерригенно-карбонатные отложения берёзовской свиты (C_1t-v), 9 — интрузии худолозовского комплекса (C_1v-s); б: 1 — характерные габброиды массива, 2 — кора выветривания, 3 — зона расщепления, 4 — убогие руды ($Ni < 0.3\%$), 5 — рядовые руды ($Ni 0.3-1\%$), 6 — дайки спессартинов, 7 — наименования и глубины скважин, 8 — линия разреза

Fig. 1. Geological map of Khudolaz trough (a) and outcrop plan of Malyutka massif with geological section (b) after [1]

Legend: a: 1 — volcanogenic rocks of Irendyk suite (D_2ef_1), 2 — volcanogenic rocks of karamaltash suite (D_2ef_2), 3 — siliceous sediments of Yarlykapovo suite (D_2ef_2), 4 — volcanogenic-sedimentary deposits of Ulutau suite ($D_{2-3zv-f}$), 5 — siliceous sediments of Mukasovo suite (D_3f), 6 — Biyagoda olistostrome horizon (D_3f-fm), 7 — flyschoid sediments of Lower sub-suite (D_3fm_{1-2}) / Upper sub-suite ($D_3fm_2-C_1t_1$) of Zilair suite, 8 — volcano-terrigenous-carbonate sediments of Beryozovka suite (C_1t-v), 9 — intrusions of Khudolaz complex;

b: 1 — typical gabbro of massif, 2 — weathering crust, 3 — shredding zone, 4 — poor ores ($Ni < 0.3\%$), 5 — ordinary ores ($Ni 0.3-1\%$), 6 — spessartite dykes, 7 — names and deepness of holes, 8 — cross-section line

минералы ЭПГ, а также Au и Ag были обнаружены в сульфидных рудах других интрузивных тел худолозовского комплекса.

Несмотря на многолетнюю историю изучения худолозовского комплекса, вопросы генезиса сульфидных руд всегда имели дискуссионный характер. Существовали две позиции в отношении генезиса Cu-Ni-руд: ликвационно-магматическая [7] и исключительно метаморфическая [3]. Ещё большую актуальность изучение рудной геологии и минералогии данного комплекса приобрело в связи с обнаружением благороднометалльной минерализации. На примере изучения крупнейших, «классических» ЭПГ-Cu-Ni-месторождений, связанных с расслоенными ультрамафит-мафитовыми телами (Садбери, Бушвельд, Октябрьское), показано, что в формировании руд отражены как первично-магматические, так и гидротермально-метасоматические процессы [9, 11, 14, 17].

Но многие параметры гидротермально-метасоматического воздействия на первичные сульфидно-платиноидные руды — интенсивность их проявления, особенности замещения и ремобилизации сульфидов, а также состава гидротермального флюида — в каждом объекте индивидуальны, нередко дискуссионны, а в ряде объектов и вовсе не изучены. Недостаточно исследованы проблемы гидротермального изменения самих минералов ЭПГ — растворения, низкотемпературной кристаллизации, особенностей переноса растворённых компонентов [20].

Худолозовский комплекс нельзя считать типичным представителем сульфидоносных расслоенных комплексов, поскольку он характеризуется широким развитием в породах роговой обманки (вместо пироксена) и разрозненностью интрузивных тел, отвечающих отдельным фазам-кумулятам [4]. В итоге вместо какого-нибудь крупного расслоенного тела этот ком-



плекс геологически выражен в виде многочисленных мелких тел. Имеющиеся геофизические данные заставляют сомневаться в наличии крупного изверженного тела в более глубинных частях Худозавской мульды [2]. Расположение рудоносных тел худозавского комплекса в одноимённой мульде имеет некоторую закономерность: относительно крупные хонолиты и подобные им интрузии находятся в осевой части структуры, а мелкие штоки — в её западном борту [5]. Известно не менее 7 штокообразных тел, среди которых одним из наиболее изученных является массив Малютка.

Цель данной работы — дать морфологическую и минералого-геохимическую характеристику сульфидным вкраплениям, а также оценить роль гидротермально-метасоматических процессов в формировании различных сульфидно-платинометаллических ассоциаций в габброидах массива Малютка.

Методика исследований

Образцы из обнажений интрузии и керны двух скважин изучались в полированных пластинках и в измельчённых (в т. ч. порошковых) пробах. Полированные пластинки исследовались на поляризационном микроскопе Axioskop 40 (Carl Zeiss) в ИГ УФИЦ РАН и сканирующих электронных микроскопах Tescan Mira 3 и Tescan Vega 3 в ИПСМ РАН и ИГМ СО РАН соответственно. Определения составов минералов выполнялись рентгеноспектральным методом с помощью ЭДС Oxford Instruments, установленных на указанные электронные микроскопы (напряжение 20 кВ, сила тока 15 нА), а также с помощью микронных анализаторов JEOL JXA-8230 и JXA-8100 (Центр коллективного пользования научным оборудованием многоэлементных и изотопных исследований СО РАН, аналитик к. г.-м. н. Е. Н. Нигматулина). Градуирование осуществлялось по внутренним стандартам минералов, ускоряющее напряжение — 20 кВ, ток — 30 нА, диаметр пучка — 2 мкм.

В порошковых пробах рентгенофлуоресцентным методом определялся химический состав габброидов (спектрометр VRA-30, Carl Zeiss в ИГ УФИЦ РАН). При анализе использовалась рентгеновская трубка с W-анодом (30–40 кВ, 40 мА). Предел обнаружения при измерении микроэлементов (Zn, Ni, Co, Cu, Pb, Cr, V, Y, Nb, Sc, Sr, Rb, Zr, Ba, As, Pb) составлял 0.001 мас. %. При построении калибровочных графиков использовались государственные стандартные образцы магматических пород и руд с аттестованными содержаниями элементов.

Объёмные доли сульфидных минералов в породах рассчитывались по схематическим картам, составленным по микрофотографиям полированных пластинок и шлифов, полученных при помощи видеомикроскопа AndonStar ADSM302, с дальнейшей их цифровой обработкой в приложении ArcMap (ArcGIS Desktop), версия 10.2.2.

Лабораторная коллекция включает 31 образец пород и руд массива Малютка. Для аналитических исследований использовались 9 петрографически информативных образцов: 2 — из обнажений массива, 7 — из керна скв. 37/71 (5-м — приподошвенный интервал).

Характеристика объекта исследований

Геология и петрография

Породы массива Малютка обнажаются на западном склоне Худозавской мульды (рис. 1, а). Его размеры в плане составляют 99×78 м, мощность около 30 м (рис. 1, б). Массив пересечён двумя скважинами разведочного бурения, при этом питающий канал интрузии не подсечён. Вмещающими породами являются тефроида и граувакки биягодинской свиты, залегающие под углом 33° с азимутом падения 104° .

Породы представлены в различной степени изменёнными оливин-роговообманковыми габбро. По сохранившимся фрагментам пород прослеживается их мелко- и среднезернистая пойкилоофитовая структура. В приконтактной зоне массива встречаются мелкозернистые разновидности с габбровой и долеритовой структурами.

Силикатные минералы

Магматические ассоциации. Главными минералами пород магматической стадии являются оливин (до 40 %), амфибол (до 45 %) и плагиоклаз (до 35 %). Реже встречаются моноклинный пироксен (< 2 %) и биотит (< 1 %). Оливин представлен изометричными хадакритами размером 0.2–0.8 мм, часто образующими шлировые скопления, окружённые ксеноморфными ойкокритами бурого амфибола. В шлирах вместе с оливинном присутствуют ксеноморфные зёрна клинопироксена. Между такими шлировыми обособлениями развиты агрегаты сросшихся лейст плагиоклаза. Оливин по составу отвечает Fo_{80-86} , амфибол соответствует керсутиту и магнезиогастингситу, неизменённый плагиоклаз, пригодный для определения состава, найти не удалось.

Постмагматические ассоциации. Повсеместно в породах интрузии развиты вторичные минералы, образующие как псевдоморфозы по первичным минералам, так и жилковидные зоны, окружающие относительно слабо изменённые участки габброидов. В нижних частях массива, где количество оливина несколько выше, чем в верхних, широко развит серпентин, а также хлорит, актинолит, альбит, кварц. В приповерхностной зоне массива, где накапливалось больше плагиоклаза, увеличивается количество более низкотемпературных талька и глинистых минералов, а количество серпентина и хлорита заметно ниже.

Рудные минералы

Среди рудных минералов массива Малютка выделены шпинелиды, сульфиды (Fe, Ni, Cu, Zn, Pb) и редкие теллуриды (висмутотеллуриды) и арсениды, в том числе Ag-Pd-Pt-содержащие фазы.

Сульфиды и сосуществующие Bi-Te-As-Ag-Pd-Pt-минералы. Сульфидные фазы в верхней зоне массива образуют редкую вкрапленность (< 0.5 об. %), неравномерно увеличивающуюся с глубиной (1–3 %) вплоть до формирования прожилково-вкрапленных руд (до 12–18 %) в подошве интрузии (рис. 1, б). Наиболее распространены пирротин (74–86 % от общего количества сульфидов), халькопирит (13–20 %) и пентландит (0.5–6 %). В следовых количествах встречаются сфалерит, кубанит, галенит. Внутри сульфидных фаз обнаружены микронные включения майнерита

(PdBiTe), сперрилита ($PtAs_2$), гессита (Ag_2Te), алтаита ($PbTe$). В сильно изменённых породах пирротин замещается пиритом, а пентландит — виоларитом, халькопирит сохраняется неизменённым.

Шпинелиды. Высокоглинозёмистые хромшпинелиды (Al_2O_3 — 57–60 мас. %), образующие округлые включения в оливине, отмечаются в слабоизменённых и богатых оливином габброидах, где они образуют зёрна размером 30–100 мкм. Кристаллы титаномагнетита встречаются только в слабоизменённых породах и часто представлены зёрнами с характерными структурами распада. Ильменит и магнетит в небольшом количестве распространены во всех типах пород. Магнетит в основном является вторичным минералом, выделившимся при серпентинизации оливина вдоль трещин и граней его бывших зёрен в виде тонкодисперсных ореолов. Незначительная часть магнетита развита по периферии первичных сульфидных скоплений различной формы и, похоже, имеет магматическое происхождение. Ильменит, как правило, является позднемагматическим минералом и чаще все-

го представлен пластинчатыми кристаллами в различных типах пород.

В тесной ассоциации с пиритом и вторичными силикатами обнаружен сидерит, образующий мелкие ксеноморфные зёрна (рис. 2, б).

Результаты исследований

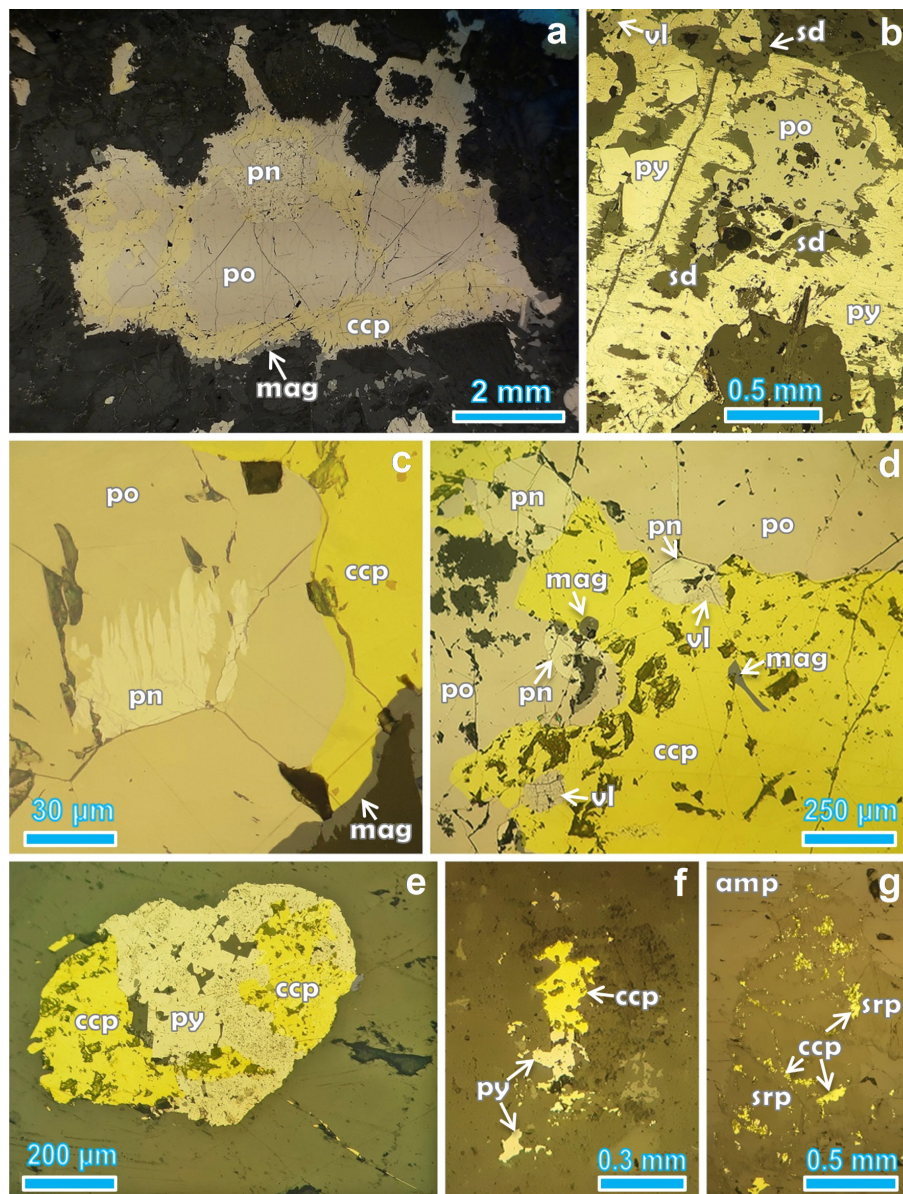
В слабометасоматизированных габброидах нижней зоны массива Малютка в небольшом количестве сохранились почти неизменённые сульфидные скопления, представленные каплевидными, несколько уплощёнными выделениями пирротина с халькопиритом и пентландитом. Они всегда сопровождаются краевыми выделениями магнетита. Изредка внутри силикатов (обычно в роговой обманке) встречаются неизменённые сульфидные глобулы. В верхних частях и в эндоконтактовой зоне интрузии встречаются более глубоко изменённые породы вплоть до интенсивно метасоматизированных габброидов, в которых первичные силикатные минералы полностью заме-

Рис. 2. Типы сульфидных ассоциаций в габброидах массива Малютка, образцы керны скв. 37/71: а) крупное *pn-csp-po+mag*-выделение в слабоизменённом оливин-роговообманковом габбро (*подтип 1a*); б) флюидално-пластинчатые агрегаты пирита, развивающегося по пирротину (*подтип 2a*); в) пламевидное выделение пентландита в пирротине (*тип 1a*); д) зёрна пентландита и замещающего его виоларита в пирротине (*подтип 1b*); е) *py-csp*-вкрапление в изменённом габбро (*подтип 2b*); ф) *py-csp*-вкрапление в экзоконтактовом метасоматизированном песчанике (*тип 3*); г) совместные выделения халькопирита и серпентина по оливину (*тип 3*). Отражённый свет.

Примечание: снимок «а» сделан на видеомикроскопе AndonStar ADSM302, остальные снимки — на микроскопе Axioskop 40. Сокращения минералов: *po* — пирротин, *pn* — пентландит, *csp* — халькопирит, *mag* — магнетит, *vl* — виоларит, *sd* — сидерит, *srp* — серпентин, *amp* — амфибол

Fig. 2. Sulfide associations types in the gabbroids of Maljutka massif, hole # 37/71 core samples: а) large *pn-csp-po+mag* assemblage in the low altered olivine-hornblende gabbro (*subtype 1a*); б) fluid-plate structure aggregation of pyrite replacing pyrrhotite (*subtype 2a*); в) flame-like pentlandite in the pyrrhotite (*subtype 1a*); д) pentlandite and replacing it violarite grains in the pyrrhotite (*subtype 1b*); е) *py-csp* assemblage in the altered gabbro (*subtype 2b*); ф) *py-csp* assemblage in the exocontact metasomatized host sandstone (*type 3*); г) joint chalcopyrite-serpentine segregation replacing olivine (*type 3*). Reflected light images.

Note: photo “а” taken with video-microscope AndonStar ADSM302, other photos — with microscope Axioskop 40. Abbreviations: *po* — pyrrhotite, *pn* — pentlandite, *csp* — chalcopyrite, *mag* — magnetite, *vl* — violarite, *sd* — siderite, *srp* — serpentine, *amp* — amphibole





щены. В таких породах чаще встречаются своеобразные по морфологии сульфидные выделения: удлинённые амёбовидные образования, тонкие прожилки, тонкодисперсная вкрапленность угловатых и — редко — идиоморфных зёрен. По результатам минералого-геохимических исследований рудных фаз в массиве Малютка было выделено 3 типа и 5 подтипов сульфидно-платинометалльных ассоциаций (скоплений):

Тип 1 ($po \pm py - csp - pn \pm vl + mag$), подтип 1а: $po - csp - pn + mag$ -скопления, содержащие включения Рт-майчнерита и Rh-сперрилита, а также гессит и алтаит. Такой тип развит в слабоизменённых габброидах, в которых пирротин в сростании с пентландитом и халькопиритом образует интерсертальную вкрапленность и массивные выделения (до 4 см), представляющие типичный результат распада моносльфидного твёрдого раствора (рис. 2, а). Форма выделений — обычно уплощённые по горизонтали образования с резорбированными краями, реже сетчатого облика (межзерновые). Пирротин характеризуется массивным строением, в нём содержится постоянная примесь Ni (0.2—

1.1 %, иногда выше). Пентландит образует небольшие изометричные зёрна (рис. 2, а), либо различные по форме сростания с пирротинном, а также часто выделяется в пирротине в виде пламевидных ламелей (рис. 2, с). Халькопирит в малоизменённых габброидах обычно занимает краевые части сульфидных выделений (промежуточный твёрдый раствор, рис. 2, а). Иногда в нём обнаруживаются небольшие округлые включения сфалерита размером до 0.1—0.2 мм, а также многочисленные микронные зёрна алтаита, гессита, галенита. Реже эти минералы встречаются в пирротине и пентландите. Магнетит в виде мелких неправильных или идиоморфных зёрен окаймляет сульфидные скопления (рис. 2, а, с).

Майчнерит образует идиоморфные кристаллы размером от 2 до 12 мкм, локализованные в трещинах или вблизи трещин в халькопирите или пирротине (рис. 3, а, б). Сперрилит представлен очень мелкими (1—4 мкм) идиоморфными кристаллами внутри халькопирита, либо в трещинах пентландита (рис. 3, с). Встречаются сростки сперрилита с гесситом (рис. 3, f).

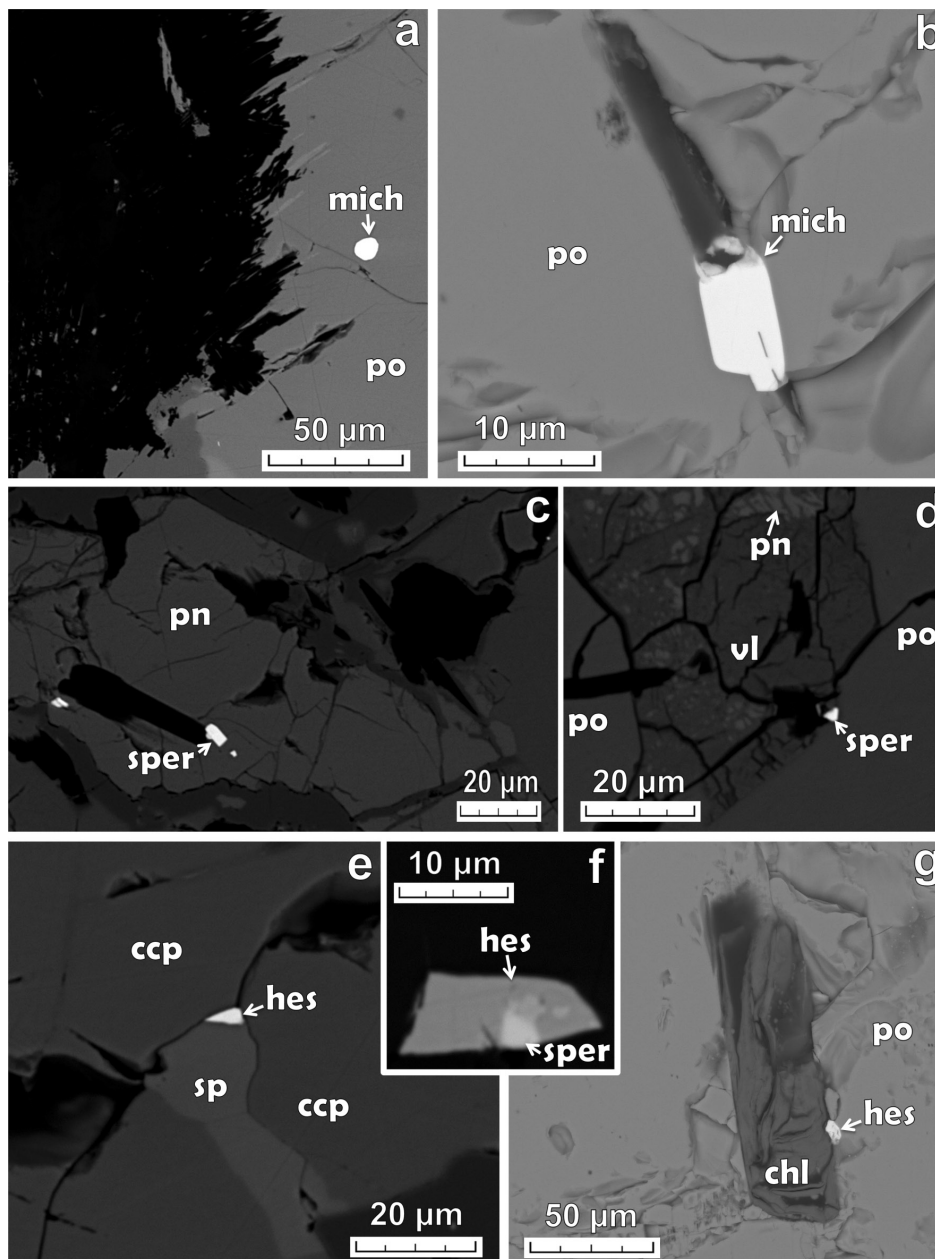


Рис. 3. Минералы Pd, Pt и Ag в ассоциациях с различными сульфидными фазами в габброидах массива Малютка: а — включение майчнерита вблизи трещины в пирротине (обр. 3485); б — кристалл майчнерита в трещине в пирротине (обр. 3493); с — зерно сперрилита в трещине в пентландите (обр. 3485); д — зерно сперрилита на границе виоларита с пирротинном (обр. 3485); е — зерно гессита в трещине между халькопиритом и сфалеритом (обр. 3485); ф — сростание сперрилита и гессита (обр. 3485); г — зерно гессита на границе чешуйки хлорита, включённого в массивный пирротин (обр. 3493). Режим отражённых электронов (BSE).

Сокращения минералов: *mich* — майчнерит, *sper* — сперрилит, *hes* — гессит, *sp* — сфалерит, *остальные* — в прим. к рис. 2

Fig. 3. Pd, Pt and Ag minerals associating with different sulfide phases in the Maljutka gabbroid mass: a — michnerite inclusion near cleft in the pyrrhotite (sample #3485); b — michnerite crystal in the cleft of pyrrhotite (sample #3493); c — sperrylite grain in the cleft of pentlandite (sample #3485); d — sperrylite grain in the border between violarite and pyrrhotite (sample #3485); e — hessite grain in the cleft between chalcopyrite and sphalerite (sample #3485); f — coalescence of sperrylite and hessite (sample #3485); g — hessite grain in the border of chlorite scale including massive pyrrhotite (sample #3493). Back scattered electron images.

Abbreviations: *mich* — michnerite, *sper* — sperrylite, *hes* — hessite, *sp* — sphalerite, *other abbreviations* q.v. note in fig. 2

В одном из зёрен сперрилита определена примесь родия (0.85 %). Гессит выявлен во многих сульфидных фазах в виде хорошо оформленных кристаллов, часто локализованных на границах различных минеральных фаз (рис. 3, е). Алтаит в слабоизменённых габброидах встречается в виде многочисленных субидiomорфных зёрен размером 0.1—10 мкм внутри вкраплений халькопирита или пирротина. В некоторых зёрнах алтаита проявляются примеси Pt (до 1.6 %) и As (до 1.7 %).

Подтип 1b: $py-py-ssr-pn-vl+mag$ -скопления имеют практически то же распространение и формы выделений и связаны с началом метасоматических изменений подтипа 1a, при которых часть пирротина замещается пиритом, а пентландит замещается виоларитом (рис. 2, d). В этом типе ассоциаций возрастает количество магнетита, который дополнительно развивается по трещинкам в пирротине и пентландите. Халькопирит не несёт значимых различий с подтипом 1a и также содержит многочисленные зёрна алтаита, гессита и галенита субмикронного размера. В последнем отмечается примесь Se (до 1.7 %). Каких-либо отличительных особенностей в характере платиноидной минерализации здесь не выявлено, развиты те же майчнерит, сперрилит и теллуриды Ag и Pb. Встречаются кристаллы сперрилита, локализованные в границах виоларита, замещившего пентландит (рис. 3, d).

Тип 2 ($py\pm po-ssr-vl\pm pn+mag$), подтип 2a: $py-po-ssr-vl\pm pn+mag$ -скопления выявлены в более изменённых габбро, где сульфиды ассоциируют с кварц-альбит-актинолит-хлоритовыми жилами (иногда с сидеритом), пронизывающими интрузию по своеобразной сети. Соотношения пирита и пирротина сильно варьируют: 80/20, 50/50, 30/70. Пирит образует флюидально-пластинчатые структуры, характеризуясь высокой пористостью, а его краевые зоны часто имеют активные границы с сосуществующими несulfидными минералами: кварцем, альбитом, сидеритом (рис. 2, b). В пирите, как и в пирротине, всегда присутствует примесь Ni (до 2.8 %). Халькопирит в данном типе сульфидных ассоциаций либо морфологически не отличается от типа 1, либо формирует мелкие угловатые зёрна вокруг агрегатов пирита. Платиноидные и Ag-Pb-минералы в новообразованном пирите не найдены. В сохранившихся реликтах пирротина встречаются кристаллы майчнерита и гессита (рис. 3, b, g). Майчнерит отличается высоким содержанием Sb (до 9.7 %), а примесь Pt в нём не установлена.

Тип 2, подтип 2b: $py-ssr\pm mag$ -скопления встречаются в тех же метасоматически переработанных габброидах, отличаясь от подтипа 2a полным замещением пирротина пиритом и практически полным отсутствием не только пентландита, но и виоларита. При этом первичная магматогенная форма выделения сульфидных вкраплений может сохраняться (рис. 2, е), но размеры срастаний в этом подтипе в целом заметно меньше (обычно < 1 мм). Халькопирит, так же как и пирит, характеризуется высокой пористостью. Минералы ЭПГ в них не обнаружены, но повсеместно встречается алтаит, причём не только внутри зёрен сульфидов, но и в кварц-альбит-хлоритовом агрегате.

Тип 3: $py-ssr$ -выделения, имеющие признаки новой генерации (за счёт переотложения материала предыдущих типов), выявлены в интенсивно ме-

тасоматизированных габброидах, а также во вмещающих песчаниках (рис. 2, f). Вероятно, это самые поздние низкотемпературные сульфидные фазы. Они характеризуются чрезвычайно разнообразными формами при весьма ограниченных размерах выделений (< 0.5 мм). На рис. 2, g показаны выделения халькопирита, замещившего магнетит, который сам являлся вторичным минералом, образовавшимся по трещинам при серпентинизации оливина. Минералы ЭПГ, Ag и Pb, связанные с этим поколением сульфидов, не были обнаружены.

Обсуждение результатов

Формирование рассмотренных выше силикатных и сульфидно-платинометалльных ассоциаций тесно связано с двумя этапами гипогенного минералообразования: 1) магматической кристаллизацией, 2) гидротермально-метасоматическими процессами. На магматической стадии образовались типичные ликвационные руды за счёт коалесценции сульфидных капель, накопления и последующей кристаллизации сульфидной жидкости в приподошвенной части интрузива. В результате сформировались прожилково-вкрапленные руды с содержанием сульфидов до 18 %. Выше по разрезу сульфиды образовали интересную или редкую каплевидную вкрапленность, а в верхней части массива задержались лишь редкие мелкие капли сульфидного расплава (< 0.5 % сульфидов). Дальнейшая гидротермально-метасоматическая переработка габброидов проявилась в виде обширного развития более низкотемпературных минералов: серпентина, хлорита, актинолита, кварца, альбита, кальцита, сидерита, эпидота, а также в виде жильных образований (сети разветвлённых зон), между которыми сохранились относительно свежие участки габброидов. В связи с этими процессами в породах массива Малютка сформировалась полигенетичная сульфидно-платинометаллическая минерализация, выраженная 3 типами ассоциаций и включающая как минимум 3 стадии образования.

Первая стадия (магматогенная) формирует основной объём сульфидных агрегатов (тип 1). На этой стадии при распаде твёрдых сульфидных растворов происходила кристаллизация минералов ЭПГ за счёт того, что Pt и Pd, накапливавшиеся в остаточном сульфидном расплаве, образовывали химические соединения с Bi, Te и As. Также внутри сульфидов кристаллизовались минералы Ag и Pb — гессит, алтаит, галенит.

Вторая стадия (гидротермальная, предположительно среднетемпературная) проявилась практически по всему объёму массива в виде интенсивного замещения пирротина пиритом, а пентландита виоларитом, с трансформацией сульфидных агрегатов (тип 2). Предполагается, что при этом происходил довольно значительный вынос Fe и Cu, возможно, и других элементов, входивших в сульфидные фазы (Pd, As, Sb, Te). При этом первичные объёмы сульфидов уменьшались, вкрапления приобретали испещрённую поверхность. На этой стадии формировалась Ag-Pb-теллуридная минерализация, также, возможно, происходило образование новых Pd-содержащих фаз (Sb-майчнерит). Теллуриды выявлены не только в сульфидных, но и во вторичных силикатах. Минералы



Pt не были обнаружены. Процессы серпентинизации оливина, сосюритизации плагиоклаза, частичной хлоритизации роговой обманки связаны с этой стадией, о чем свидетельствует характер взаимоотношений новообразованных сульфидов и силикатов, определяемый совместными полями устойчивости.

Третья стадия (гидротермальная низкотемпературная) проявилась в формировании незначительного объёма халькопирит-пиритовых выделений, замещивших некоторые минералы первой и второй стадий, а также получила развитие во вмещающих породах. С этой стадией также связывается формирование глинистых минералов (аргиллизитовая фация метасоматизма), замещивших полевые шпаты и частично оливин, что сигнализирует об окисленном характере флюида [6].

В данной магматогенно-гидротермальной системе важно выявить определённые различия не только по морфологическим критериям минеральных агрегатов, но и по химическому составу образующихся сульфидно-платинометаллических минеральных фаз. В табл. 1 представлен средний состав наиболее информативных сульфидных минералов из разных типов ассоциаций. В пирротинах *muna 2* выявляется резкое увеличение количества Ni в структуре минерала при уменьшении Fe, что выражается в крутом наклоне тренда на диаграмме x_{po} —Ni (рис. 4, а). В пирротинах *muna 1* рост Ni выражен не столь явно. Это может быть объяснено более интенсивным выносом Fe по сравнению с Ni при воздействии окисленного флюида на пирротин [15]. Показательным является и то обстоятельство, что примесь Ni в пирите в среднем выше, чем в замещаемом им пирротине (табл. 1). Это свидетельствует, во-первых, о наследовании пиритом всего Ni из пирротина, а во-вторых, вероятно, об абсорбировании дополнительного Ni из окисляющегося пентландита. Стоит также добавить, что в *muna 2* сульфидных ассоциаций возрастает количество магнетита, который развивается по трещинкам в пирротине и пентландите, что наряду с пиритизацией и виоларитизацией сигнализирует о возрастании fO_2 [12, 21].

В пентландитах *muna 1* наблюдается прямая корреляция между содержаниями Ni и Co (рис. 4, б). При

развитии по пентландиту виоларита, указывающем на увеличение фугитивности S_2 и O_2 [13, 16], происходит незначительное обогащение последнего Co (рис. 4, б), что подчёркивает, во-первых, наследственную связь с пентландитом и, во-вторых, более активный вынос Fe по сравнению с Co.

Весьма информативным минералом с точки зрения геохимической эволюции рассматриваемой системы может оказаться майчнерит. Обычно локализуемый вдоль трещинок в пирротине и халькопирите (рис. 3, а), майчнерит первой стадии (*muna 1* сульфидной ассоциации) характеризуется низким содержанием Te и умеренным Fe, при этом в нём постоянно присутствует примесь Pt, достигающая 3.2 % (табл. 2). Майчнерит, обнаруженный в сульфидной ассоциации *muna 2* (вторая стадия), резко отличается высоким содержанием Sb (до 9.7 %) при понижении Bi, а также повышенным содержанием Te и Fe (табл. 2). В этом майчнерите также

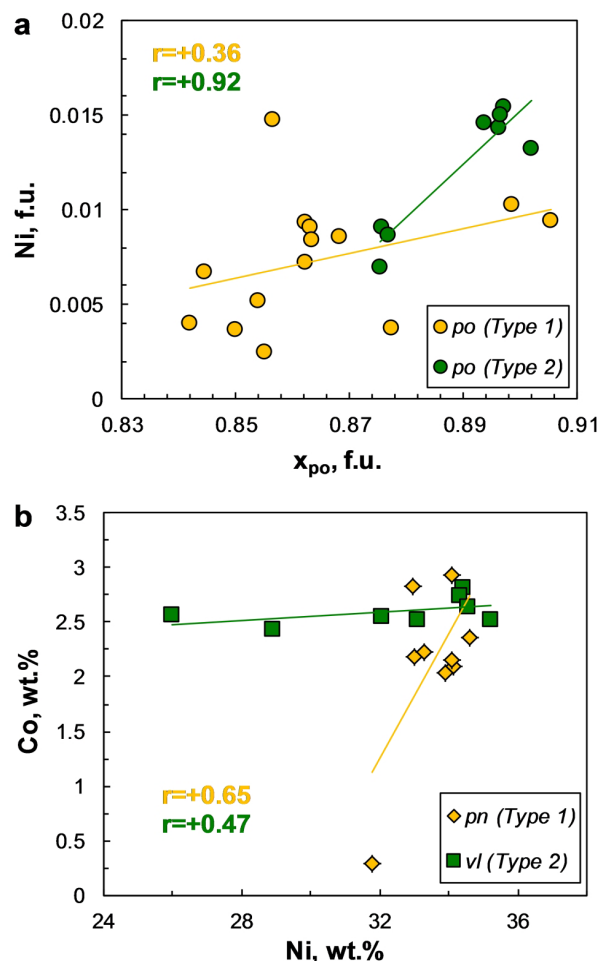


Рис. 4. Диаграммы x_{po} —Ni (в формул. ед.) для пирротитов, где x_{po} — вычисленное значение из формулы пирротина ($x_{po}=1-x$, $Fe_{1-x}S$) (а), и Ni—Co (в мас.%) для пентландитов и замещающих их виоларитов (б) из разных типов сульфидных ассоциаций массива Малютка. Примечание: r — коэффициент корреляции

Fig. 4. Diagrams x_{po} —Ni (formula units) for the pyrrhotites, where x — dimension from pyrrhotite formula ($x_{po}=1-x$, $Fe_{1-x}S$) (a), and Ni—Co (wt.%) for the pentlandites and violarites replacing their (b) from different types of sulfide associations in the Malyutka massif. Note: r — correlation coefficient

Таблица 1. Средний химический состав некоторых сульфидных минералов массива Малютка, мас. %

Table 1. Average chemical composition of some sulfide minerals from Malyutka massif, wt. %

№ п/п No	S	Fe	Ni	Co	O	Сумма total
1 (n=18)	39.89	59.98	0.53	0.03	n.d.	100.32
2 (n=8)	39.01	60.41	0.87	n.d.	n.d.	100.28
3 (n=9)	51.90	45.50	1.12	n.d.	n.d.	98.52
4 (n=9)	34.33	31.73	32.88	1.82	n.d.	100.77
5 (n=8)	39.88	20.74	32.32	2.60	3.38	98.49

Примечание: 1 — пирротин (*muna 1*), 2 — пирротин (*muna 2*), 3 — пирит (*muna 2*), 4 — пентландит (*muna 1*), 5 — виоларит (*muna 2*), n — количество определений, n.d. — не определено.

Note: 1 — pyrrhotite (type 1), 2 — pyrrhotite (type 2), 3 — pyrite (type 2), 4 — pentlandite (type 1), 5 — violarite (type 2), n — number of microanalysis, n.d. — not detected.

Таблица 2. Химический состав майчнеритов из сульфидных ассоциаций массива Малютка, мас. %

Table 2. Chemical composition of michnerite from Malyutka massif sulfide associations, wt. %

№ пробо- анализа No sample	Fe	Ni	Pd	Pt	Bi	Sb	Te	As	Сумма Total	Формула / Formula
3485-8-23	0.66	—	23.94	1.85	46.50	—	28.29	—	101.24	$(\text{Pd}_{0.98}, \text{Pt}_{0.04})_{1.02}(\text{Bi}_{0.97}, \text{Fe}_{0.05})_{1.02}\text{Te}_{0.96}$
3485-8-24	1.31	—	23.45	1.54	46.81	—	27.53	—	100.63	$(\text{Pd}_{0.96}, \text{Pt}_{0.03})_{0.99}(\text{Bi}_{0.97}, \text{Fe}_{0.10})_{1.07}\text{Te}_{0.94}$
3485-10-30	0.42	—	21.92	3.05	47.00	—	26.33	1.28	100.00	$(\text{Pd}_{0.91}, \text{Pt}_{0.07})_{0.98}(\text{Bi}_{1.00}, \text{Fe}_{0.03})_{1.03}(\text{Te}_{0.91}, \text{As}_{0.08})_{0.99}$
3485-15-46	1.96	—	24.2	2.28	45.22	—	26.04	—	99.73	$(\text{Pd}_{0.98}, \text{Pt}_{0.05})_{1.03}(\text{Bi}_{0.93}, \text{Fe}_{0.15})_{1.08}\text{Te}_{0.88}$
3485-15-47	1.66	—	23.4	3.23	45.04	—	24.88	—	98.24	$(\text{Pd}_{0.98}, \text{Pt}_{0.07})_{1.05}(\text{Bi}_{0.96}, \text{Fe}_{0.13})_{1.09}\text{Te}_{0.86}$
3485-15-48	2.02	—	23.6	1.96	46.55	—	27.13	—	101.25	$(\text{Pd}_{0.95}, \text{Pt}_{0.04})_{0.99}(\text{Bi}_{0.95}, \text{Fe}_{0.15})_{1.10}\text{Te}_{0.91}$
3485-19-62	1.22	—	24.30	—	47.63	—	25.54	—	98.70	$\text{Pd}_{1.01}(\text{Bi}_{0.97}, \text{Fe}_{0.13})_{1.11}\text{Te}_{0.89}$
3485-19-65	1.78	—	23.72	—	47.06	—	27.40	—	99.96	$\text{Pd}_{0.96}(\text{Bi}_{1.01}, \text{Fe}_{0.09})_{1.10}\text{Te}_{0.93}$
3493-b-2	2.23	0.84	24.34	—	30.71	9.7	32.28	—	100.12	$(\text{Pd}_{0.90}, \text{Ni}_{0.06})_{0.96}(\text{Bi}_{0.58}, \text{Sb}_{0.31}, \text{Fe}_{0.16})_{1.05}\text{Te}_{0.99}$
3493-b-3	2.40	0.81	24.33	—	30.06	9.26	32.62	—	99.50	$(\text{Pd}_{0.90}, \text{Ni}_{0.05})_{0.95}(\text{Bi}_{0.57}, \text{Sb}_{0.30}, \text{Fe}_{0.17})_{1.04}\text{Te}_{1.01}$

Примечание: 3485 — слабоизменённое оливин-роговообманковое габбро (*тип 1* сульфидной ассоциации), 3493 — метасоматизированное габбро из эндоконтактной зоны интрузива (*тип 2* сульфидной ассоциации).

Note: 3485 — low altered olivine-hornblende gabbro (sulfide association *type 1*), 3493 — metasomatized gabbro from endocontact zone of intrusion (sulfide association *type 2*).

не определена примесь Pt, но присутствует Ni (0.8 %). Возможно, это указывает на немагматический источник Sb в гидротермальном растворе.

Процессы растворения сульфидов, замещения их вторичными силикатами и переотложения компонентов сульфидных минералов рассмотрены во многих работах [8, 10, 11, 19]. При этом стиль платинометаллической минерализации в каждой системе своеобразен, а процесс метасоматизации сульфидов не всегда сопровождается метасоматизацией силикатных фаз [11]. В породах массива Малютка худолазовского комплекса метасоматические изменения коснулись и силикатных, и сульфидных минералов. В некоторых образцах габброидов наблюдаются серпентин-хлоритовые зоны замещения, развивающиеся в краевых частях соседствующих сульфидных и силикатных фаз (рис. 5, а). Вдоль сульфидного зерна наблюдается двойная магнетитовая каёмка: первая окаймляет сульфид целиком, а вторая имеет субпараллельную ориентировку (рис. 5, б). Вероятно, по второй каёмке прослеживается первичная форма сульфида. Выносимые из сульфидов компоненты отлагались в основном внутри самого массива (рис. 2, г), несколько обогащая верхние горизонты интрузии и обедняя нижние. Незначительная часть переотложенного материала распространилась на вмещающие породы (рис. 2, ф).

Закключение

Габброиды массива Малютка худолазовского комплекса несут сульфидную вкрапленность, увеличивающуюся с глубиной вплоть до формирования прожилково-вкрапленных руд с содержанием Ni = 0.4 % и Cu = 0.8 %. В сульфидных выделениях преобладает пирротин (74 %), вместе с ним в сростаниях присутствуют халькопирит (20 %) и пентландит (6 %). Внутри сульфидных фаз (чаще в халькопирите и пирротине) обнаружены минералы ЭПГ (майчнерит и сперрилит), а также теллуриды Ag и Pb (гессит и алтаит). Породы массива в различной степени переработаны гидротермально-метасоматическими процессами, отражёнными

ми в формировании новых типов сульфидно-платинометаллических ассоциаций. По результатам изучения морфологии и минералого-геохимических особенностей развитых в породах массива сульфидных вкраплений выявлено 3 типа их ассоциаций: 1) $po \pm py - csp - pn \pm vl + mag$, 2) $py \pm po - csp - vl \pm pn + mag$, 3) $py - csp$. Первый *тип* соответствует магматической стадии, при которой сформировался основной объём сульфидных выделений. Второй *тип* отвечает ранней гидротер-

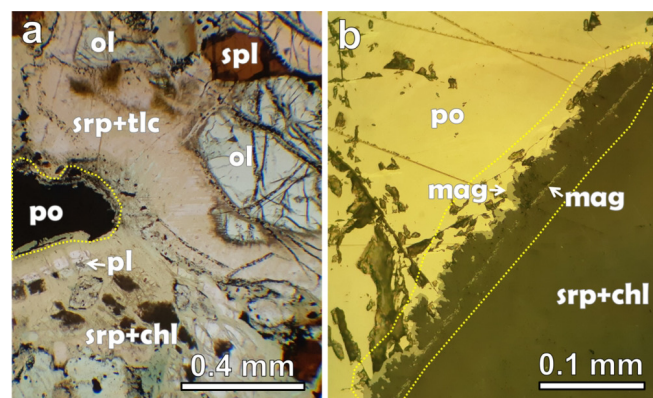


Рис. 5. Признаки замещения сульфидов вторичными силикатными минералами: а) частично замещённое серпентином, тальком и хлоритом сульфидное вкрапление с предполагаемой первичной формой (выделено пунктиром), проходящий свет; б) формирование двойной магнетитовой каёмки вдоль границы пирротина с серпентин-хлоритовой матрицей (обозначено пунктиром), отражённый свет. Примечание: ol — оливин, pl — плагиоклаз, spl — шпинель, tlc — тальк, chl — хлорит, остальные — в примечании к рис. 2

Fig. 5. The evidences of replacement of sulfides by secondary silicate minerals: a) sulfide segregation partially replaced to serpentine, talc, and chlorite with assumed original boundary (shown by the dotted line), transmitted light; b) formation of twin magnetite bordure along border between the pyrrhotite and serpentine-chlorite matrix (shown by the dotted line), reflected light. Abbreviations: ol — olivine, pl — plagioclase, spl — spinel, tlc — talc, chl — chlorite, other abbreviations q.v. note in fig. 2



мальной стадии, при которой происходило активное замещение пирротина пиритом и пентландита виоларитом. При этом в новообразованных фазах происходило увеличение доли изоморфных примесей Ni и Co. Третий тип сформировался в самой поздней гидротермальной стадии, соответствуя развитию редких и мелких пирит-халькопиритовых вкраплений, замещающих сульфидные и другие минералы предыдущих стадий. Пирит-халькопиритовая минерализация 3 типа распространилась и на вмещающие породы. С первым типом связано формирование Pt-майчнерита и Rh-сперрилита, а также теллуридов Ag и Pb (гессит, алтаит). Со вторым типом ассоциирует Sb-майчнерит и те же гессит с алтаитом. В третьем типе сульфидных ассоциаций минералы ЭПГ, Ag и Pb не были обнаружены.

Для формирования прогноза о практическом значении выявленной ЭПГ-минерализации сульфидных руд массива Малютка нужно продолжать исследования с привлечением аналитических методов по определению валового содержания Pt и Pd в рудах как данного массива, так и других массивов худолазовского комплекса.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (грант №18-35-00391).

Литература

1. Бучковский Э. С., Калташёв А. П. Промежуточный отчёт о результатах геолого-поисковых работ на сульфидный никель, проведённых Худолазовской партией в северной части Баймакского и южной части Абзелиловского районов БАССР в 1968 г.: В 2 т. Уфа: БТГУ, 1969. Т.1. 107 л.
2. Бучковский Э. С., Перминов Г. М., Крестинин Б. А., Караваев И. Н., Петров Ю. Н. Оценка никеленосности основных интрузий Худолазовского комплекса // Худолазовская синклиналь. Поиски масштаба 1:50 000 сульфидных медно-никелевых руд: Отчёт по объекту: В 8 т. Уфа: ГосГеолФонд, 1974. Т. 1. 240 с.
3. Захарова А. А. Петрология и металлогения раннекаменноугольной габбро-плагитогранитной формации на восточном склоне Ю. Урала (худолазовский комплекс) // Условия формирования и метаморфизм магматогенных комплексов Южного Урала: Научный отчёт по теме: В 3 т. Уфа: ИГ БФАН СССР, 1982. Т. 1. 429 с.
4. Рахимов И. Р. Геология, петрология и рудоносность позднедевонско-карбонového интрузивного магматизма Западно-Магнитогорской зоны Южного Урала: Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. Уфа, 2017. 20 с.
5. Рахимов И. Р., Вишневский А. В., Савельев Д. Е., Владимиров А. Г. Сульфидное Cu-Ni-оруденение и связанная с ним Pt-Pd-минерализация ультрамафит-мафитов худолазовского дифференцированного комплекса Южного Урала // Металлогения древних и современных океанов — 2018: XXIV молодёжная научная школа им. проф. В. В. Зайкова. 2018. № 24. С. 39—44.
6. Сазонов А. М. Петрография и петрология метаморфических и метасоматических пород. Красноярск: СФУ, 2007. 324 с.
7. Салихов Д. Н., Пшеничный Г. Н. Магматизм и оруденение зоны ранней консолидации Магнитогорской эвгеосинклинали. Уфа: БФАН СССР, 1984. 112 с.
8. Спиридонов Э. М., Кулагов Э. А., Серова А. А., Куликова И. М., Коротаева Н. Н., Середа Е. В., Тушенцова И. Н., Беляков

С. Н., Жуков Н. Н. Генетическая минералогия Pd, Pt, Au, Ag, Rh в норильских сульфидных рудах // Геология рудных месторождений. 2015. Т. 57. № 5. С. 445—476.

9. Спиридонов Э. М. Рудно-магматические системы Норильского рудного поля // Геология и геофизика. 2010. Т. 51. № 9. С. 1356—1378.

10. Campos-Alvarez N. O., Samson I. M., Fryer B. J. The roles of magmatic and hydrothermal processes in PGE mineralization, Ferguson Lake deposit, Nunavut, Canada // Mineralium Deposita 2012. V. 47. No. 4. P. 441—465.

11. Holwell D. A., Zeinab A., Warda L. A., Smith D. J., Graham S. D., McDonald I., Smith J. W. Low temperature alteration of magmatic Ni-Cu-PGE sulfides as a source for hydrothermal Ni and PGE ores: A quantitative approach using automated mineralogy // Ore Geology Reviews. 2017. V. 91. P. 718—740.

12. Jiang X. D., Zhu Y. Geology and geochemistry of the Jianchaling hydrothermal nickel deposit: T—pH—fO₂—fS₂ conditions and nickel precipitation mechanism // Ore Geology Reviews. 2017. V. 91. P. 216—235.

13. Kula C. M., Fleet M. E. Chemical composition and stability of violarite // Economic geology. 1974. V. 69. P. 391—403.

14. Lightfoot P. Nickel sulfide ores and impact melts: origin of the Sudbury igneous complex. Elsevier, 2016. 680 p.

15. Liu W., Migdisov A., Williams-Jones A. The stability of aqueous nickel (II) chloride complexes in hydrothermal solutions: results of UV-visible spectroscopic experiments // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2012. No. 94. P. 276—290.

16. Liu Z., Shao Y., Zhou H., Liu N., Huang K., Liu Q., Zhang J., Wang C. Major and trace element geochemistry of pyrite and pyrrhotite from stratiform and lamellar orebodies: implications for the ore genesis of the Dongguashan copper (gold) deposit, Eastern China // Minerals. 2018. V. 8. No. 9. P. 380—386.

17. Naldrett A. J. From the mantle to the bank: the life of a Ni-Cu-(PGE) sulfide deposit // South African Journal of geology. 2010. V. 113.1. P. 1—32.

18. Rakhimov I. R., Saveliev D. E., Puchkov V. N., Salikhov D. N., Vishnevskiy A. V., Vladimirov A. G. First finds of platinum and palladium minerals in sulfide ores of the Khudolaz intrusive complex (Southern Urals) // Doklady Earth Sciences. 2018. V. 479. P. 2. P. 439—442.

19. Smith J. W., Holwell D. A., McDonald I., Boyce A. J. The application of S isotopes and S/Se ratios in determining ore-forming processes of magmatic Ni—Cu—PGE sulfide deposits: a cautionary case study from the northern Bushveld Complex // Ore Geology Reviews 2016. No. 73. P. 148—174.

20. Wood S. A., Mountain B. W. Thermodynamic constraints on the solubility of platinum and palladium in hydrothermal solutions: reassessment of hydroxide, bisulfide, and ammonia complexing // Economic geology. 1989. V. 84. P. 2020—2028.

21. Zhao Y., Xue C., Liu S.-A., Mathur R., Zhao X., Yang Y., Dai J., Man R., Liu X. Redox reactions control Cu and Fe isotope fractionation in a magmatic Ni—Cu mineralization system // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2019. V. 249. No. 15. P. 42—58.

References

1. Buchkovskiy E. S., Kaltashyov A. P. *Promezhtuchnyy otchyot o rezul'tatakh geologo-poiskovykh rabot na sulfidnyi nikel', provedyonnykh Khudolazovskoy partiyey v severnoy chasti Baymakskogo i yuzhnoy chasti Abzelilovskogo rayonov BASSR v 1968 g. v 2 t.* (Intermediate report of Khudolaz geological-

exploring party on sulfide nickel prospecting in northern part of Baymak and southern part of Abzelilovo districts of the BASSR during 1968 in 2 v.) Ufa: BTGU, 1969, V.1, 107 sh.

2. Buchkovskiy E. S., Perminov G. M., Krestinin B. A., Karavaev I. N., Petrov Yu. N. *Otsenka nikelenosti osnovnykh intruziy Khudolazovskogo kompleksa* (The values of basic intrusions of Khudolaz complex to nickel content. Report on object "Khudolaz synclinal. Searches of copper-nickel sulfide ores by scale 1:50 000" in 2 v.). Ufa: GosGeolPhond, 1974, V.1, 240 p.

3. Zakharova A. A. *Petrologiya i metallogeniya ranne-kamennougol'noy gabbro-plagiogranitnoy formatsii na vostochnom skлоне Yu. Urala (khudolazovskiy kompleks)* (Petrology and metallogeny of Earlier Carboniferous gabbro-plagiogranite formation on the Eastern slope of the South Urals (Khudolaz complex). Scientific report on the title "The conditions of formation and metamorphism of magmatogenous complexes of the South Urals" in 3 v.). Ufa: IG BB AS USSR, 1982, V. 1, 429 p.

4. Rakhimov I. R. *Geologiya, petrologiya i rudonost' pozdne-devonsko-karbonovogo intruzivnogo magmatizma Zapadno-Magnitogorskoy zony Yuzhnogo Urala* (Geology, petrology and ore-mineralization of Late Devonian—Carbon intrusive magmatism of the Western Magnitogorsk zone of the Southern Urals). Abstract of candidate's dissertation in Geology and Mineralogy. Ufa, 2017, 20 p.

5. Rakhimov I. R., Vishnevskiy A. V., Saveliev D. E., Vladimirov A. G. *Sul'fidnoe Cu-Ni orudenenie i svyazannaya s nim Pt-Pd mineralizatsiya ul'tramafit-mafitov khudolazovskogo differentsirovannogo kompleksa Yuzhnogo Urala* (Sulfide Cu-Ni and related Pt-Pd mineralization of ultramafic-mafic rocks of the Khudolaz differentiated complex, South Urals). Proceedings of professor V.V. Zaykov XXIVth scientific youth school "Metallogeny of ancient and modern oceans—2018: volcanism and ore formation" X, 2018, No. 24, pp. 39—44.

6. Sazonov A. M. *Petrografiya i petrologiya metamorficheskikh i metasomaticheskikh porod* (Petrography and petrology of metamorphic and metasomatic rocks). Krasnoyarsk: SFU, 2007, 324 p.

7. Salikhov D. N., Pshenichnyi G. N. *Magmatizm i orudenenie zony ranney konsolidatsii Magnitogorskoy evgeosinklinali* (Magmatism and mineralization of the Magnitogorsk eugeosynclinal earlier consolidation zone). Ufa: BB AS USSR, 1984, 112 p.

8. Spiridonov E. M. Ore-magmatic systems of the Noril'sk ore field. Russian Geology and Geophysics. 2010, V. 51, No. 9, pp. 1059-1077.

9. Spiridonov E. M., Serova A. A., Korotaeva N. N. et al. Genetic Pd, Pt, Au, Ag, and Rh mineralogy in Noril'sk sulfide ores. Geology of Ore Deposits, 2015, V. 57, I. 5, pp. 402—432.

10. Campos-Alvarez N. O., Samson I. M., Fryer B. J. The roles of magmatic and hydrothermal processes in PGE mineralization, Ferguson Lake deposit, Nunavut, Canada. Mineralium Deposita 2012, V. 47, No. 4, pp. 441—465.

11. Holwell D. A., Zeinab A., Warda L. A., Smith D. J., Graham S. D., McDonald I., Smith J. W. Low temperature alteration of magmatic Ni-Cu-PGE sulfides as a source for hydrothermal Ni and PGE ores: A quantitative approach using automated mineralogy. Ore Geology Reviews, 2017, V. 91, pp. 718—740.

12. Jiang X. D., Zhu Y. Geology and geochemistry of the Jianchaling hydrothermal nickel deposit: T—pH—fO₂—fS₂ conditions and nickel precipitation mechanism. Ore Geology Reviews, 2017, V. 91, pp. 216—235.

13. Kula C. M., Fleet M. E. Chemical composition and stability of violarite. Economic geology, 1974, V. 69, pp. 391—403.

14. Lightfoot P. Nickel sulfide ores and impact melts: origin of the Sudbury igneous complex. Elsevier, 2016, 680 p.

15. Liu W., Migdisov A., Williams-Jones A. The stability of aqueous nickel (II) chloride complexes in hydrothermal solutions: results of UV—visible spectroscopic experiments. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2012, No. 94, pp. 276—290.

16. Liu Z., Shao Y., Zhou H., Liu N., Huang K., Liu Q., Zhang J., Wang C. Major and trace element geochemistry of pyrite and pyrrhotite from stratiform and lamellar orebodies: implications for the ore genesis of the Dongguashan copper (gold) deposit, Eastern China. Minerals, 2018, V. 8, No. 9, pp. 380—386.

17. Naldrett A. J. From the mantle to the bank: the life of a Ni-Cu-(PGE) sulfide deposit. South African Journal of geology, 2010, V. 113, I. 1, pp. 1—32.

18. Rakhimov I. R., Saveliev D. E., Puchkov V. N. et al. First finds of platinum and palladium minerals in sulfide ores of the Khudolaz intrusive complex (Southern Urals). Doklady Earth Sciences, 2018, V. 479, I. 2, pp. 439—442.

19. Smith J. W., Holwell D. A., McDonald I., Boyce A. J. The application of S isotopes and S/Se ratios in determining ore-forming processes of magmatic Ni—Cu—PGE sulfide deposits: a cautionary case study from the northern Bushveld Complex. Ore Geology Reviews, 2016, No. 73, pp. 148—174.

20. Wood S. A., Mountain B. W. Thermodynamic constraints on the solubility of platinum and palladium in hydrothermal solutions: reassessment of hydroxide, bisulfide, and ammonia complexing. Economic geology, 1989, V. 84, pp. 2020—2028.

21. Zhao Y., Xue C., Liu S.-A., Mathur R., Zhao X., Yang Y., Dai J., Man R., Liu X. Redox reactions control Cu and Fe isotope fractionation in a magmatic Ni—Cu mineralization system. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2019, V. 249, No. 15, pp. 42—58.



Арктический вектор геологических исследований Arctic vector of geological research

УДК 553.08:543.424(470.111-234.82)

DOI: 10.19110/2221-1381-2019-7-25-32

МИНЕРАЛОГО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛА ВАВРЖИНИТ ИЗ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУД ХРЕБТА ПАЙ-ХОЙ (НЕНЕЦКИЙ АВТОНОМНЫЙ ОКРУГ, РОССИЯ)

Р. И. Шайбеков, С. И. Исаенко, Е. М. Тропников

Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

shaybekov@geo.komisc.ru

В статье приводятся новые сведения о минерале вавржинит, который был выделен в 2011 году в медно-никелевых рудах хенгурского габбро-долеритового комплекса Пай-Хоя. Установлено, что вавржинит находится в ассоциации с кобальтином, пирротинном, халькопиритом, пентландитом, никелином и нерудными минералами. Минерал имеет кремово-белый цвет, сильно анизотропен и характеризуется микротвердостью по Виккерсу ($VHN_{10,20}$) в интервале 111.6—146.5 кг/мм². Впервые получены КР-спектры для вавржинита Пай-Хоя в различных ориентировках, с основными полосами на 110, 192 и 218 см⁻¹.

Ключевые слова: вавржинит, рудопроявление Первый, медно-никелевые руды, хребет Пай-Хой, Югорский полуостров.

MINERALOGICAL AND SPECTROSCOPIC FEATURES OF VAVŘINITE FROM Cu-Ni ORES OF PAY-KHOY RIDGE (NENETS AUTONOMOUS DISTRICT, RUSSIA)

R. I. Shaybekov, S. I. Isaenko, E. M. Tropnikov

Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar

The article presents new data on the mineral vavřinite (found in 2011) in copper-nickel ores of the Pay-Khoy gabbro-dolerite complex located in the far north-east of the European part of Russia, between the Barents and Kara seas, which is currently the third confirmed place of discovery in the world. The mineral is found in within Perviy ore occurrence, which is an intrusive body of a complex type, represented by gabbros and gabbro-dolerites of Late Devonian age. Three types of ore mineralization are distinguished: 1) schlieren-imbedded pentlandite, chalcopyrite, pyrrhotite (includes vavřinite) in marginal parts; 2) vein (injection)-imbedded chalcopyrite, pyrrhotite in leucocratic quartz dolerites; 3) metasomatic substantially disseminated and pyrrhotite in contact-modified rocks. Vavřinite is associated with cobaltine as well as with pyrrhotite, chalcopyrite, pentlandite, nickeline, and non-metalloferrous minerals. Vavřinite is creamy white color, highly anisotropic, and has a Vickers microhardness ($VHN_{10,20}$) of 111.6—146.5 kg/mm². The Raman spectra for Pay-Khoy vavřinite was obtained for the first time, with the main bands at 110, 192, and 218 cm⁻¹.

Keywords: vavřinite, Perviy ore occurrence, copper-nickel ores, Pay-Khoy Ridge, Ugra Peninsula.

Введение

Первые лейстовидное включение минерала вавржинит (20 мкм) и более мелкое зерно (<5 мкм) были обнаружены между зернами пентландита с каймой виоларита в сульфидных медно-никелевых рудах месторождения Кунратице в Чешской Республике в 1998 году [11, 13]. В 2005 году он был утвержден в качестве самостоятельного минерала международной минералогической ассоциацией (CNMMN 2005–045). Схожее по составу единичное зерно (UM1974-22-Te:NiSb), находящееся в сростании с пирротинном и пентландитом в герсдорфите, было отмечено в сульфидных медно-никелевых рудах месторождений Юго-Западного Китая [9, 14]. Но минерал не был утвержден [16]. В результате дополнительного исследования проявлений хромовых руд в округе Стейт-Лайн, графствах Честер и Ланкастер (Пенсильвания) получен еще один анализ, близкий по составу к вавржиниту (S11-015-016) [15]. В медно-колчеданных рудах проявления Майке

(Северный Улытау, Казахстан), локализованных в карбонатитах, упоминается одно удлиненное включение вавржинита в халькопирите размером 5 × 25 мкм [4]. Первые, очень краткие сведения о химическом составе и предполагаемом механизме образования включений вавржинита в кобальтине в медно-никелевых рудах Пай-Хоя (рудопроявление Первый) упоминаются в работе А. А. Романова с соавторами [3].

В настоящей работе приводятся новые данные о структурно-морфологических, оптических и спектроскопических особенностях вавржинита Пай-Хоя.

Месторасположение

Вавржинит был установлен в образцах минерализованных долеритов на рудопроявлении Первый, которое находится в юго-восточной части хенгурского (центрально-пайхойского) габбро-долеритового комплекса Пай-Хоя (Югорский полуостров) на правом берегу руч. Мутного, левого притока р. Хенгорью.

Рудопоявление представляет собой интрузивное тело мощностью от 20 до 100 м (рис. 1), с видимой протяжённостью по простиранию не более 350 м и шириной около 200 м, крутопадающее на юго-запад под углом 60–90° (по другим данным 70–80°, [7]) [1].

Внутреннее строение интрузива сильно неоднородное и по степени дифференциации может быть разделено юго-западную (мелко-, среднезернистые долериты) и северо-восточную (метагаббро-долериты, габбро-пироксениты, средне-, крупнозернистые

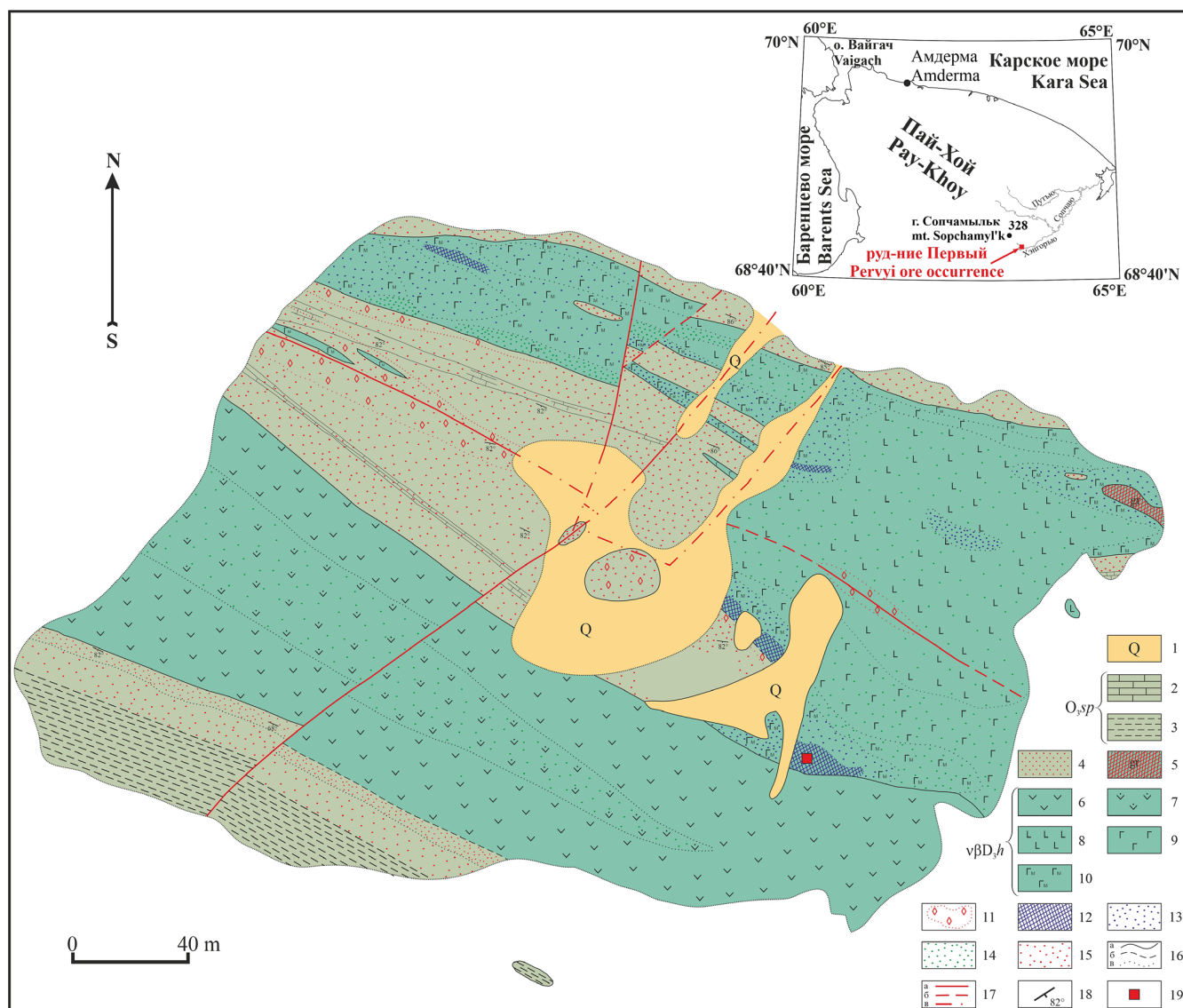


Рис. 1. Схематическая геологическая карта рудопоявления Первый (по [1]) с дополнениями авторов.

Условные обозначения: 1 — четвертичные отложения нерасчлененные: пески, суглинки; 2 — известняки; 3 — углисто-глинисто-кремнистые сланцы; 4 — роговики различного состава; 5 — скарны пироксен-гранатовые; 6–9 — долериты: 6 — мелкозернистые, гломеропорфировые; 7 — среднезернистые, порфировидные; 8 — среднезернистые, лейкокротавые, гранофировые; 9 — мелко- и среднезернистые альбитизированные; 10 — габбро-долериты, габбро, габбро-пироксениты мелкозернистые, интенсивно серцитизированные и амфиболизированные; 11 — зоны окварцевания, карбонатизации и их границы; 12–15 — минерализация: 12 — шлирово-вкрапленная пентландит-халькопирит-пирротиновая, 13 — халькопирит-пирротиновая вкрапленная и прожилково-вкрапленная, 14 — халькопирит-пирит-пирротиновая вкрапленная, прожилково-вкрапленная, гнездово-вкрапленная; 15 — халькопирит-пирротиновая (метасоматическая) вкрапленная, прожилково-вкрапленная, гнездово-вкрапленная; 16 — геологические границы: а — достоверная, б — предполагаемая, в — петрографических разностей; 17 — тектонические нарушения: а — достоверные, б — предполагаемые, в — предполагаемые под четвертичными отложениями; 18 — элементы залегания; 19 — место обнаружения диагностического минерала вавринит

Fig. 1. Geological map of the ore occurrence Pervyi (by [1]) with the additions of the authors.

Legend: 1 — quaternary deposits; 2 — limestones; 3 — carbonaceous-argillaceous-siliceous shale; 4 — hornfels; 5 — pyroxene-garnet skarns; 6–9 — dolerites: 6 — fine-crystalline, glomerophytic; 7 — medium-crystalline, porphyritic; 8 — coarse-crystalline, leucocratic, graniferous; 9 — fine-medium-crystalline, albitized; 10 — gabbro-dolerite, gabbro, gabbro-pyroxenite fine-crystalline, intensively sercitized and amphibolized; 11 — zones of silicification, carbonatization and their boundaries; 12–15 — mineralization: 12 — schlieren-disseminated pentlandite-chalcopryrite-pyrrhotite; 13 — disseminated and veinlet-disseminated chalcopryrite-pyrrhotite; 14 — disseminated chalcopryrite-pyrite-pyrrhotite; 15 — disseminated, veinlet-disseminated, nest-disseminated chalcopryrite-pyrrhotite (metasomatic); 16 — geological boundaries: a — reliable, b — estimated, c — petrographic differences; 17 — tectonic dislocations: a — reliable, b — estimated, c — estimated under quaternary sediments; 18 — attitude; 19 — places of finds of r mineral vavrinite



долериты) ветви. Вмещающие породы в пределах контактов сильно дислоцированы, ороговикованы, с видимыми гидротермальными изменениями и разбиты разрывными нарушениями на многочисленные разноориентированные блоки, которые не переходят в долериты. Кроме того, в них часто наблюдаются маломощные (десятки сантиметров) межпластовые инъекции долеритов. По характеру локализации и текстурно-структурным особенностям в пределах рудопоявления выделяются три типа минерализации: шпиро-во-вкрапленный пентландит-халькопирит-пирротин-платиноидов в краевых частях, вкрапленный и прожилково (инъекционно)-вкрапленный халькопирит-пирротин-платиноидов в лейкократовых кварцевых долеритах и вкрапленный метасоматический существенно пирротин-платиноидов в контактово-измененных породах [1, 6]. Возрасты пород рудопоявления и находящегося рядом интрузивного тела, полученные по цирконам на SHRIMP-II (ВСЕГЕИ, Санкт-Петербург), соответствуют (374.6 и 381.4±2.0) млн лет [5].

Методика исследований

Оптические свойства минералов изучались с использованием универсального микроскопа Nikon Eclipse LV100ND. SEM-изображения рудной минерализации были получены с использованием сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega3 LMH в Институте геологии Коми НЦ УрО РАН (аналитик Е. М. Тропников, г. Сыктывкар) с ускоряющим напряжением 20 кВ, током пучка 15 нА. Анализ химического состава минералов был выполнен в режиме EDS с использованием INCA X-MAX 50 mm фирмы Oxford Instruments с напряжением 20 кВ, силой тока 15 нА, вакуумом 0.05 Па, диаметром пучка 2 мкм, временем экспозиции 500000 импульсов. Эталонные, характеристические линии, нижние пределы обнаружения (мас. %): Pd (Pd, Lα, 0.10 и 0.16 для анализов 7 и 8 в таблице), Te (PbTe, TeLα, 0.26—0.35), Bi (Bi, Mα, 0.28), Sb (Sb, Lα, 0.21—0.30), Ni (Ni, Kα, 0.19—0.25), Co (Co, Kα, 0.11).

Определение твердости производилось с помощью микротвердометра ПМТ-3, согласно методике С. И. Лебедевой [2], с нагрузкой 10 и 20 грамм, с единичными измерениями для каждого из зерен вавжинита.

Регистрация спектров комбинационного рассеяния света (КР-спектров) проводилась на высокоразрешающем микроспектрометре LabRam HR 800 (Horiba Jobin Yvon) в ИГ Коми НЦ УрО РАН (Сыктывкар), на базе ЦКП «Геонаука». Условия регистрации спектров: решетка монохроматора — 600 ш/мм, конфокальное отверстие — 300 мкм, щель — 100 мкм, время экспозиции — 300 с.

Химический состав вавжинита The chemical composition of vavřinite

№	Компоненты, мас. % Components, wt. %							Σ	Формульные единицы (на 5 атомов) Formula units (for 5 atoms)							
	Ni	Sb	Te	Fe	Pd	Bi	Co		Ni	Sb	Te	Fe	Pd	Bi	Co	As
Рудопоявление Первый, Пай-Хой, Россия (авторские данные, n = 10) Perviy occurrence, Pay-Khoy, Russia (author's data, n = 10)																
1	22.39	22.49	50.31	2.02	n/d	n/d	n/d	99.21	1.91	0.93	1.98	0.18	n/d	n/d	n/d	n/d
2	21.05	24.08	50.91	n/d	n/d	1.43	2.26	99.73	1.79	0.99	1.99	n/d	n/d	0.03	0.19	n/d
3	24.71	24.32	50.52	n/d	n/d	n/d	n/d	99.55	2.07	0.98	1.95	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d
4	22.80	24.82	50.33	2.12	n/d	n/d	n/d	100.06	1.90	0.99	1.92	0.19	n/d	n/d	n/d	n/d
5	22.19	24.40	48.10	5.51	n/d	n/d	n/d	100.20	1.79	0.95	1.79	0.47	n/d	n/d	n/d	n/d
6	22.40	24.52	49.01	3.48	n/d	n/d	n/d	99.41	1.85	0.98	1.87	0.30	n/d	n/d	n/d	n/d
7	22.89	24.34	50.79	1.77	0.31	n/d	n/d	100.11	1.91	0.98	1.95	0.15	0.01	n/d	n/d	n/d
8	20.04	24.08	47.88	3.19	3.93	n/d	n/d	99.12	1.69	0.98	1.86	0.28	0.18	n/d	n/d	n/d
9	22.33	24.95	50.33	1.78	n/d	n/d	n/d	99.40	1.88	1.01	1.95	0.16	n/d	n/d	n/d	n/d
10	22.77	24.81	48.68	3.11	n/d	n/d	n/d	99.38	1.89	0.99	1.85	0.27	n/d	n/d	n/d	n/d
ср.	22.36	24.28	49.69	2.87	2.12	1.43	2.26	99.62	1.87	0.98	1.91	0.25 (n=8)	0.06 (n=2)	0.03 (n=1)	0.19 (n=1)	n/d
Месторождение Кунратице, Чешская Республика (a – природный, n = 3 [14]; b – синтетический, n = 5 [12]) Kunratice deposit, Czech Republic (a – natural, n = 3 [14]; b – synthetic, n = 5 [12])																
a	22.92 (22.54– 23.35)	23.65 (23.56– 23.78)	49.95 (49.78– 50.06)	1.29 (1.24– 1.33)	1.29 (1.29– 1.34)	0.33 (0.23– 0.52)	n/d	99.43	1.93	0.96	1.93	0.11	0.06	0.01	n/d	n/d
б	23.85 (23.69– 24.02)	24.33 (24.13– 24.52)	51.77 (51.34– 52.14)	n/d	n/d	n/d	n/dv	99.95	2.01	0.99	2.00	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d
Сульфидные медно-никелевые месторождения, Юго-Западный Китай (n = 1) [15] Sulphide copper-nickel deposits, South Western China (n = 1) [15]																
б/н	22.00	26.00	46.00	n/d	3.00	1.00	n/d	98.00	1.94	1.11	1.87	n/d	0.15	0.02	n/d	n/d

Примечание: n/d — не обнаружено, n/a — нет данных, б/н — без номера.

Note: n/d — not detected, n/a — not available, б/н — no number

зиции — 1–10 сек, количество циклов накопления сигнала — 10, мощность возбуждающего излучения He-Ne-лазера (632.8 нм) — 2 мВт. В полученных КР-спектрах изученных образцов были определены положения максимумов линий с помощью свертки функций Гаусса–Лоренца в стандартной программе обработки спектров LabSpec (5.36).

Результаты и их обсуждение

Минерал вавржинит установлен нами в медно-никелевых рудах проявления Первый преимущественно в виде изометричных и удлиненно-вытянутых зерен до 25 мкм в никельсодержащем пирротине (рис. 2, а, с, е, h, i), реже в виде удлиненных зерен до 20 мкм (рис. 2, d, f) в халькопирите, а также угловатых удлиненно-вытянутых зерен до 6 мкм на границе зерен роговой обманки и клинопироксена (рис. 2, g).

В ассоциации с интенсивной мелкой вкрапленностью и иголочками алтаита вавржинит образует зерна размером до 3 мкм по периферии кобальтина, граничащего с халькопиритом и пентландитом (рис. 2, b). Зерна вавржинита из рудопроявления Первый имеют кремово-белый цвет со слабым плеохроизмом в коричневых оттенках. Минерал сильно анизотропный, но в двух случаях нами были отмечены изотропные разности. Подобный факт был установлен (с вопросом) для близкого по составу минерала из сульфидных медно-никелевых руд месторождений Юго-Западного Китая [9, 14]. Эту особенность можно объяснить тем, что кристаллы средних сингоний (вавржинит — гексагональный минерал) хоть и являются анизотропными, однако имеют одно направление (оптическая ось), проходя по которому луч света не испытывает двулучепреломления ввиду совпадения с осью симметрии высшего порядка.

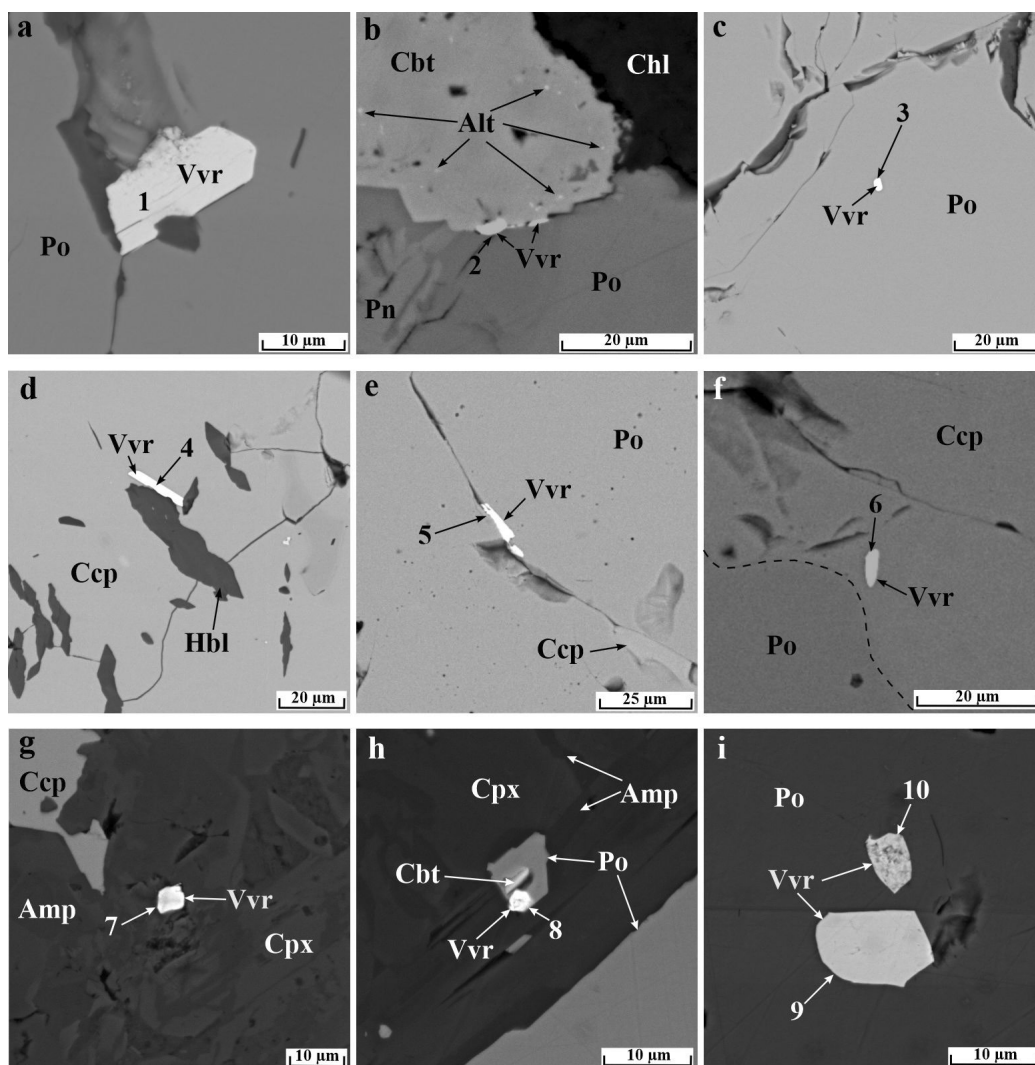


Рис. 2. BSE-изображения включений вавржинита в сульфидных медно-никелевых рудах проявления Первый. Аббревиатуры: Ccp — халькопирит, Spy — сперрилит, Cpx — клинопироксен, Nc — никелин, Amp — амфибол, Cbt — кобальтин, Po — пирротин, Chl — хлорит, Ab — альбит, Alt — алтаит, Pn — пентландит, Hbl — роговая обманка, Vvr — вавржинит. Цифровое обозначение на изображениях соответствует номеру в таблице

Fig. 2. BSE images of vavřinite inclusions in sulphide copper-nickel ores occurrence Pervyi. Abbreviations: Ccp — chalcopyrite, Spy — sperrylite, Cpx — clinopyroxene, Nc — nickeline, Amp — amphibole, Cbt — cobaltite, Po — pyrrhotite, Chl — chlorite, Ab — albite, Alt — altaite, Pn — pentlandite, Hbl — hornblende, Vvr — vavřinite. The digital designation on the images corresponds to the number in the table



Из-за небольшого размера зерен вавржинита единичные измерения микротвердости удалось произвести только для двух наиболее крупных включений (рис. 2, а, и). В первом случае она составила $VHN_{20}=111.6$ кг/мм² (анализ 1, таблица), во втором — $VHN_{10}=146.5$ кг/мм² (анализ 9, таблица). Ф. Лауфек (F. Laufek) с соавторами для синтетического аналога вавржинита получили значения микротвердости (VHN_{10} , 20 измерений по 6 зернам) в интервале 73.4–111.7 (ср. 92) кг/мм² [11], для природного включения было получено значение $VHN_5=280$ кг/мм² [9, 14].

Кроме изучения структурно-морфологических особенностей и химического состава нами была предпринята попытка диагностировать вавржинит с помощью метода комбинационного рассеяния света (КР). В результате были получены КР-спектры по разноориентированным зернам, находящимся в ассоциации с различными по составу сульфидами (рис. 3). Полученные КР-спектры имеют три основных полосы: сильную 109–112 и две слабые 191–192 и 217–219 см⁻¹. В спектре 6 из-за маленького размера зерна и влияния окружающей матрицы мы наблюдаем дополнительную полосу, соответствующую халькопириту. Кроме того, в левой части спектра 8 происходит образование полосы 109 с плечом 120 см⁻¹ и уширенной полосы 144 см⁻¹, что может обуславливаться присутствием примеси палладия (до 4 мас. %).

Согласно данным [13], вавржинит был впервые установлен на месторождении Кунратице в Чешской Республике. Он обнаружен между зернами пентландита и ассоциирует с пирротинном, халькопиритом,

виоларитом, Ni-содержащим пиритом, мелонитом, сперрилитом и алтаитом. В отраженном свете синтетический аналог вавржинита бело-кремовый, слабоблеохроичный, от бледно-светло-коричневого до светло-коричневого, анизотропный, что хорошо сопоставляется с нашими исследованиями. Состав природного минерала вавржинита соответствует $(Ni_{1.93}Fe_{0.11}Pd_{0.06})_{2.10}(Sb_{0.96}Bi_{0.01})_{0.97}Te_{1.93}$, синтетического аналога $Ni_{2.01}Sb_{0.99}Te_{2.00}$ (см. таблицу). В первом случае минерал содержит примесь Fe до 1.33, палладия — до 1.34 и висмута — до 0.52 мас. %. Установленный в сульфидных медно-никелевых рудах месторождений Юго-Западного Китая [9, 14] минерал соответствует $(Ni_{1.94}Pd_{0.15})_{2.09}(Sb_{1.11}Bi_{0.02})_{1.13}Te_{1.87}$ и в качестве примесей содержит палладий (3 мас. %) и висмут (1 мас. %). В работе А. А. Романова с соавторами [3] впервые приводятся данные по 8 зернам вавржинита (размером до 20 мкм) на Пай-Хое, которые преимущественно находятся в сростках с кобальтином и ассоциируются с никелином и золотом. В качестве примеси в нем содержится палладий, кобальт ($n = 4$, 0.04–0.12 (ср. 0.07) ф.е.) мышьяк ($n = 4$, 0.04–0.12 (ср. 0.1) ф.е.) и в единичном случае отмечены железо и сера (0.04 и 0.08 ф.е. соответственно). Средняя эмпирическая формула вавржинита соответствует $(Ni_{1.79}Pd_{0.12})_{1.91}Sb_{0.96}Te_{1.99}$. К сожалению, иных данных в этих материалах не приводится, в том числе нет исходных данных по химическому составу.

В нашем же случае мы фиксируем примесь железа до 5 мас. %, в двух случаях отмечается примесь палладия до 4 мас. %. И только в одном зерне, на периферии кобальтина (рис. 2, б), присутствуют примеси кобальта (2.26 мас. %) и висмута (1.43 мас. %). Средняя эмпирическая формула имеет вид $(Ni_{1.87}Pd_{0.06})_{1.93}Sb_{0.98}Te_{1.91}$. Химический состав и структурные взаимоотношения вавржинита в рассматриваемых работах [3, 9, 13, 14] отражают тот факт, что его основными минералообразующими элементами являются Ni, Sb и Te, при этом характерными примесями можно считать лишь Pd и Bi, тогда как Fe, Co, As и S захватываются при анализе из вмещающих минерал пирротина, халькопирита, пентландита или кобальтина. Анализ диаграммы состава сосуществующих минералов в тройной системе Ni–Sb–Te при 400 °C (рис. 4) показал, что вавржинит Пай-Хоя располагается преимущественно в области λ_1 , соответствующей составу $NiSb_{1-x}Te_{2x}$ ($0.28 < x < 0.66$). В эту же область попадает расчетный состав вавржинита, а также синтетический состав и природные разности из месторождения Кунратице и месторождений Юго-Западного Китая. Точки анализов 2, 3 и 8 незначительно отступают от данной области из-за особенностей химического состава, размеров включений и используемого EDS-метода диагностики. Стоит отметить, что в отличие от ряда месторождений [4, 13–15], где был диагностирован минерал вавржинит в виде редких единичных включений, для рудопроявления Первый было зафиксировано несколько десятков включений, в том числе размером < 2 мкм, по которым не удалось получить корректные химические составы.

Учитывая структурно-морфологические особенности локализации вавржинита, его ассоциацию с сульфидными минералами, расположение в

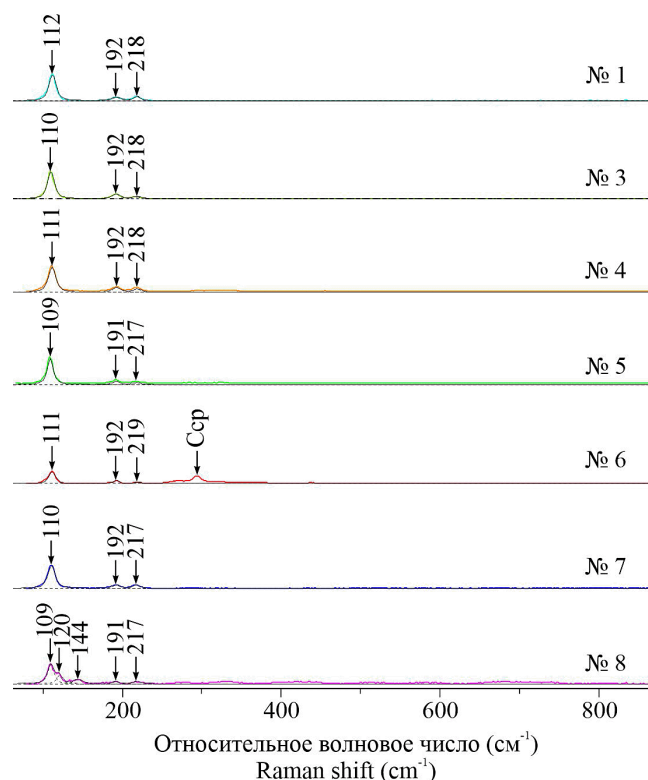


Рис. 3. КР-спектры вавржинита. Нумерация соответствует значениям в таблице и рис. 2.

Fig. 3. Raman spectra of vavřinite. The numbering corresponds to the values in the table and figure 2.

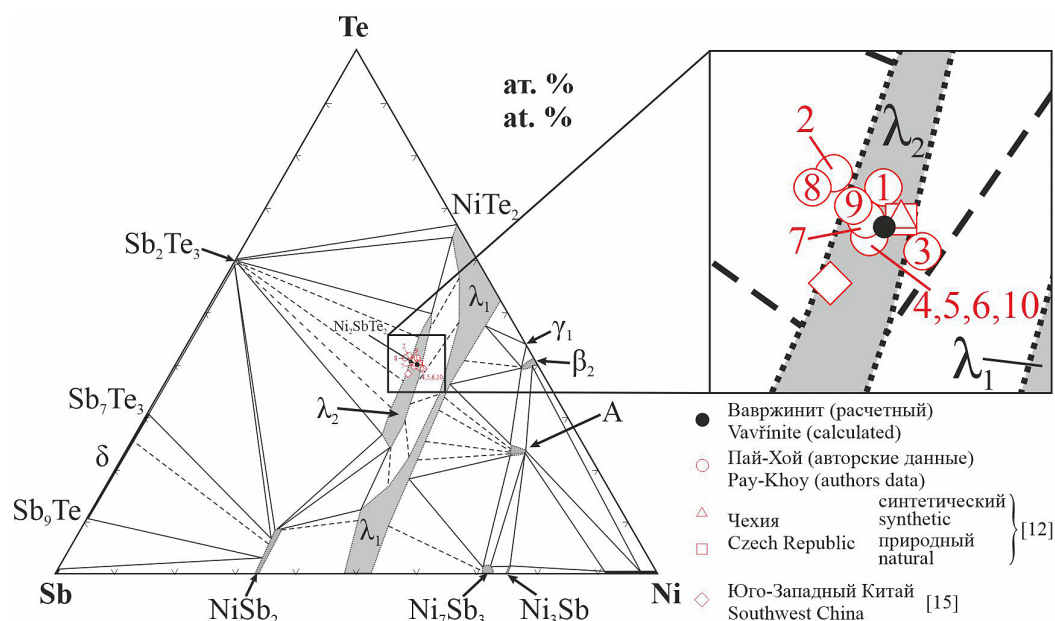


Рис. 4. Аналитические составы сосуществующих фаз в системе Ni—Sb—Te при 400 °C [13]. Положение вавржинита Ni_2SbTe_2 в поле λ_2 обозначено стрелкой. Индексы на диаграмме соответствуют: λ_1 : $\text{Ni}(\text{Sb}_{1-x}\text{Te}_x)_{1+y}$ ($0 < x < 1$, $0.09 \leq y \leq 1$), λ_2 : $\text{NiSb}_{1-x}\text{Te}_{2x}$ ($0.28 < x < 0.66$), γ_1 : $\text{NiTe}_{0.775}$, β_2 : $\text{Ni}_{3-\delta}\text{Te}_2$ ($\delta = 0.12$), A: $\text{Ni}_{5.66}\text{SbTe}_2$. Нумерация соответствует значениям в таблице и рис. 2

Fig. 4. Analytical compositions of coexisting phases in the system Ni—Sb—Te at 400 °C [13]. The position of the mineral vavřinite Ni_2SbTe_2 from field λ_2 is indicated by an arrow. The indices in the diagram correspond to: λ_1 : $\text{Ni}(\text{Sb}_{1-x}\text{Te}_x)_{1+y}$ ($0 < x < 1$, $0.09 \leq y \leq 1$), λ_2 : $\text{NiSb}_{1-x}\text{Te}_{2x}$ ($0.28 < x < 0.66$), γ_1 : $\text{NiTe}_{0.775}$, β_2 : $\text{Ni}_{3-\delta}\text{Te}_2$ ($\delta = 0.12$), A: $\text{Ni}_{5.66}\text{SbTe}_2$. The numbering corresponds to the values in the table and figure 2

интерстициях породообразующих минералов, можно говорить о его поздней природе кристаллизации. Согласно экспериментальным данным [8], температура кристаллизации гексагонального пирротина достигает 1191 °C (моноклинный пирротин стабилен при температуре 254 °C). Ввиду того, что в рудах мы наблюдаем структуры распада титаномагнетита, температура распада которого ограничена 700 °C, а по некоторым данным, титаномагнетит промежуточного состава стабилен до 550 °C, кристаллизация пирротина происходила при более низких температурах. Далее кристаллизовался пентландит, температура образования которого, по одним данным, ограничена 615 °C, по другим — 610 °C [17]. При дальнейшем снижении температуры в поле халькопиритового твердого раствора (iss) происходило образование тетрагонального халькопирита, который стабилен при температуре ниже 557 °C [7]. Температура кристаллизации никелистого кобальтина колеблется в пределах 650—400 °C [9]. Согласно Лауфеку с соавторами [12], природный вавржинит месторождения Кунратице, имеющий близкий к идеальному состав, на основе экспериментальных данных (рис. 4) мог образоваться при температуре ниже 400 °C, что обосновывается низким изоморфизмом между Sb и Te и их близким отношением, тогда как при более высоких температурах перераспределение между элементами может быть существенным.

Заключение

В результате изучения структурно-морфологических, оптических и спектроскопических особенностей вавржинита Пай-Хоя установлено, что он име-

ет кремово-белый цвет со слабым плеохроизмом в коричневых оттенках, характеризуется сильной анизотропностью и микротвердостью ($\text{VHN}_{10,20}$), равной 111.6—146.5 кг/мм². Вавржинит находится в ассоциации не только с кобальтином, но и повсеместно присутствует в основных сульфидных — пирротине и халькопирите — и нерудных минералах. Интенсивное его распространение в пределах рудопроявления Первый на Пай-Хое отличает его от других мест локализации, где он обнаружен в виде единичных зерен. Исследование минерала с использованием метода комбинационного рассеяния света позволило впервые получить КР-спектры для данного минерала с основными полосами 110, 192 и 218 см⁻¹. Образование вавржинита, вероятнее всего, связано с распадом твердого раствора NiTe — NiTe_2 — NiSb при температурах, близких к 400 °C.

Работа выполнена по теме НИР госзадания (ГР № АААА-А17-117121270036-7) ИГ Коми НЦ УрО РАН, при частичной поддержке проекта фундаментальных исследований УрО РАН № 18-5-5-57 (ГР № АААА-А17-117121140076-3).

Литература

1. Жуков Ю. В., Заборин О. В., Маршанский И. И. и др. Геологическое строение территории листов R-41-103-B (в, г), Г (в, г); 104-B (в, г); 116-Г (а, б); 117-A (в, г), Б (в, г), В (а, б), Г (а, б); 118-B (а, б): Отчет Нялпейской ГПСИ по результатам геолого-съёмочных и поисковых работ м-ба 1:50 000 за 1968—1970 гг. / Коми ТГФ. Воркута, 1971. 298 с.
2. Лебедева С. И. Определение микротвердости минералов. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 124 с.



3. Романов А. А., Юферова Е. А., Зархидзе Д. В. Находка минерала вавржинит (Ni_2SbTe_2) в габбродолеритах хенгурского комплекса // Минералогические перспективы: Материалы международного минералогического семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2011. С. 267—269.

4. Степанец В. Г., Левин В. Л., Бекенова Г. К., Ли Е. С., Жуков Н. М., Хакимжанов М. С. Минералы благородных металлов и редких элементов в рудах Куратургайского и Майкейского типов Маятасского рудного района (Северный Улытау, Казахстан) // Известия НАН РК. Серия геологии и технических наук. 2019. Т. 2. № 434. С. 21—29. doi: 10.32014/2019.2518-170X.34.

5. Шишкин М. А., Шкарубо С. И., Маркина Н. М., Молчанова Е. В., Калаус С. В. Основные итоги создания комплексной государственной геологической карты м-ба 1:1 000 000 (3-е поколение) листа R-41 (Амдерма) // Мат. конференции: Геология и минеральные ресурсы Европейского Северо-Востока России. Т. II. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2009. С. 183—185.

6. Юшкин Н. П., Давыдов В. П., Остащенко Б. А. Магматические образования Центрального Пай-Хоя и их металлогенические особенности // Вопросы петрографии севера Урала и Тимана. Сыктывкар, 1972. С. 3—34. (Труды Ин-та геологии Коми филиала АН СССР. Вып. 17).

7. Cabri L. J. New Data on Phase Relations in the Cu-Fe-S System // Econ. Geol. 68, 1973. P. 443—454. doi: 10.2113/gsec-ongeo.68.4.443.

8. Craig J. R. and Kullerud G. Phase relations in the Cu-Fe-Ni-S system and their application to magmatic ore deposits // Economic Geology Monograph, v. 4, 1969. P. 344—358. doi: 10.5382/Mono.04.25.

9. Fleischer M., Pabst A., Mandarino J. A., Chao G. Y., Cabri L. J. New mineral names // American Mineralogist: 61, 1976. P. 182 (concerns UM1974-22-Te: NiSb).

10. Klemm D. D. Synthesen und analysen in den dreiecksdiagrammen $\text{FeAsS}-\text{CoAsS}-\text{NiAsS}$ und $\text{FeS}_2-\text{CoS}_2-\text{NiS}_2$ // Neues Jahrb. Mineral., Abh. v. 103(3), 1965. P. 205—255.

11. Laufek F., Drábek M., Skála R., Haloda J., Táborský Z., Čisarová I. Vavřinite, Ni_2SbTe_2 , a New Mineral Species from the Kunratice Cu—Ni Sulfide Deposit, Czech Republic // The Canadian Mineralogist: 45(5), 2007. P. 1213—1219. doi: 10.2113/gscanmin.45.5.1213.

12. Laufek F., Drábek M. The system Ni—Sb—Te at 400 °C // The Canadian Mineralogist: 48(5), 2010. P. 1069—1079. doi: 10.3749/canmin.48.5.1069.

13. Vavřín J. and Frýda J. Pt-Pd-As-Te mineralization from the Kunratice and Rožany copper-nickel deposits of the Šluknov area // Bulletin of the Czech Geological Survey: 73(2), 1998. P. 177—180 (in Czech with English abstract).

14. Research Group, Microprobe Analysis Laboratory, X-ray Powder Photograph Laboratory, Mineral Dressing Laboratory, Kweiyang Institute of Geochemistry, Academia Sinica. Tellurostibnide of palladium and nickel and other new minerals and varieties of platinum metals // Geochimica 3, 1974. P. 169—181 (in Chinese with English abstract).

15. Smith R. C. II, and Barnes J. H. Geochemistry and mineralogy of platinum group elements in some chromite occurrences in the State Line District, Chester and Lancaster Counties, Pennsylvania // Pennsylvania Geology, v. 41, no. 3/4, 2012. P. 3—13.

16. Smith Dorian G. W. and Nickel Ernest H. A System of Codification for Unnamed Minerals: Report of the Subcommittee for Unnamed Minerals of the IMA Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification // The

Canadian Mineralogist v. 45, 2007. P. 983—1055. doi: 10.2113/gscanmin.45.4.983.

17. Sugaki A. and Kitakaze A. The phase relations between $\text{Fe}_{4.5}\text{Ni}_{4.5}\text{S}_8$ and Co_9S_8 in the system Fe—Ni—Co—S at temperatures from 400° to 1100 °C // The Canadian Mineralogist, v. 42, 2004. P. 17—42. doi: 10.2113/gscanmin.42.1.17.

References

1. Zhukov, Yu. V., Zaborin, O. V., Marshansky, I. I. et al. *Geologicheskoye stroeniye territorii listov R-41-103-V* (v, g), *G* (v, g); *104-V* (v, g); *116-G* (a, b); *117-A* (v, g), *B* (v, g), *V* (a, b), *G* (a, b); *118-V* (a, b). (Geological structure of the territory of sheets R-41-103-B (c, d), D (c, d); 104-B (c, d); 116-G (a, b); 117-A (c, d), B (c, d), B (a, b), D (a, b); 118-B (a, b)). Report of the Nalpayan CST on the results of geological surveying and prospecting works, scale 1:50 000 for 1968-1970. Report. 1971, Vorkuta, 298 p. Komi territorial geological fund.

2. Lebedeva S. I. *Opredeleniye mikrotverdosti mineralov* (Determination of the microhardness of minerals). Moscow: Publishing House of the Academy of Sciences of the USSR, 1963, 124 p.

3. Romanov A. A., Yuferova Ye. A., Zarkhidze D. V. *Nakhodka minerala vavrzhinit (Ni_2SbTe_2) v gabbrodoleritakh khengurskogo kompleksa* (Find of mineral vavrinite (Ni_2SbTe_2) in gabbro-dolerites hengursk complex). Mineralogical Perspectives: Proceedings of the International Mineralogical Seminar. Syktyvkar: Geoprint, 2011, pp. 267—269.

4. Stepanets V. G., Levin V. L., Bekenova G. K., Li E. S., Zhukov N. M., Khakimzhanov M. S. Minerals of noble and rare elements in Karaturgay and Mayke ore types of Mayatas ore region (North Ulytau, Kazakhstan). News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of geology and technology sciences. V. 2(434), 2019, pp. 21—29. doi: 10.32014/2019.2518-170X.34.

5. Shishkin M. A., Shkarubo S. I., Markina N. M., Molchanova Ye. V., Kalaus S. V. *Osnovnyye itogi sozdaniya kompleksnoy gosudarstvennoy geologicheskoy karty m-ba 1:1 000 000 (3-e pokoleniye) lista R-41 (Amderma)* (Main results of the creation of an integrated state geological map for the 1: 1 000 000 (3rd generation) of the sheet R-41 (Amderma)). Geology and mineral resources of the European Northeast of Russia: conference. Syktyvkar: Institute of geology Komi SC UB RAS, 2009, V. 2, pp. 183—185.

6. Yushkin N. P., Davydov V. P., Ostashchenko B. A. *Magmaticheskoye obrazovaniya Tsentral'nogo Pay-Khoy i ikh metallogenicheskiye osobennosti* (Magmatic formations of the Central Pai-Khoy and their metallogenic features). In: Questions of petrography of the north of the Urals and Timan. Proceedings of the Institute of Geology of the Komi Branch of the Academy of Sciences of the USSR. V. 17, Syktyvkar, 1972, pp. 3—34.

7. Cabri L. J. New Data on Phase Relations in the Cu-Fe-S System. Econ. Geol. 68, 1973, pp. 443—454. doi: 10.2113/gsec-ongeo.68.4.443.

8. Craig J. R. and Kullerud G. Phase relations in the Cu-Fe-Ni-S system and their application to magmatic ore deposits. Economic Geology Monograph, V. 4, 1969, pp. 344—358. doi: 10.5382/Mono.04.25.

9. Fleischer M., Pabst A., Mandarino J. A., Chao G. Y., Cabri L. J. New mineral names. American Mineralogist: 61, 1976, pp. 182 (concerns UM1974-22-Te: NiSb).

10. Klemm D. D. Synthesen und analysen in den dreiecksdiagrammen $\text{FeAsS}-\text{CoAsS}-\text{NiAsS}$ und $\text{FeS}_2-\text{CoS}_2-\text{NiS}_2$. Neues Jahrb. Mineral., Abh. V. 103(3), 1965, pp. 205—255.



11. Laufek F., Drábek M., Skála R., Haloda J., Táborský Z., Císařová I. Vavřinite, Ni_2SbTe_2 , a New Mineral Species from the Kunratice Cu–Ni Sulfide Deposit, Czech Republic // *The Canadian Mineralogist*: 45(5), 2007. P. 1213–1219. doi: 10.2113/gscanmin.45.5.1213.
12. Laufek F., Drábek M. The system Ni–Sb–Te at 400 °C // *The Canadian Mineralogist*: 48(5), 2010, pp. 1069–1079. doi: 10.3749/canmin.48.5.1069.
13. Vavřín J. and Frýda J. Pt–Pd–As–Te mineralization from the Kunratice and Rožany copper-nickel deposits of the Šluknov area // *Bulletin of the Czech Geological Survey*: 73(2), 1998. P. 177–180 (in Czech with English abstract).
14. Research Group, Microprobe Analysis Laboratory, X-ray Powder Photograph Laboratory, Mineral Dressing Laboratory, Kweiyang Institute of Geochemistry, Academia Sinica. Tellurostibnide of palladium and nickel and other new minerals and varieties of platinum metals. *Geochimica* 3, 1974, pp. 169–181.
15. Smith R. C., II, and Barnes J. H. Geochemistry and mineralogy of platinum group elements in some chromite occurrences in the State Line District, Chester and Lancaster Counties, Pennsylvania. *Pennsylvania Geology*, V. 41, No. 3/4, 2012, pp. 3–13.
16. Smith Dorian G. W. and Nickel Ernest H. A System of Codification for Unnamed Minerals: Report of the Subcommittee for Unnamed Minerals of the IMA Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification. *The Canadian Mineralogist* v. 45, 2007, pp. 983–1055. doi: 10.2113/gscanmin.45.4.983.
17. Sugaki A. and Kitakaze A. The phase relations between $\text{Fe}_{4.5}\text{Ni}_{4.5}\text{S}_8$ and Co_9S_8 in the system Fe–Ni–Co–S at temperatures from 400° to 1100 °C. *The Canadian Mineralogist*, V. 42, 2004, pp. 17–42. doi: 10.2113/gscanmin.42.1.17.



МОДЕЛЬНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ С МНОГОКОМПОНЕНТНЫМИ РАСТВОРАМИ И ГРИБНОЙ БИОМАССОЙ: ВОЗМОЖНОСТЬ МЕТАЛЛОНОСНОГО БИОМИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ ПРИ УГЛЕНАКОПЛЕНИИ

Л. М. Павлова¹, В. И. Радомская¹, Л. П. Шумилова¹, В. В. Иванов²

¹Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск; pav@ascnet.ru

²Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток

В статье представлены результаты модельных экспериментов по извлечению химических элементов из многокомпонентных растворов биомассой микроскопических грибов. Полученные данные свидетельствуют о том, что сорбционное сродство элементов к грибной биомассе как сорбенту соответствует следующему ряду: $Bi \approx Sn \approx Pb \approx Fe \approx Hg \approx (Sb) \approx Cr \geq Cd \approx Zn \approx Cu \approx V \approx Se \geq Co \approx Mn \approx (Sb) \approx As \approx Ni \approx Sr$, который отражает непростой характер взаимодействия и взаимовлияния элементов в многокомпонентной системе. С помощью сканирующей электронной микроскопии на грибной биомассе обнаружены полиметалльные новообразования сложного состава, представленные тонкими ксеноморфными частицами (фазами, зернами), а также хорошо ограненными кристаллами, их сростками и двойниками, что доказывает потенциальную возможность масштабного металлоносного биоминералообразования в органогенных седиментолитах. Сложный механизм извлечения химических элементов из многокомпонентных растворов реализуется в несколько этапов: первоначальный этап начинается с физико-химической сорбции (за счет электростатического и ван-дер-ваальсового взаимодействий), в дальнейшем протекает ионный обмен или комплексообразование с последующим восстановлением некоторых сорбированных ионов металлов.

Ключевые слова: элементы, многокомпонентные растворы, извлечение, биосорбция, микроскопические грибы, биогенное минералообразование, угли.

MODEL EXPERIMENTS WITH MULTICOMPONENT SOLUTIONS AND FUNGAL BIOMASS: THE POSSIBILITY OF METALLIFEROUS BIOMINERALIZATION IN COAL ACCUMULATION

L. M. Pavlova¹, V. I. Radomskaya¹, L. P. Shumilova¹, V. V. Ivanov²

¹Institute of Geology & Nature Management FEB RAS, Blagoveshchensk;

²Far East Geological Institute FEB RAS, Vladivostok

The results of model experiments on the extraction of chemical elements from multicomponent solutions by microscopic fungi biomass are presented in the article. The data obtained indicate that the chemical elements sorption affinity to the fungal biomass as a sorbent accords with following series: $Bi \approx Sn \approx Pb \approx Fe \approx Hg \approx (Sb) \approx Cr > Cd \approx Zn \approx Cu \approx V \approx Se > Co \approx Mn \approx (Sb) \approx As \approx Ni \approx Sr$, which reflects the complex nature of the elements interaction and interinfluence in the multicomponent system. Polymetal neoplasms of complex composition, represented by thin xenomorphic particles (phases, grains), as well as well-faceted crystals, their intergrowths and twin son fungal biomass, were discovered by the method of analytical scanning electron microscopy, which proves the potentiality of extensive metal-bearing biomineralization in organogenic sedimentolites. The extraction complex mechanism of chemical elements from multicomponent solutions is implemented in stages: initial physicochemical sorption (due to electrostatic and Van der Waals interactions), further ion exchange or complexation, followed by some sorbed metal ions recovery.

Keywords: elements, multicomponent solutions, extraction, biosorption, microscopic fungi, biogenic mineral formation, coals.

Введение

Работами ряда отечественных и зарубежных исследователей неоднократно отмечались повышенные и высокие концентрации тех или иных металлов в углях различных регионов мира [1, 3, 25]. Согласно аналитическим данным А. П. Сорокина с соавт. [27], большинство ценных элементов-примесей в углях представлено рассеянными тонкими минеральными фазами. Например, в углях Еркевецкого бурогоугольного месторождения Амурской области обнаружены минералы различных классов. Это самородные минералы и твердые растворы: Au, Ag, Pt, Pd, Pb, Cu, Zn, Bi, Fe, Cr, Ni, W, Al, Se, Au–Ag, Au–Ag–Cu, Au–Cu(Ni, Zn), Ag–Sn, Cu–Zn, Pb–Cu, Fe–Ti, Fe–Cr, Cr–Ti и Ti–Ca(Fe, K, Si); сульфиды: FeS₂, FeCuS₂, ZnS, PbS, и Ag₂S; сульфоселениды и селениды: Ag₂(S, Se), Pb(Se, S) и PbSe; сульфаты: BaSO₄, (Ba, Sr)SO₄ и SrSO₄; карбонаты: CaCO₃ и BaCO₃; оксиды: Fe₃O₄, FeTiO₃, TiO₂,

FeCr₂O₃ и SiO₂; силикаты ZrSiO₄; алюмосиликатные минералы с широким вариационным рядом элементов (Fe, Ti, K, Ca, Na и Mg); хлориды: NaCl и KCl; фосфаты и оксиды редкоземельных элементов Се-ряда. Уголь — продукт преобразования растительной биомассы через стадию диагенеза. И в процессах трансформации органического вещества на стадии торфообразования ведущую роль играют грибы, являющиеся по своей сути его основными минерализаторами. В органогенных горизонтах запасы грибной биомассы могут быть значительными, например, в метровой толще торфяников количество грибной биомассы может достигать 13 т на 1 га [15].

Существует представление [25], что минералонакопление платиновых металлов в угленосных впадинах может происходить на стадиях осадко(торфо)накопления и диагенеза органического вещества при дренировании органической толщи низкотемператур-

ными растворами хлоридно-сульфатного характера. В работах [18, 21–23] показано, что мицелий микроскопических грибов может служить центрами аккумуляции и минерализации платины, палладия, золота. Однако участие и роль микромицетов в процессах биоминералообразования цветных, редких и рассеянных металлов в составе органического вещества практически не очерчены, и работы по биогенезу их минералов редки.

Изучение процессов биоминерализации и биотрансформации элементов, моделирующих некоторые геологические процессы, возможно только в условиях лабораторных экспериментов. Поэтому целью данной работы было исследование в модельных экспериментах возможности биогенного извлечения и осаждения химических элементов из многокомпонентных растворов биомассой микроскопических грибов, а также определение механизмов этого процесса.

Материалы и методы

Для экспериментов использовали физиологически активную биомассу нескольких штаммов микроскопических грибов, выделенных из разных природных мест обитания: *Cladosporium cladosporioides* (Fresen.) G. A. de Vries (штаммы обозначены как Cl г, Cl пр, Cl Албын); *Talaromyces funiculosus* (Thom) Samson, N. Yilmaz, Frisyad et Seifert (штаммы обозначены как Tal г, Tal пр, Tal Албын) и 2 штамма *Trichoderma aureoviride* Rifai (обозначены как Tr пр, Tr Албын). Расширением «г» обозначены штаммы, выделенные из техногенных городских почв (г. Благовещенск), расширением «Албын» — из техногенных грунтов поля золоторудного месторождения Албын (Амурская область), расширением «пр» — из природных буротажных почв. Выбор видов микромицетов был обусловлен их известной высокой сорбционной активностью по отношению к отдельным элементам [11], а также повсеместной встречаемостью и доминированием в природных и антропогенных сообществах Дальнего Востока [26].

Грибную биомассу наращивали методом глубинного культивирования в 5-литровых пластиковых емкостях, содержащих 2500 мл жидкой среды Чапека (рН 6.5). Культивирование осуществляли при 24 °С на рассеянном свете при периодическом встряхивании; через 7 суток биомассу концентрировали фильтрованием, промывали дистиллированной водой на фильтрах, затем удаляли излишнюю влагу отжиманием между листами фильтровальной бумаги и в таком виде использовали в экспериментах.

Готовили два варианта многокомпонентных растворов, используя ГСО, — с концентрациями каждого элемента по 0.5 мг/л (рН 3.2) и по 50 мг/л (рН 1.7). Растворы состояли из азотнокислых солей Zn(II), Hg(II), Ni(II), Mn(II), Pb(II), Cd(II), Cu(II), Co(II), Bi(III), Sr(II), солянокислых солей Sn(IV), Sb(III), As(III), водного раствора $K_2Cr_2O_7$, NH_4VO_3 , подкисленных растворов Na_2SeO_3 . ГСО Fe(III) представлял собой раствор железозамонийных квасцов в азотной кислоте. Состав применяемых ГСО обусловил высокое содержание S, N в растворах.

Кислотность исходных многокомпонентных растворов составляла 2.07 и 0.43 единицы рН для кон-

центраций 0.5 и 50 мг/л соответственно. Понижали кислотность исходных многокомпонентных растворов добавлением 0.05 М NaOH до значений 3.2 и 1.7 (до едва заметного помутнения раствора). Для оценки сорбционной активности каждого штамма осуществляли контакт биомассы с водными растворами смеси солей химических элементов ($T : Ж = 1 : 30–700$ г/см³) в течение 6 суток в статических условиях при периодическом перемешивании. В холостые пробы грибную биомассу не добавляли.

Степень извлечения элемента из раствора грибной биомассой вычисляли (с учетом его содержания в холостой пробе) по формуле: $E, \% = (C_{исх} - C_i) \times 100 \% / C_{исх}$, где $C_{исх}$ — концентрация элемента в холостой пробе, мг/мл; C_i — концентрация элемента в растворе после биоизвлечения, мг/мл.

Остаточное содержание элементов в растворах после их извлечения грибной биомассой определяли масс-спектральным (X-7, Thermo Elemental, США) и атомно-эмиссионным (ICAP-61, Thermo Jarrell Ash, США) с индуктивно связанной плазмой методами в ИЦ ИПТМ РАН (Черноголовка).

Электронно-микроскопические исследования и электронно-зондовый микроанализ грибной биомассы выполнены с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM-6490LV с энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) INCA Energy, X-max в лаборатории микро- и наноисследований ДВГИ ДВО РАН (Владивосток). Образцы напыляли углеродом. ИК-спектроскопия выполнена с помощью ИК-Фурье-спектрометра Nicolet iS10 (Thermo Fisher Scientific) в АЦМГИ ИГиП ДВО РАН (Благовещенск).

Результаты и их обсуждение

Результаты экспериментов свидетельствуют, что в целом все элементы из экспериментальных многокомпонентных растворов хорошо извлекались грибной биомассой (табл. 1); при этом рН растворов после сорбции слегка повысился — на 0.5–1.0 единицы. При исходно высокой концентрации ионов в растворе показатели биосорбции будут также высокими относительно растворов с изначально низкой концентрацией сорбируемых элементов [13]. Поэтому анализ извлечения элементов грибной биомассой проводили отдельно для концентрированных и разбавленных растворов.

Для каждого из вариантов исследуемые металлы условно разделили на 3 группы в соответствии со степенью извлечения: с максимальными, промежуточными и минимальными показателями. Все штаммы характеризуются максимальным извлечением преимущественно Bi, Sn, Pb, Hg, Fe (85–100 %) из разбавленных растворов и Bi, Sn, Fe, Cr, Pb, Sb (75–100 %) — из концентрированных. Во вторую, промежуточную, группу включены элементы со степенью извлечения 50–80%. Это Hg и Se из концентрированных растворов. Из разбавленных растворов степень извлечения элементов несколько варьирует в зависимости от вида микромицета, но в целом к этой группе можно отнести V, Cr, Cu, Zn, Cd.

В сравнительно меньшем количестве (до 50 %) биомассой всех штаммов извлекались Mn, Co, As, Sr, Ni и из разбавленных, и из концентрированных

Таблица 1. Степень извлечения химических элементов грибной биомассой из многокомпонентных растворов, %
Table 1. Degree of chemical elements extraction by fungal biomass from multicomponent solutions, %

Штамм / Strain	Bi	Sn	Pb	Fe	Hg	Sb	Cr	Cd	Zn	Cu	V	Se	Co	Mn	As	Ni	Sr
Исходная концентрация элемента 0.5 мг/л Initial concentration of element 0.5 mg/L																	
Cl пр/nat	100	99	100	82	99	17	80	50	60	93	75	35	39	25	30	5	22
Cl Албын/Albyn	94	93	99	99	98	30	83	65	53	92	86	50	36	24	41	7	38
Cl г/urb	98	98	99	99	97	11	89	93	93	95	89	34	54	54	35	8	53
Tal пр/nat	97	97	93	99	92	6	47	13	1	52	59	50	21	7	35	40	6
Tal Албын /Albyn	97	97	88	99	85	11	48	14	1	47	56	46	22	9	33	38	7
Tal г/urb	96	92	95	99	91	5	48	29	7	72	58	42	28	16	17	18	12
Tr пр/nat	96	92	99	99	97	17	63	40	67	86	75	39	33	17	50	23	24
Tr Албын /Albyn	93	93	93	99	94	7	69	75	87	94	65	31	53	15	57	31	2
Исходная концентрация элемента 50 мг/л Initial concentration of element 50 mg/L																	
Cl пр/nat	88	100	80	94	58	76	39	30	27	33	29	52	23	13	16	36	23
Cl Албын /Albyn	90	100	79	79	60	80	40	30	27	33	21	60	21	11	11	35	20
Cl г/urb	91	100	82	91	58	76	37	31	28	34	25	53	22	16	20	37	28
Tal пр/nat	84	99	80	87	57	73	29	27	23	31	20	53	16	11	19	31	20
Tal Албын /Albyn	87	100	82	91	60	75	32	30	27	31	21	55	19	11	20	35	23
Tal г/urb	87	98	80	92	59	74	28	28	25	32	22	53	16	13	21	30	23
Tr пр/nat	88	100	86	85	59	77	30	28	26	32	24	56	19	15	20	34	27
Tr Албын /Albyn	90	100	76	94	58	75	31	29	26	32	23	50	20	14	21	34	21

растворов. Дополнительно в эту группу можно включить Sb и Se — из растворов с низкой концентрацией элементов — и Cu, V, Cd, Zn — из растворов с высокой концентрацией элементов.

Таким образом, сродство элементов к грибной биомассе можно представить в виде следующих рядов: $Bi \approx Sn \approx Pb \approx Hg \approx Fe \approx Cr \approx Cu \geq V \approx Zn \geq Cd \geq Co \approx Mn \approx Se \approx As \approx Sr \approx Ni \approx Sb$ — для многокомпонентных растворов с низкой концентрацией каждого элемента (0.5 мг/л); $Sn \approx Bi \approx Fe \approx Pb \geq Hg \approx Sb \approx Se \geq Cr \approx Cd \approx Cu \approx Ni \approx Zn \approx V \geq Sr \approx Co \approx As \approx Mn$ — для концентрированных многокомпонентных растворов (50 мг/л). Это свидетельствует о поглощении металлов и некоторых металлоидов биомассой как функции сродства конкретного элемента при данной концентрации. Изменение позиции Sb в сорбционных рядах для концентрированных и разбавленных растворов, возможно, связано с изменением заряда комплекса, который образуется при частичном гидролизе Sb с повышением pH раствора [11].

По суммарной степени извлечения наиболее высокими показателями относительно других видов как из разбавленных, так и из концентрированных растворов характеризуется биомасса *Cladosporium cladosporioides* г, наименьшими — все три штамма *Talaromyces funiculosus*. Резистентные ко многим антропогенным воздействиям микромицеты характеризуются и высоким адаптационным потенциалом, что согласуется с обнаруженным нами фактом более интенсивного связывания элементов клеточной поверхностью штамма *Cladosporium cladosporioides*, выделенного из сравнительно более загрязненного места обитания.

Грибной мицелий может извлекать химические элементы из растворов несколькими путями [14]. В первую очередь, клеточная стенка, грибные пигменты, внеклеточные полисахариды сорбируют элементы из растворов на свою поверхность. Кроме того, многие виды грибов способны к внутриклеточному поглощению элементов, а также к осаждению образовавшихся в растворах соединений химических элементов на грибные гифы — аккумуляторы ионов. Осаждение ионов на клеточных стенках и других внешних поверхностях биомассы (биосорбция) — процесс энерго- и метаболитомнезависимый, определяющими факторами для которого будут поверхностные свойства самого биосорбента, ионные характеристики сорбируемых элементов, формы их соединений в жидкой фазе и условия протекания процесса биосорбции.

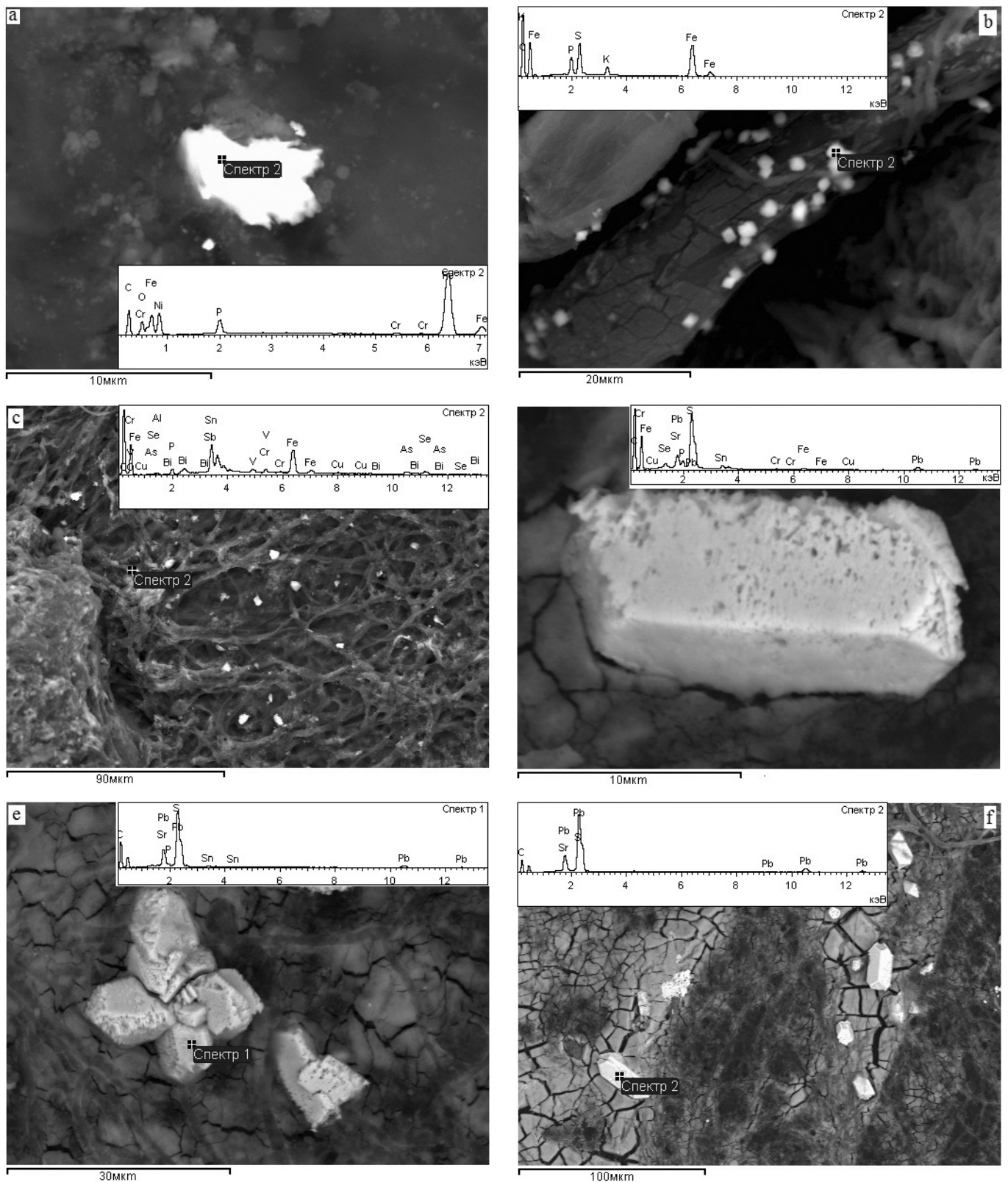
Способностью сорбировать различные вещества, в том числе и металлы, микромицеты в большой степени обязаны хитин-глюкановому комплексу клеточной оболочки. Макромолекулы хитина в клеточной стенке грибного мицелия представлены линейными пучками — микрофибриллами — толщиной 15–25 нм и длиной 1–2 мкм в виде пространственной решетки. Промежутки между пучками заполнены глюканами, обеспечивающими связь между ними [4]. Глюканы обладают высокой проницаемостью для водных растворов; за счет этого сорбционная площадь микрофибрилл может увеличиваться до 1000 м² на 1 г грибной биомассы [4]. Небольшое расстояние между микрофибриллами (~ 5–10 нм) обеспечивает высокую вероятность захвата ионов из раствора. Сорбционными центрами на поверхности грибной клетки будут функциональные

группы хитин-глюканового комплекса, неструктурных полисахаридов, белков, липидов, пигментов.

ИК-спектры поглощения грибной биомассы показывают аддитивную величину всех ингредиентов клеточной оболочки. Тем не менее во всех образцах грибной биомассы удалось выделить спектральные области, характерные для определенных классов веществ. Обнаружено присутствие связанных межмолекулярными водородными связями ОН-групп (широкие полосы в области 3285–3260 см⁻¹), ОН-групп спиртов, карбоновых кислот, полисахаридов (пики поглощения в области 1148 см⁻¹ и 1037 см⁻¹). О наличии метиленовых групп свидетельствовали полосы в области 3007–2852 см⁻¹. Полосы поглощения в области 1740–1733 см⁻¹ свидетельствовали о С-О-связи карбоксильных групп и сложных эфиров, полосы в области 1320–1210 см⁻¹ — об аминокислотах. Об амидных группах (амид I и амид II) полипептидных компонентов говорят полосы средней и малой интенсивности в диапазоне длин волн 1627–1633 см⁻¹ и 1556–1513 см⁻¹ соответственно; о СН₂- и СН₃-группах — полосы поглощения при 1404–1359 см⁻¹ и 712 см⁻¹; о фосфатных группах (Р=О) нуклеиновых кислот, полисахаридов и фосфолипидов — пики невысокой интенсивности при 1247–1231 см⁻¹; об алифатической связи С-О-С — полосы поглощения при 1153–1060 см⁻¹. По полученным данным можно предположить, что центрами взаимодействия клеточных стенок грибной биомассы с катионами металлов будут гидроксильные, карбоксильные, карбонильные группы структурных полисахаридов, ацетоамидогруппы хитин-глюканового комплекса, amino- и фосфатные группы неструктурных белков, пигментов и липидов.

При электронно-микроскопических исследованиях поверхности грибной биомассы после эксперимента нами было обнаружено множество рассеянных металлоосажденных зёрен (фаз, частиц) различной морфологии — ксеноморфных (см. рисунок, а) и их кластеров (см. рисунок, б, в), а также призматических кристаллов, их двойников и незакономерных сростков (см. рисунок, д, е, ф). Размеры обнаруженных фаз варьируются в широких пределах — 1.2–15 × 0.8–9.4 мкм. По данным электронно-зондового микроанализа, состав этих фаз полиэлементный. Результаты элементного состава таких тонкодисперсных фаз пока весьма трудно интерпретировать в виде известных минералов (не обнаружено в обширных международных базах данных) или каких-либо химических соединений. На некоторых ЭДС-спектрах зафиксировано наличие О, Р, S и N. Эти элементы характерны как для компонентов клеточной оболочки, так и для сорбционного раствора.

На текущем этапе исследований с применением лишь одного метода диагностики можно предполагать присутствие различных смесей новообразований: интерметаллидов, халькогенидов, сульфатов, гидроксидов и, вероятно, металлоорганических соединений. В целом установлена принадлежность их к нескольким полиэлементным группам: Fe–Cr–Cd, Fe–Zn, Ni–Fe–Cd, Ni–Fe–Cr, Zn–Mn–Fe, Pb–Sr–S, PbS–Sr, Pb–Fe–Sr, Pb–Sn–S–Cr–Fe–Se–Cu–V–Cr, Pb–S–Sr–Sn–Fe–Cu–Cr, Sn–Bi–Sb–Se–Fe–As–V–Cr, Sn–Sb–Se–Fe–As–V–Cr, Sn–Fe–Se, Sn–Fe–Se–Bi–Sb–As–Cr–V, Fe–Cr–Hg–Sn–Se–As, Hg–Sn–Se–Fe–Cr–As и др.



Электронно-микроскопические снимки металлоносных фаз, образованных после 6-суточного взаимодействия биомассы микроскопических грибов с химическими элементами в многокомпонентных растворах: а, б — ксеноморфные микрочастицы; с — «россыпь» частиц и кристаллов; д — гладкогранный рыхлоструктурированный кристалл; е, ф — сростки и двойники удлиненных Pb-Sr-S-кристаллов. Врезки — ЭДС-спектры состава металлоносных фаз

Electronic micro-photographs of metal-bearing phases. These phases formed by 6-day interaction of the microscopic fungi biomass with chemical elements in multicomponent solutions: а, б — xenomorphic microparticles; с — "scattering" of particles and crystals; д — smooth-faceted loosely structured crystal; е, ф — intergrowths and twins of elongated Pb-Sr-S crystals. Inserts — EDS-spectra of the metal-bearing phases composition



Состав энергодисперсионных спектров и морфология некоторых кристаллов, обнаруженных на поверхности грибной биомассы, позволяют с некоторой долей вероятности идентифицировать их как следующие минералы: пирит (FeS_2) см. рис., б; англезит (PbSO_4) — см. рис., е, f. Согласно литературным данным [14], минеральные фазы на поверхности грибных гиф образуются либо в результате элементарных процессов осаждения вторично образованных минералов, либо за счет зарождения кристаллов на клеточной стенке и их дальнейшего роста. Многие грибы могут осаждать восстановленные формы металлов и металлоидов. В формировании кристаллов пирита, несомненно, главенствующую роль сыграла деятельность микромицетов (произошло восстановление Fe(III) до Fe(II)). Согласно [7, 14], биохимическое восстановление ионов Fe(III) до Fe(II) грибами возможно. Образование англезита в большей степени обусловлено составом многокомпонентного раствора. Взаимодействие ионов свинца и сульфата может приводить к образованию нерастворимой соли PbSO_4 и последующему ее осаждению на грибную биомассу. Наличие в спектре линий Sg не доказывает присутствия его соединений в составе новообразованного минерала, так как анализируемая поверхность кристалла очень пористая, она могла быть просто покрыта соединением другого состава. На поверхности минерала могут осаждаться, например, малорастворимые сульфаты стронция.

В полиэлементной ионной системе такие характеристики, как атомный вес, атомный или ионный радиус, плотность заряда и электроотрицательность элементов, влияют на степень их извлечения. Известно,

что из двух ионов одинакового заряда большую сорбционную способность проявляют ионы большего радиуса, так как они сильнее поляризованы и лучше притягиваются заряженной поверхностью сорбента. Ионы же меньшего радиуса более склонны к гидратации и формированию гидратной оболочки, снижающей такое электростатическое взаимодействие. Высокая степень извлечения грибной биомассой Pb, Hg, Cd и Bi относительно элементов с подобными рядами (Cu, Zn, Ni, Co, Mn и Sb, As) может быть связана как с их большими ионными радиусами (табл. 2), так и с осаждением образующихся в многокомпонентном растворе нерастворимых солей, например сульфатов свинца, на грибную биомассу.

Высокие показатели извлечения ионов Fe при достаточно малом радиусе можно объяснить не только закреплением части ионов железа в биохимически образованном пирите, но и хорошей гидратируемостью Fe^{3+} при низких pH раствора — гидрокомплексы Fe^{3+} начинают образовываться при pH 2.5. А с гидрокомплексами железа проходит соосаждение ионов других металлов, о чем свидетельствует сложный состав обнаруженных на грибной биомассе минеральных частиц. Масштабы закрепления элементов будут определяться близостью радиусов ионов металлов с радиусом Fe^{3+} [29] и значениями электроотрицательности.

Щелочные и щелочноземельные элементы плохо сорбируются хитином и хитозаном из-за невысокого значения ионного потенциала [17]. Ион Sr^{2+} , имеющий большой радиус, но низкие показатели извлечения, выбивается из этой закономерности, возможно, из-за межйонной конкуренции, которая определяет

Таблица 2. Ионные характеристики химических элементов по [5, 10]

Table 2. Ionic characteristics of chemical elements in [5, 10]

Ион Ion	Ионный радиус (R, нм) Ion radius according			IP = Z/10R	Электроотрицательность по Л. Полингу Electronegativity according to L. Poling
	по В. Гольдшмидту to V. Goldschmidt	по Л. Полингу to L. Poling	по Г. Бокию, Н. Белову to G. Boky, N. Belov		
Pb^{2+}	0.132	0.121	0.112	1.5-1.7-1.8	2.33
Sr^{2+}	0.127	0.113	0.120	1.6-1.8-1.7	0.95
Bi^{3+}	0.120	0.116	0.120	2.5-2.6-2.5	2.02
Hg^{2+}	0.112	0.110	0.112	1.8-1.8-1.8	2.00
Cd^{2+}	0.103	0.097	0.099	1.9-2.1-2.0	1.69
Mn^{2+}	0.091	0.080	0.091	2.2-2.5-2.2	1.55
Sb^{3+}	0.090	0.089	0.090	3.3-3.4-3.3	2.05
Zn^{2+}	0.083	0.074	0.083	2.4-2.7-2.4	1.65
Co^{2+}	0.082	0.072	0.078	2.4-2.8-2.6	1.88
Ni^{2+}	0.078	0.069	0.074	2.6-2.9-2.7	1.91
Sn^{4+}	0.074	0.071	0.067	5,4-5,6-6,0	1.96
Cu^{2+}	0.072	0.072	0.080	2.8-2.8-2.5	1.90
Se^{4+}	0.070	0.069	-	5.7-6.0-	2.55
Fe^{3+}	0.070	0.067	-	4.3-4.5-	1.83
As^{3+}	0.069	0.069	-	4.3-4.3-	2.18
V^{5+}	0.040	0.059	-	12.5-8.5-	1.63
Cr^{6+}	0.035	0.052	0.035	17.1-11.5-11.5	1.66

Примечание: Z — валентность иона.

Note: Z — valence of ion.



селективное накопление металлов микроорганизмами. Ионный потенциал (IP) определяет многие свойства элемента — чем он выше, тем больше склонен элемент быть активным поляризатором других ионов, и наоборот, при уменьшении ионного потенциала он начинает приобретать свойства пассивной поляризации.

Ионы V^{5+} , Cr^{6+} , которые в растворе находятся в виде анионов, также в больших количествах извлекаются из растворов грибной биомассой. На биосорбцию Cr^{6+} в большой степени дополнительное влияние оказывает pH раствора — при $pH < 2$ хром находится в виде $Cr_2O_{10}^{2-}$ и $Cr_4O_{10}^{3-}$, при $pH 2-6$ — $HCrO_4^-$ в равновесии с CrO_4^{2-} [16]. Протонированные функциональные группы грибной клеточной стенки взаимодействуют с отрицательно заряженными анионами металлов путем электростатического притяжения [12].

Ион Co^{2+} характеризуется малым ионным радиусом и низкой поляризуемостью, что обуславливает преимущественно ионный характер связи катионов кобальта с анионогенными группами сорбента. Но в результате конкурентной сорбции количество извлекаемого кобальта значительно меньше, чем остальных d -элементов. Очень низкая биосорбция никеля связана, скорее всего, с тем, что в очень кислых растворах ($pH \approx 2$) мала доля определенной ионной формы никеля, которая может взаимодействовать с сорбентом. Низкая сорбция никеля происходит из-за электростатического отталкивания ионной формы Ni^{2+} в кислой среде и положительно заряженной клеточной поверхности.

Мышьяк характеризуется сильным сродством к гидроксидам железа. Но его прочному закреплению на гидроксидах железа может препятствовать конкуренция со стороны других оксианионов [28].

Таким образом, механизмы извлечения грибной биомассой химических элементов из многокомпонентных растворов достаточно сложные. Определяющими факторами процесса являются характер и количество функциональных групп сорбента, валентное состояние химических элементов в растворе, а также состав и pH среды взаимодействия [20].

Клетки микромицетов содержат различные молекулы, которые могут выступать как центры связывания, причем в различных механизмах. Например, карбоксильные группы способны к комплексообразованию, к электростатическому притяжению ионов металлов.

Кислотность реакционной среды оказывает сильное влияние на заряд поверхности сорбента и на состояние элементов в растворе. Величины pH экспериментальных растворов составляли 1.7 и 3.2 единицы. Металлы в таких кислых растворах по большей части будут находиться в форме катионов Me^{n+} и частично — в гидролизованном виде. Клеточная стенка микромицетов, являясь по своей природе полиионным обменником, в зависимости от кислотно-щелочных условий будет проявлять как катионообменные, так и анионообменные свойства. Изoeлектрическая точка микробной биомассы находится в области $pH 2-3$ [9], поэтому в условиях проведения эксперимента грибная клеточная стенка в большей степени будет проявлять катионооб-

менные свойства, а большинство функциональных групп клеточной поверхности находятся в протонированном состоянии. За счет процессов протонирования функциональных групп клеточной поверхности между катионами металлов и ионом водорода будет конкуренция за сайты связывания. И первоначально, скорее всего, можно говорить о механизме адсорбции элементов за счет сил электростатического притяжения, ван-дер-ваальсового взаимодействия. В дальнейшем в результате ионных взаимодействий катионов металла с гидроксильными группами, аминокислотными на поверхности клеточных оболочек может происходить высвобождение протона и замена их на металл по реакциям:



Для хитин-глюканового комплекса грибной клеточной стенки основным механизмом взаимодействия с ионами металлов будет хелатирование, вследствие чего будут хорошо сорбироваться практически все тяжелые металлы [4]. Способность хитина к комплексообразованию объясняется высокой электронно-донорной способностью атомов азота и кислорода в составе ацетоамидогрупп. При анализе токсичности тяжелых металлов для живых систем Ф. Т. Бингам с соавт. [2] показали, что двухвалентные ионы Mn, Fe, Co, Ni и Cu предпочтительнее связываются в местах, где находятся N-донорные атомы. Можно предположить, что ионы металлов взаимодействуют также и с группами, содержащими S и P. Например, тиольная группа может взаимодействовать с катионами по реакции: $R-SH + Me^{2+} = R-S-Me^+ + H^+$ (3).

Ионы Zn образуют связь с донорными атомами N или S; Cd, Hg и Pb также предпочитают места связывания с донорными атомами S [2]. За счет клеточных пигментов увеличивается разнообразие функциональных групп (карбоксильных, фенольных, хиноновых, метоксильных, сложноэфирных) и, соответственно, может увеличиваться количество сорбированных элементов. Далее сорбированные ионы металлов могут частично восстанавливаться до нулевого состояния за счет взаимодействия с сульфидрильными группами клетки либо продуктами жизнедеятельности микроорганизмов [21, 22] (в разбавленных растворах отмечался рост биомассы), например, по реакции: $R-S-Me^+ + 2e^- = 2R-S + Me^0$ (4). О способности микроскопических грибов аккумулировать ионы отдельных металлов с образованием нульвалентных частиц и предполагаемом механизме образования минеральных частиц на органической матрице сообщали ранее [6, 8, 18–22, 25].

Заключение

В результате модельных экспериментов по извлечению химических элементов из многокомпонентных растворов грибной биомассой на ее поверхности обнаружены разнообразные по составу частицы в виде морфологически неправильных и ограненных зерен и их ростков.

Предложенный ряд сорбционного сродства химических элементов к биомассе микроскопических гри-

бов как сорбенту: $\text{Bi} \approx \text{Sn} \approx \text{Pb} \approx \text{Fe} \approx \text{Hg} \approx (\text{Sb}) \approx \text{Cr} \geq \text{Cd} \approx \text{Zn} \approx \text{Cu} \approx \text{V} \approx \text{Se} \geq \text{Co} \approx \text{Mn} \approx (\text{Sb}) \approx \text{As} \approx \text{Ni} \approx \text{Sr}$ — отражает непростой характер взаимодействия и взаимовлияния элементов в многокомпонентной системе. Изменение позиции Sb в сорбционных рядах для концентрированных и разбавленных растворов обусловлено химическими свойствами элемента при разных pH раствора.

Механизм извлечения химических элементов из многокомпонентных растворов с образованием частично восстановленных форм сложный. Он реализуется в несколько этапов: первоначальный этап начинается с физико-химической сорбции (за счет электростатического и ван-дер-ваальсового взаимодействий, включающих сорбцию как катионных, так и анионных форм); в дальнейшем вероятны процессы биосорбции за счет хелатирования и ионного обмена между активными группами грибной клеточной стенки и ионами металлов. Сорбированные металлы могут восстанавливаться. Восстановление может происходить в результате взаимодействия с сульфгидрильными группами либо за счет продуктов жизнедеятельности микроорганизмов. Кроме того, состав ионного фона многокомпонентных растворов способствует зарождению кристаллов (в данном случае пирита и англезита) и их осаждению на клеточной поверхности. Таким образом, многообразие механизмов взаимодействия грибной биомассы с химическими элементами в многокомпонентных растворах доказывает потенциальную возможность масштабного металлоносного биоминералообразования в органогенных седиментолитах. Полученные данные расширяют представления о роли микромицетов в концентрировании различных химических элементов в бассейнах органогенного седиментогенеза, что, несомненно, может представлять определенный интерес для дальнейшего развития теории биогенного минерало- и рудообразования.

Авторы выражают искреннюю благодарность и признательность к.г.-м.н., старшему научному сотруднику Института геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН Е. В. Лазаревой за внимательный анализ рукописи, конструктивные замечания и ценные советы, что позволило значительно улучшить качество представляемого материала.

Литература

- Арбузов С. И., Ершов В. В., Поцелуев А. А., Рихванов Л. П. Редкие элементы в углях Кузнецкого бассейна. Кемерово: Кемеровский полиграфкомбинат, 2000. 248 с.
- Бингам Ф. Т., Коста М., Эйхенбергер Э. и др. Некоторые вопросы токсичности ионов металлов. М.: Мир, 1993. 368 с.
- Вялов В. И., Богомолов А. Х., Шишов Е. П., Чернышев А. А. Угольные месторождения Дальнего Востока России и ресурсный потенциал содержащихся в них ценных металлов // Георесурсы. 2017. Т. 2. С. 256—262. doi: 10.18599/grs.19.25
- Горовой Л. Ф., Косяков В. Н. Клеточная стенка грибов — оптимальная структура для биосорбции // Биополимеры и клетка. 1996. Т. 12. № 4. С. 49—60.
- Краткий справочник физико-химических величин. Л.: Химия, 1974. 200 с.
- Куимова Н. Г., Жилин О. В., Павлова Л. М. Аккумуляция и биоминерализация благородных металлов микромицетами // Микология и фитопатология. 2008. Т. 42. № 2. С. 342—353.
- Переломов Л. В., Чулин А. Н. Молекулярные механизмы взаимодействия микроорганизмов и микроэлементов в окружающей среде. Прямая биологическая трансформация соединений микроэлементов // Успехи современной биологии. 2013. Т. 133. № 6. С. 531—549.
- Шахмаева И. И., Бондарь О. В., Тазетдинова Д. И. и др. Исследование аккумуляции меди микромицетами *Trichoderma viride* // Ученые записки Казанского университета. 2010. Т. 152. № 2. С. 174—177.
- Стрижко Л. С., Лолейт С. И., Захарова В. И. Извлечение благородных металлов из промышленных растворов и сточных вод биосорбентами // Известия вузов. Цветная металлургия. 2009. Т. 2. С. 40—44.
- Эмсли Дж. Элементы. М.: Мир, 1993. 256 с.
- Abdel-Ghani N. T., El-Chaghaby G. A. Biosorption for metal ions removal from aqueous solutions: a review of recent studies // International Journal of Latest Research in Science and Technology. 2014. V. 3. № 1. P. 24—42.
- Cadaval T., Dotto G., Seus E., Mirlean N., Pinto L. Vanadium removal from aqueous solutions onto chitosan films // Des Water Treat. 2016. V. 57. P. 16583—16591. doi: 10.1080/19443994.2015.1079741
- Dang V. B. H., Doan H. D., Dang-Yu. T., Lohi A. Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium (II) and copper (II) ions by wheat straw // Bioresour. Technol. 2009. V. 100. P. 211—219.
- Gadd M. G. Geomycology: biogeochemical transformations of rocks, minerals, metals and radionuclides by fungi, bioweathering and bioremediation // Mycological Research. 2007. V. III. P. 3—49.
- Golovchenko A. V., Dobrovolskaya N. G., Inisheva L. I. Structure and stocks of microbial biomass in oligotrophic peat bogs of the southern taiga in Western Siberia // Eurasian Soil Science. 2002. V. 35. № 12. P. 1296—1301.
- González Bermúdez Y., Rodríguez Rico I. L., Guibal E., Calero de Hoces M., Martín-Lara M. A. Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solution by *Sargassum muticum* brown alga. Application of statistical design for process optimization // Chem. Eng. J. 2012. V. 183. P. 68—76.
- Kawamura Y., Mitsuhashi M., Tanibe H., Yoshida H. Adsorption of metal ions on polyaminated highly porous chitosan chelating resin // Ind. Eng. Chem. Res. 1993. V. 32. № 2. P. 386—391.
- Kuimova N. G., Pavlova L. M., Radomskaya V. I. Biogenic concentration of noble metals // Georesources. 2012. V. 1. № 12. P. 21—25.
- Moiseenko V. G., Kuimova N. G., Makeeva T. B., Pavlova L. M. The biogenic gold formation by mycelial fungi // Doklady Earth Sciences. 1999. V. 364. P. 142—144.
- Naja G., Volesky B. The Mechanism of metal cation and anion biosorption // Microbial Biosorption of Metals. 2011. P. 19—58. doi: 10.1007/978-94-007-0443-5_3
- Pavlova L. M., Radomskaya V. I., Shumilova L. P., Ionov A. M., Sorokin A. P. Biomineralization of platinum by microorganisms // Doklady Earth Sciences. 2017. V. 473. № 2. P. 457—460.
- Pavlova L. M., Radomskaya V. I., Shumilova L. P., Ionov A. M., Ivanov V. V., Poselyuzhnyay A. V. Experimental modeling of platinum biomineralization by microscopic fungi isolated from a lignite deposit // Geochemistry International. 2018. V. 56. № 5. P. 450—461.
- Pavlova L. M., Nekrasov E. V., Radomskaya V. I., Shumilova L. P., Borodina N. A., Sorokin A. P. Palladium (II)



biosorption by the cell wall of *Penicillium canescens* // Doklady Earth Sciences. 2018. V. 483. № 1. P. 1442—1444.

24. Radomskaya V. I., Pavlova L. M., Noskova L. P. et al. Interactions of peat and its components with gold and palladium ions in aqueous solutions // Solid Fuel Chemistry. 2015. V. 49. № 3. P. 156—166.

25. Seredin V. V. Distribution and formation conditions of noble metal mineralization in coal-bearing basins // Geology of Ore Deposits. 2007. V. 49. № 1. P. 1—30.

26. Shumilova L. P., Pavlova L. M. Structural characteristics of natural mountain brown taiga soils micromycetes communities (North-East of the Amur Region, Far East, Russia) // Asian J. of Microbiol. Biotech. Env. Sc. 2018. V. 20. № 3. P. 1012—1023.

27. Sorokin A. P., Chanturiya A. V. A., Rozhdestvina V. I., Kuzminykh V. M., Zhmodik S. M. Nonconventional types of noble-, rare-metal, and rare-earth mineralization in coal-bearing basins in the FAR East // Doklady Earth Sciences. 2012. V. 446. № 2. P. 1215—1219.

28. Vodyanitskii Y. N. Status and behavior of natural and technogenic forms of As, Sb, Se, and Te in ore tailings and contaminated soils: a review // Eurasian Soil Science. 2010. V. 43. № 1. P. 30—38.

29. Vodyanitskii Y. N. The role of iron in the fixation of heavy metals and metalloids in soils: a review of publications // Eurasian Soil Science. 2010. V. 43. № 5. P. 519—532.

References

1. Arbuzov S. L., Ershov V. V., Potzeluyev A. A., Rikhvanov L. P. *Redkie e'lementy' v uglyax Kuzneczkogo bassejna* (Rare elements in Kuznetsk basin coals). Kemerovo: Kemerovskij poligrafkombinat, 1999, 248 p.

2. Bingam F. T., Kosta M., Ejxenberger E. et al. *Nekotorye voprosy toksichnosti ionov metallov* (Some issues on the toxicity of metal ions). Moscow: Mir, 1993, 368 p.

3. Vyalov V. I., Bogomolov A. X., Shishov E. P., Chernyshev A. A. *Ugolnye mestorozhdeniya Dal'nego Vostoka Rossii i resursnyy potencial sodержashchixsya v nix cennyx metallov* (Coal deposits of the Russian Far East and the resource potential of the valuable metals contained in them). *Georesursy = Georesources*, 2017, No. 2, pp. 256—262. doi: <http://doi.org/10.18599/grs.19.25>.

4. Gorovoj L. F., Kosyakov V. N. *Kletochnaya stenka gribov – optimalnaya struktura dlya biosorbции* (The cell wall of fungi is the optimal structure for biosorption). *Biopolimery i kletka = Biopolymers and Cell*, 1996, V. 12, No. 4, pp. 49—60.

5. *Kratkij spravochnik fiziko-khimicheskix velichin* (Quick reference physico-chemical quantities). Leningrad: Chemistry, 1974, 200 p.

6. Kuimova N. G., Zhilin O. V., Pavlova L. M. *Akkumulyaciya i biomineralizaciya blagorodnyx metallov mikromicetami* (Accumulation and biomineralization of noble metals by micromycetes). *Mikologiya i fitopatologiya = Mycology and Phytopathology*, 2008, V. 42, No. 2, pp. 342—353.

7. Perelomov L. V., Chulin A. N. *Molekulyarnyye mekhanizmy vzaimodeystviya mikroorganizmov i mikroelementov v okruzhayushchey srede. Pryamaya biologicheskaya transformatsiya soyedineniy mikroelementov* (Molecular mechanisms of the microorganisms and microelements interaction in the environment. Direct biological transformation of micronutrient compounds). *Biology Bulletin Reviews*, 2013, V. 133, No. 6, pp. 531—549.

8. Shaxmaeva I. I., Bondar O. V., Tazetdinova D. I. et al. *Issledovanie akkumulyacii medi mikromicetami Trichoderma viri-*

de (Study of copper accumulation with *Trichoderma viride* micromycetes). *Uchenye zapiski kazanskogo universiteta = Proceedings of Kazan University*, 2010, V. 152, No. 2, pp. 174—177.

9. Strizhko L. S., Lolejt S. I., Zaxarova V. I. *Izvyechenie blagorodnykh metallov iz promyshlennykh rastvorov i stochnykh vod biosorbentami* (Extraction of noble metals from industrial solutions and wastewater by biosorbents). *Izvestiya vuzov. Cvetnaya metallurgiya = Universities Proceedings. Nonferrous Metallurgy*, 2009, No. 2, pp. 40—44.

10. Emsli Dzh. *Elementy*. (Elements). Moscow: Mir, 1993, 256 p.

11. Abdel-Ghani N. T., El-Chaghaby G. A. Biosorption for metal ions removal from aqueous solutions: a review of recent studies. *International Journal of Latest Research in Science and Technology*, 2014 V. 3, No. 1, pp. 24—42.

12. Cadaval T., Dotto G., Seus E., Mirlean N., Pinto L. Vanadium removal from aqueous solutions onto chitosan films. *Des Water Treat.* 2016, V. 57, pp. 16583—16591. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1079741>

13. Dang V. B. H., Doan H. D., Dang-Yu. T., Lohi A. Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw. *Bioresour. Technol.*, 2009, V. 100, pp. 211—219.

14. Gadd M. G. Geomycology: biogeochemical transformations of rocks, minerals, metals and radionuclides by fungi, bioweathering and bioremediation. *Mycological Research*, 2007, V. 3, pp. 3—49.

15. Golovchenko A. V., Dobrovolskaya N. G., Inisheva L. I. Structure and stocks of microbial biomass in oligotrophic peat bogs of the southern taiga in Western Siberia. *Eurasian Soil Science*, 2002, V. 35, No. 12, pp. 1296—1301.

16. González Bermúdez Y., Rodríguez Rico I. L., Guibal E., Calero de Hoces M., Martín-Lara M. Á. Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solution by *Sargassum muticum* brown alga. Application of statistical design for process optimization // *Chem. Eng. J.* 2012. V. 183. P. 68—76.

17. Kawamura Y., Mitsuhashi M., Tanibe H., Yoshida H. Adsorption of metal ions on polyaminated highly porous chitosan chelating resin. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1993, V. 32, No. 2, pp. 386—391.

18. Kuimova N. G., Pavlova L. M., Radomskaya V. I. Biogenic concentration of noble metals. *Georesources*, 2012, V. 1, No. 12, pp. 21—25.

19. Moiseenko V. G., Kuimova N. G., Makeeva T. B., Pavlova L. M. The biogenic gold formation by mycelial fungi. *Doklady Earth Sciences*, 1999, V. 364, pp. 142—144.

20. Naja, G., Volesky, B. The Mechanism of metal cation and anion biosorption. *Microbial Biosorption of Metals*, 2011, pp. 19—58. doi:10.1007/978-94-007-0443-5_3

21. Pavlova L. M., Radomskaya V. I., Shumilova L. P., Ionov A. M., Sorokin A. P. Biomineralization of platinum by microorganisms. *Doklady Earth Sciences*, 2017, V. 473, No. 2, pp. 457—460.

22. Pavlova L. M., Radomskaya V. I., Shumilova L. P., Ionov A. M., Ivanov V. V., Poselyuzhnay A. V. Experimental modeling of platinum biomineralization by microscopic fungi isolated from a lignite deposit. *Geochemistry International*, 2018, V. 56, No. 5, pp. 450—461.

23. Pavlova L. M., Nekrasov E. V., Radomskaya V. I., Shumilova L. P., Borodina N. A., Sorokin A. P. Palladium (II) biosorption by the cell wall of *Penicillium canescens*. *Doklady Earth Sciences*, 2018, V. 483, No. 1, pp. 1442—1444.

24. Radomskaya V. I., Pavlova L. M., Noskova L. P. et al. Interactions of peat and its components with gold and palladi-



um ions in aqueous solutions. *Solid Fuel Chemistry*, 2015, V. 49, No. 3, pp. 156—166.

25. Seredin V. V. Distribution and formation conditions of noble metal mineralization in coal-bearing basins. *Geology of Ore Deposits*, 2007, V. 49, No. 1, pp. 1—30.

26. Shumilova L. P., Pavlova L.M. Structural characteristics of natural mountain brown taiga soils micromycetes communities (North-East of the Amur Region, Far East, Russia). *Asian J. of Microbiol. Biotech. Env. Sc.*, 2018, V. 20, No. 3, pp. 1012—1023.

27. Sorokin A. P., Chanturiya A. V. A., Rozhdestvina V. I., Kuzminykh V. M., Zhmodik S. M. Nonconventional types of no-

ble-, rare-metal, and rare-earth mineralization in coal-bearing basins in the FAR East. *Doklady Earth Sciences*, 2012, V. 446, No. 2, pp. 1215—1219.

28. Vodyanitskii Y. N. Status and behavior of natural and technogenic forms of As, Sb, Se, and TE IN ore tailings and contaminated soils: a review. *Eurasian Soil Science*, 2010, V. 43, No. 1, pp. 30—38.

29. Vodyanitskii Y. N. The role of iron in the fixation of heavy metals and metalloids in soils: a review of publications. *Eurasian Soil Science*, 2010, V. 43, No. 5, pp. 519—532.



ВОЗРАСТ ВЕРХНЕЙ ЧАСТИ ДЕВОНСКОЙ ТУФОГЕННОЙ ТОЛЩИ СРЕДНЕГО ТИМАНА (Р. ПИЖМА) ПО РЕЗУЛЬТАТАМ U-Pb (SIMS)-ДАТИРОВАНИЯ ЦИРКОНОВ

В. С. Цыганко

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

Важной особенностью девонских отложений Тимана является наличие вулканитов базальтового состава. Изучены обогащенные туфовым материалом прослои в валсовской и устьчиркинской свитах на р. Пижме (Средний Тиман), из которых выделены цирконы. По результатам U-Pb-изотопного датирования цирконов получены датировки 376.8 ± 6.7 млн лет и 372.4 ± 8.3 млн лет соответственно. Эти датировки отвечают позднему франу и раннему фамену, что противоречит биостратиграфическим данным, согласно которым возраст пород позднеживетский и раннефранский. Предполагаемое омоложение возраста цирконов связывается с растянутым во времени процессом формирования самих кристаллов цирконов.

Ключевые слова: Средний Тиман, девон, базальт, туф, песчаник, циркон, возраст отложений.

AGE OF THE UPPER PART OF THE DEVONIAN TUFFOGENEOUS UNIT FROM THE MIDDLE TIMAN (THE PIZHMA RIVER) ACCORDING TO THE RESULTS OF U-Pb (SIMS)-ZIRCON DATING

V. S. Tsyganko

Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar

An important feature of the Devonian sediments in the Timan Ridge is that they contain basaltic volcanic rocks. The paper provides results of study of tuff-rich interlayers in the Valsovskaya and Ust'chirkinskaya Formations located in the Pizhma River (Middle Timan) from which zircons were extracted. U-Pb dating of zircons yielded the ages of 376.8 ± 6.7 Ma and 372.4 ± 8.3 Ma respectively. These ages correspond to Late Frasnian and Early Famennian and contradict the biostratigraphic data according to which the age of the rocks is Late Givetian and Early Frasnian. Rejuvenation of the zircon ages is supposed to be related to the time-extended crystallization of zircon crystals.

Keywords: Middle Timan, Devonian, basalt, tuff, sandstone, zircon, age of sediments.

Введение

Одной из важных особенностей девонских отложений Тимана является приуроченность к ним проявлений девонского базальтового вулканизма. Будучи изолированными друг от друга на территориях Северного, Среднего и Южного Тимана, вулканогенные породы занимают в целом огромные площади.

На Среднем Тимане вулканические породы входят в состав валсовской свиты, выделенной А. Е. Цаплиным [6, 7]. Изучением среднетиманских вулканитов в разное время занимались А. А. Малахов [2], В. П. Пономарев, Н. Ф. Иванов, В. Г. Черный, В. И. Шляхов, З. И. Цю, В. И. Граф, М. И. Осадчук, В. С. Юдин, Л. Т. Белякова, В. А. Калужный, В. М. Пачуковский, Н. В. Опаренков, А. М. Плякин [3], а также А. Б. Макеев, В. А. Лебедев и Н. И. Брянчанинова [1] и другие геологи. Большинство исследователей относили девонские вулканические породы к трапповой формации.

Геологическая позиция девонских вулканитов

Осадочно-вулканогенные отложения валсовской свиты трансгрессивно залегают на породах ливеннической свиты или, реже, на более древних отложениях среднего девона или на метаморфических образованиях верхнего протерозоя. Их мощность и петрографический состав зависят от положения конкретных разрезов относительно центров вулканических извержений. Верхняя граница свиты приурочена к основанию базальных песчаников или алевролитов вышележащей цилемской свиты. В составе валсовской свиты выделяются вулканические образования покровной и субвулканической фаций. Покровная фация представлена туфами и туффитами с прослоями туфогенно-осадочных и осадочных пород с примесью пирокластиков, а также эффузивными породами — гялобазальтами, мандельштейнами и афанитовыми базальтами, слагающими лавовые потоки и покровы мощностью от первых десятков сантиметров до 50 м. Афанитовые и миндалекаменные базальты субвулканической фации слагают дайки, некки и силлы. Девонские породы разных вулканических фаций В. И. Граф (1978) относил к разным генетическим фазам — эксплозивной, субвулканической и эффузивной.

Вулканогенные образования валсовской свиты вместе с подстилающими породами яранской и ливеннической свит, а также перекрывающими отложениями цилемской и устьчиркинской свит ранее относились к нижнему франу в ранге коми надгоризонта [5]. Позже в связи с необходимостью приведения региональных и местных стратиграфических схем девона в соответствие с Международной шкалой девонской системы В. С. Цыганко отнес данный интервал разреза к среднему отделу системы [8].

В 1997 г. в ходе изучения разрезов девонской системы в бассейне р. Пижма Печорская В. С. Цыганко были исследованы выходы валсовской и устьчиркинской свит, сложенные базальтами, их туфами, туффитами, туфогенными песчаниками, а также проведено их опробование с целью определения возраста по цирконам (рис. 1).

Для датирования цирконов было выбрано две пробы — одна (обр. 243) из прослоя песчаных ту-

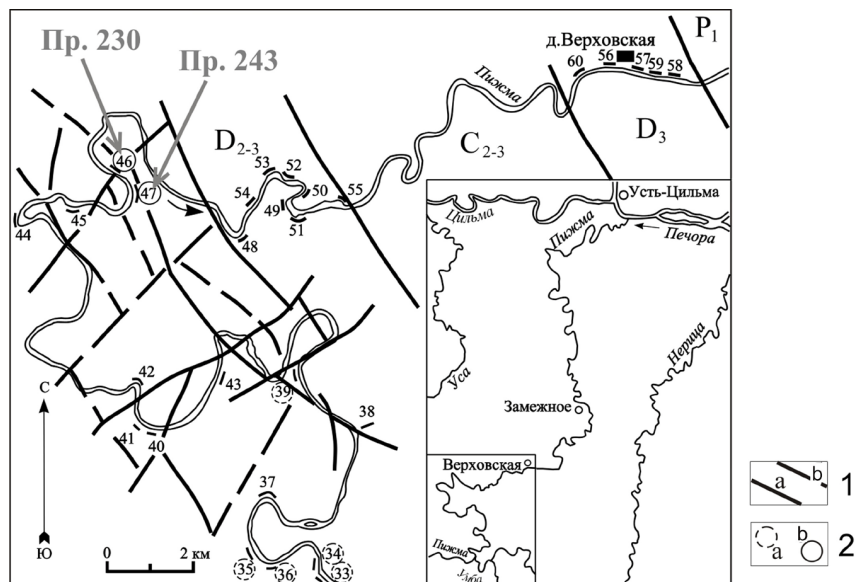


Рис. 1. Схема геологического строения среднего течения р. Пижмы:

1 — тектонические нарушения: достоверные (а), предполагаемые (b), 2 — обнажения, вскрывающие туфогенные породы (а), обнажения, из которых отобраны пробы для датирования цирконов (b)

Fig. 1. Schematic geological map of the middle course of the Pizhma River:

1 — faults: defined (a), approximate (b); 2 — outcrops of volcanogenic rocks (a); volcanogenic rocks sampled for zircon dating (b)

фов нижней части валсовской свиты (рис. 2, 3), а вторая (обр. 230) — из середины пачки песчаников с примесью туфового материала в нижней части устьчиркинской свиты, отвечающей верхней части тиманского горизонта (рис. 3). В разрезах, содержащих рассматриваемые вулканогенные породы, были встречены отпечатки растений, обломки древесины, миоспоры (определения О. П. Тельновой), филопороды, а также остатки позвоночных (определения А. О. Иванова), обитавших преимущественно в континентальных пресноводных и солоноватоводных водоемах.

Методика

Датирование цирконов из обр. 243 и 230 было выполнено с помощью прецизионного вторично-ионного микрозонда высокого разрешения SHRIMP-II в Центре изотопных исследований ВСЕГЕИ в Санкт-Петербурге. U-Pb-анализ цирконов выполнялся по стандартной методике [10, <http://geochron.vsegei.ru>]. Цирконы изучались в проходящем и отраженном свете, а их внутреннее строение — в катодных лучах. Катодолюминесцентные изображения были получены на CamScan MX2500 с катодолюминесцентной си-



Рис. 2. Выходы песчанистых туфов валсовской свиты в обн. 47

Fig. 2. Outcrops of sandy tuffs of Valsovskaya formation (47)



Ярус	Горизонт	Свита	Мощность, м	р.Печор- ская Пижда, обн. 47	Номера проб	Примечание
Живетский	Тиманский	Цилемская + устьчиркинская	17,0		237	Филлоподы
					236	Филлоподы
					235	
					234	
	Джьерский	Валсовская	> 20,0		239	Туф
					242	<i>Geminospora rugosa</i> <i>Acanthotriletes pusillites</i> <i>Archaeozonotrites reticulatus</i>
					243	<i>Spelaeotriletes bellus?</i> <i>Asterolepis radiata</i>
					244	<i>Geminospora rugosa</i> <i>Geminospora micromanifesta</i> <i>Spelaeotriletes bellus</i>
Яранский	Яранская	Лиственничная	> 5,0			

Горизонт	Свита	Мощность, м	р.Печор- ская Пижда, обн. 46	Номера проб	Примечание
Тиманский	Устьчиркинская	2,8 2,0 5,0		233	Отпечатки растений, редкие кости рыб
				232	
				231	
				230	
	Цилемская	1,5 1,5 2,7		229	Филлоподы, крупные кости рыб <i>Janiosteus sp.</i>

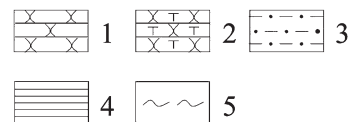


Рис. 3. Стратиграфическая колонка отложений, вскрытых в обн. 47 и 46:

1 — песчаники, 2 — туфогенные песчаники, 3 — алевролиты, 4 — аргиллиты, 5 — глины

Fig. 3. Stratigraphic columns of the outcrop 47 and 46:

1 — sandstone, 2 — tuffaceous sandstone, 3 — siltstone, 4 — mudstone, 5 — clay

стемой CLI/QUA2, Bentham. Построение диаграмм с конкордией и расчет средних конкордантных возрастов осуществлялся с использованием программы ISOPLOT/EX [9].

Результаты датирования цирконов

Цирконы из песчанистых туфов валсовской свиты (обр. 243) представлены идиоморфными, сильно удлинёнными бипирамидально-призматическими кристаллами. Часть их характеризуется хорошо образованными дипирамидными головками. Коэффициент их удлинения составляет от 3 до 7. Католюминесцентные изображения (рис. 4.1—4.12) демонстрируют четкую тонкую осцилляционную зональность роста. В центральных частях некоторых зерен (рис. 4.1—4.3, 4.8, 4.12) видны черные крупные включения или нарушенные участки.

Результаты U-Pb-датирования цирконов из обр. 243 представлены в табл. 1 и на рис. 5, А. Было про-

анализировано 12 зерен (15 аналитических кратеров). Содержания U в цирконах находятся в пределах 68—394 ppm, величина отношения $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ — 0.38—1.74. Диапазон возрастов, полученных по изотопному отношению $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, составляет 351—411 млн лет, за исключением зерна № 9 (аналитический кратер 9.1), возраст которого получился средне-рифейским — 1063 ± 23 млн лет. Рассчитанный по 14 анализам средний конкордантный возраст цирконов составляет 376.8 ± 6.7 млн лет (95 %, СКВО = 0.018).

Цирконы из песчаников с примесью туфового материала устьчиркинской свиты (обр. 230) представлены идиоморфными бипирамидально-призматическими кристаллами (рис. 4.13—4.16) с коэффициентом удлинения 2—3. На католюминесцентных изображениях видна тонкая осцилляционная зональность и наличие в трех из четырех исследованных зерен черных нарушенных участков в центральной части цирконов.

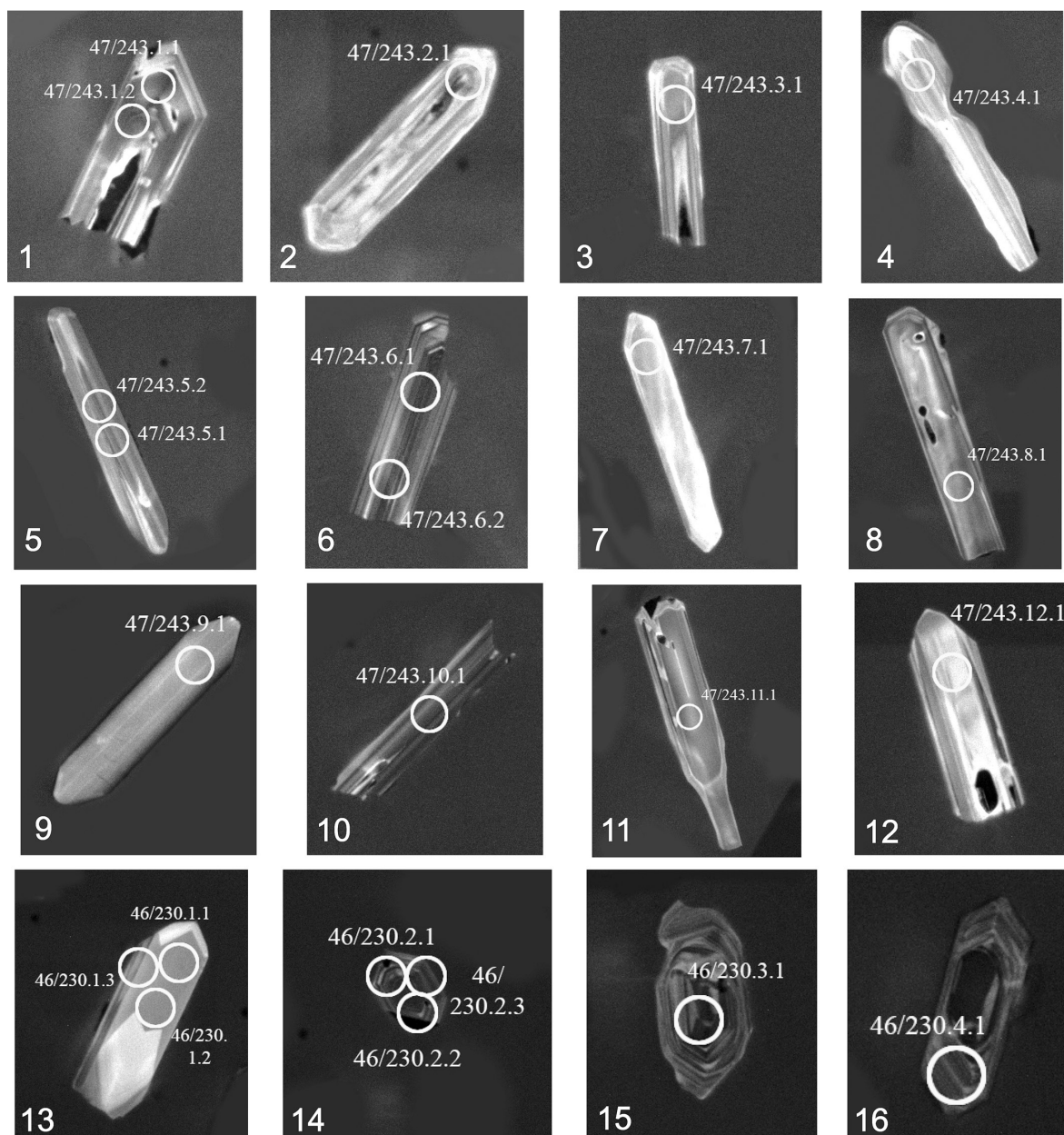


Рис. 4. Католюминесцентные изображения цирконов с аналитическими кратерами: 1—12 — из обр. 243; 13—16 — из обр. 230. Номера аналитических кратеров соответствуют номерам в таблице

Fig. 4. Cathodoluminescent images of zircons with analytical spots: 1—12 from sample 243; 13—16 — from sample 230. The last two or three digits in the spot number correspond to the numbers in table

Результаты U-Pb-датирования цирконов из пробы 230 представлены в табл. 1 и на рис. 5. Б. Было проанализировано 4 зерна (8 аналитических кратеров). Содержания U в цирконах находятся в пределах 47—245 г/т, величина отношения $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ — 0.61—1.20. Полученные по 5 определениям $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ -возрасты образуют интервал 361—389 млн лет со средним конкордантным возрастом 372.4 ± 8.3 млн лет (2σ , СКВО = 0.0098). Для двух зерен (№ 3 и 4) получены ранневендский и раннекембрийский возрасты — 580 ± 12 и 530 ± 12 млн лет соответственно, а возраст краевой части зерна № 1 (кратер 1.3) составляет 327.6 ± 8.8 млн лет, что соответствует раннему карбону.

Обсуждение результатов

Согласно Международной временной геологической шкале (2008 г.), полученные возрастные конкордантные уровни приходятся соответственно на поздний фран и ранний фамен. Однако присутствующие в данных разрезах палеонтологические остатки исключают такую вероятность (рис. 3). В то же время в обоих образцах среди частных замеров возраста имеются результаты, очень близкие к реальным. В обр. 243 это точка 5.1, а в обр. 230 — точки 1.2 и 2.2 (см. таблицу). Одной из возможных причин существенного омоложения конкордантного возраста является растянутый во времени процесс формирования самих кристаллов цирконов в результате значительной продолжительности процесса остывания эффузивов и вмещающих их пород.

Таблица 1. Результаты U-Pb-датирования цирконов из туфогенных пород в бассейне р. Пижмы (Средний Тиман)

Table 1. U-Pb-ages of zircons from tuffogenous rocks in the basin of the Pizhma River (Middle Timan)

Аналитический кратер Analytical spot	206Pb _c , %	U, г/г	Th, г/г	$\frac{^{232}\text{Th}}{^{238}\text{U}}$	206Pb*, г/г	Изотопные отношения / Isotope ratios								Rho	Возраст / Age $\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}$ млн лет / Ma
						$\frac{^{238}\text{U}}{^{206}\text{Pb}^*}$	±%	$\frac{^{207}\text{Pb}^*}{^{206}\text{Pb}^*}$	±%	$\frac{^{207}\text{Pb}^*}{^{235}\text{U}}$	±%	$\frac{^{206}\text{Pb}^*}{^{238}\text{U}}$	±%		
Обр. 243 / Sample 243															
1.1	0.54	200	207	1.07	10.1	17.16	2.3	0.0539	6.6	0.433	7.0	0.0583	2.3	365.2 ± 8.2	
1.2	0.11	274	340	1.28	15.2	15.50	2.3	0.0552	2.8	0.491	3.6	0.0645	2.3	403.0 ± 9.1	
2.1	0.36	246	92	0.39	14.0	15.20	2.4	0.0559	4.0	0.507	4.6	0.0658	2.4	410.8 ± 9.4	
3.1	0.04	128	83	0.67	6.7	16.49	2.4	0.0545	3.5	0.456	4.2	0.0606	2.4	379.5 ± 8.9	
4.1	0.88	68	70	1.06	3.8	15.78	2.7	0.0489	11.0	0.427	12.0	0.0634	2.7	396.0 ± 10.0	
5.1	0.35	199	181	0.94	10.6	16.19	2.3	0.0553	4.4	0.471	4.9	0.0618	2.3	386.3 ± 8.6	
5.2	0.44	208	170	0.85	10.0	17.89	2.3	0.0517	7.0	0.398	7.3	0.0559	2.3	350.7 ± 8.0	
6.1	0.23	394	606	1.59	20.4	16.65	2.2	0.0538	2.9	0.446	3.6	0.0601	2.2	376.1 ± 8.0	
6.2	0.75	386	648	1.74	20.3	16.45	2.2	0.0506	6.1	0.424	6.5	0.0608	2.2	380.4 ± 8.2	
7.1	1.20	105	80	0.78	5.4	17.11	2.6	0.0481	13.0	0.388	13.0	0.0585	2.6	366.2 ± 9.4	
8.1	0.56	152	109	0.74	8.0	16.53	2.4	0.0516	6.4	0.430	6.8	0.0605	2.4	378.6 ± 8.7	
9.1	0.00	79	30	0.38	12.2	5.58	2.4	0.0795	2.1	1.965	3.2	0.1792	2.4	1063.0 ± 23.0	
10.1	0.46	178	272	1.58	8.8	17.49	2.3	0.0551	5.1	0.434	5.6	0.0572	2.3	358.5 ± 8.1	
11.1	0.58	115	175	1.57	6.0	16.60	2.4	0.0550	6.2	0.457	6.7	0.0602	2.4	377.1 ± 8.9	
12.1	1.13	57	35	0.64	2.9	16.94	2.8	0.0491	12.0	0.400	13.0	0.0590	2.8	369.7 ± 10.0	
Обр. 230 / Sample 230															
1.1	1.98	50	53	1.08	2.6	17.25	3.2	0.0460	22.0	0.365	22.0	0.0580	3.2	363.0 ± 11.0	
1.2	1.81	47	50	1.10	2.6	16.06	3.0	0.0556	17.0	0.477	18.0	0.0623	3.0	389.0 ± 11.0	
1.3	1.10	68	47	0.71	3.1	19.18	2.8	0.0459	13.0	0.330	13.0	0.0521	2.8	327.6 ± 8.8	
2.1	0.56	156	93	0.61	8.1	16.78	2.4	0.0584	5.5	0.480	6.0	0.0596	2.4	373.2 ± 8.6	
2.2	1.44	245	181	0.76	13.0	16.44	2.3	0.0474	11.0	0.398	11.0	0.0608	2.3	380.7 ± 8.6	
2.3	0.55	197	140	0.73	9.8	17.37	2.3	0.0525	6.1	0.417	6.6	0.0576	2.3	360.9 ± 8.2	
3.1	0.28	239	277	1.20	19.4	10.63	2.2	0.0599	2.8	0.777	3.6	0.0941	2.2	580.0 ± 12.0	
4.1	0.46	170	131	0.80	12.6	11.67	2.3	0.0593	4.3	0.700	4.9	0.0857	2.3	530.0 ± 12.0	

Примечание. Ошибка в калибровке стандарта — 0.68 %. $^{206}\text{Pb}_c$ и $^{206}\text{Pb}^*$ — обыкновенный и радиогенный свинец. Изотопные отношения и содержания ^{206}Pb скорректированы по измеренному ^{204}Pb . Rho — коэффициент корреляции между ошибками определения изотопных отношений $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ и $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$. Приведенные погрешности соответствуют 1σ .

Note. Error in the calibration of standard 0.68 %. $^{206}\text{Pb}_c$ и $^{206}\text{Pb}^*$ — common and radiogenic lead. The isotopic ratios and contents of ^{206}Pb are corrected for the measured ^{204}Pb . Rho — correlation coefficient between errors of determining isotopic ratios $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ and $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$. Errors correspond to 1σ .

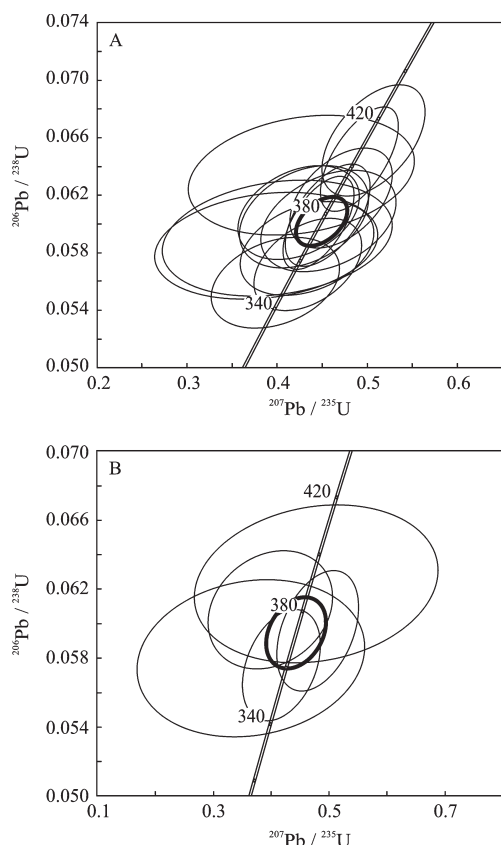


Рис. 5. Диаграммы с конкордией для цирконов из обр. 243 (А) и 230 (В). Средний конкордантный возраст для цирконов: обр. 243 — 376.8 ± 6.7 млн лет (95 %, СКВО = 0.018, N = 14), обр. 230 — 372.4 ± 8.3 млн лет (2σ, СКВО = 0.0098, N = 5). Эллипсы погрешностей соответствуют 2σ

Fig. 5. Diagrams with concordia for zircons from sample 243 (A) and 230 (B). Mean concordant age for zircons: sample 243 — 376.8 ± 6.7 Ma (95 %, MSWD = 0.018, N = 14), sample 230 — 372.4 ± 8.3 Ma (2σ, MSWD = 0.0098, N = 5). Error ellipses are 2σ

Автор выражает благодарность сотруднику ВСЕГЕИ С. Л. Преснякову за выполненные анализы возраста тиманских цирконов.

Литература

1. Макеев А. Б., Лебедев В. А., Брянчанинова Н. И. Магматиты Среднего Тимана. Екатеринбург: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2008. 311 с.
2. Малахов А. А. Геология Среднего Тимана и Западного Притиманья. М.-Л.: Гостоптехиздат, 1940. 114 с.
3. Плякин А. М. Магматические комплексы // Тиманский край. Т. 2. Литология. Геофизическая характеристика земной коры, тектоника, минерально-сырьевые ресурсы. Ухта: Ухтинский гос. технический университет, 2011. С. 92—105.
4. Разницын В. А. Тектоника Среднего Тимана. Л.: Наука, 1968. 221 с.
5. Решение Межведомственного регионального стратиграфического совещания по среднему и верхнему палеозою Русской платформы. Ленинград, 1988. Девонская система. Л.: МСК, 1990. 60 с.
6. Цаплин А. Е. Основные черты строения яранской и ливенничной свит нижнего франа в северо-западной ча-

сти Среднего Тимана // Известия высших учебных заведений. Геология и разведка. 1984. № 6. С. 15—20.

7. Цаплин А. Е., Сорокин В. С. Франский ярус Среднего Тимана. Ухта: УГРЭ, 1988. 54 с.

8. Цыганко В. С. Девон Тиманской гряды: основные черты строения и ресурсный потенциал // Проблемы геологии и минералогии. Сыктывкар: Геопринт, 2006. С. 365—384.

9. Ludwig K. R. User's manual for Isoplot/Ex, Version 2.10, A geochronological toolkit for Microsoft Excel. Berkeley Geochronology Center Special Publication No.1a, 2455 Ridge Road, Berkeley CA 94709, USA. 1999.

10. Williams I. S. U-Th-Pb Geochronology by Ion Microprobe. In: McKibben, M. A., Shanks III, W. C. and Ridley, W. I. (eds), Applications of microanalytical techniques to understanding mineralizing processes, Reviews in Economic Geology. 1998. Vol. 7. P. 1—35.

References

1. Makeev A. B., Lebedev V. A., Bryanchaninova N. I. *Magmatity Srednego Timana* (Magmatites of Middle Timan). Ekaterinburg: Institute of geology Komi SC UB RAS, 2008, 311 pp.
2. Malakhov A. A. *Geologiya Srednego Timana i Zapadnogo Pritymnya* (Geology of Middle Timan and Western Timan). Moscow-Leningrad: Gostoptekhizdat, 1940, 114 pp.
3. Plyakin A. M. *Magmaticheskie komplekсы. Timanskij kryazh. T. 2. Litologiya. Geofizicheskaya harakteristika zemnoj kory, tektonika, mineral'no-syr'evye resursy* (Magmatic complexes. Timan Ridge. V. 2. Lithology. Geophysical characteristics of the earth's crust, tectonics, mineral resources). Uhta: Uhtinskij gos. tekhnicheskij universitet, 2011, pp. 92—105.
4. Raznitsyn V. A. *Tektonika Srednego Timana* (Tectonics of Middle Timan). Leningrad: Nauka, 1968, 221 pp.
5. *Reshenie Mezhdovedstvennogo regional'nogo stratigraficheskogo soveshchaniya po srednemu i verhnemu paleozoyu Russkoj platformy* (Decision of the Interagency Regional Stratigraphic Meeting on the Middle and Upper Paleozoic of the Russian Platform). Leningrad, 1988, Devonian system. Leningrad: MSK, 1990, 60 pp.
6. Tsaplin A. E. *Osnovnye cherty stroeniya yaranskoy i listvennichnoj svit nizhnego frana v severo-zapadnoj chasti Srednego Timana* (The main structural features of Lower Frasnian Yaranskaya and Listvennichnaya formations in the north-western part of Middle Timan). *Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Geologiya i razvedka*, 1984, No. 6, pp. 15—20.
7. Tsaplin A. E., Sorokin V. S. *Franskij yarus Srednego Timana* (Frasnian stage in Middle Timan). Uhta: UGRE, 1988, 54 pp.
8. Tsyganko V. S. *Devon Timanskoy gryady: osnovnye cherty stroeniya i resursnyj potencial. Problemy geologii i mineralogii* (Devonian rocks of the Timan ridge: main features of structure and resource potential. Problems of geology and mineralogy). Syktyvkar: Geoprint, 2006, pp. 365—384.
9. Ludwig K. R. User's manual for Isoplot/Ex, Version 2.10, A geochronological toolkit for Microsoft Excel. Berkeley Geochronology Center Special Publication No.1a, 2455 Ridge Road, Berkeley CA 94709, USA. 1999.
10. Williams I. S. U-Th-Pb Geochronology by Ion Microprobe. In: McKibben, M. A., Shanks III, W. C. and Ridley, W. I. (eds) / Applications of microanalytical techniques to understanding mineralizing processes, Reviews in Economic Geology, 1998, V. 7, pp. 1—35.

Комментарии рецензента к статье В. С. Цыганко

«Возраст верхней части девонской туфогенной Толщи Среднего Тимана (р. Пижма) по результатам U-Pb (SIMS)-датирования цирконов»

А. А. Соболева

Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

About V. S. Tsyganko article

«Age of the upper part of the devonian tuffogeneous unit from the Middle Timan (the Pizhma river) according to the results of U-Pb (SIMS)-zircon dating»

A. A. Soboleva

Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar

Важной особенностью девонских отложений Тимана является приуроченность к ним вулканитов базальтового состава, относимых к трапповой формации, связываемой с деятельностью девонского мантийного плюма [1]. В статье В. С. Цыганко приведены первые результаты U-Pb (SIMS)-датирования магматических цирконов из песчанистых туфов и туффитов валсовской и устьчиркинской свит Среднего Тимана. Результаты, несомненно, очень ценные, и в связи с этим мне как рецензенту данной статьи хочется сделать некоторые комментарии и более подробно осветить часть работы, касающуюся полученных геохронологических данных.

1. Первым важным моментом является то, что изученные цирконы были с очень большой долей вероятности магматическими. Об этом свидетельствуют их морфология и внутреннее строение. Цирконы из «песчанистых туфов» нижней части валсовской свиты (обр. 243) и из «песчаников с примесью туфов» устьчиркинской свиты (обр. 230) представлены идиоморфными бипирамидально-призматическими кристаллами. Католюминесцентные изображения зерен (рис. 4 статьи) демонстрируют четкую тонкую осцилляционную зональность роста. Все эти признаки свидетельствуют о том, что кристаллы циркона имеют, вероятнее всего, магматический генезис. Все, за исключением одного, зерна с девонскими и раннекаменноугольными возрастами сильно удлиненные и не содержат детритовых ядер, что типично для цирконов, кристаллизовавшихся в высокотемпературном базальтовом расплаве. Два зерна из обр. 230 (зерна 3.1 и 4.1) раннедевонского и раннекембрийского возраста отличаются от остальных цирконов меньшим удлинением и более контрастной осцилляционной зональностью. Такие формы зерен часто бывают у цирконов из кислых или средних магматических пород. На католюминесцентном изображении зерна 4.1 видно, что в центральной части зерна присутствует темное ядро эллипсоидной формы, возможно детритовое.

2. Более детальное рассмотрение результатов датирования (табл. 1 и рис. 5 статьи) позволяет увидеть, насколько представительны сделанные датировки и, соответственно, насколько обоснованы сделанные по ним выводы.

Видно, что в обоих образцах есть разброс индивидуальных возрастов — 60 млн лет в обр. 243 и 28 млн лет в обр. 230. При этом максимальное количество датировок цирконов из пород валсовской свиты приходится на ~375 млн лет, а из пород устьчиркинской свиты — на ~372 млн лет (рис. 1). Как интерпретировать полученные результаты? Возрастные вероятностные максимумы, скорее всего, отражают время проявления базальтового магматизма, в результате которого образовались расплавы, из которых кристаллизовались цирконы. Нет оснований предполагать нарушение U-Pb-изотопной системы, так как полученные датировки практически конкордантны.

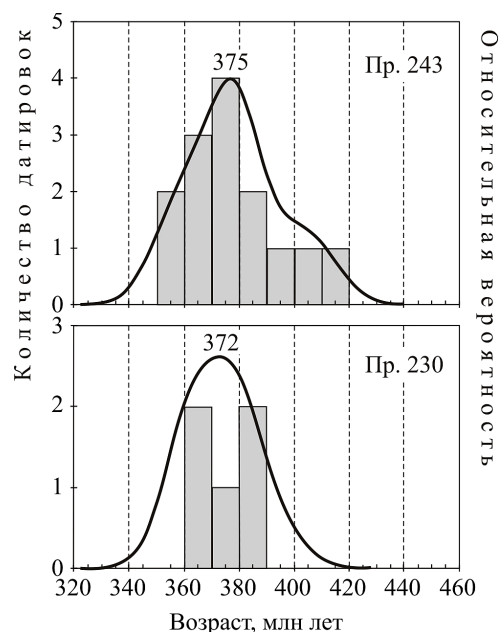


Рис. 1. Гистограмма и график плотности вероятности U-Pb-изотопных возрастов цирконов из песчанистых туфов валсовской свиты (обр. 243) и песчаников с примесью туфогенного материала устьчиркинской свиты (обр. 230). Нанесены данные только для цирконов с девонскими возрастными

Fig. 1. Histogram and probability density plot of U-Pb isotope ages of zircons from sandy tuffs of the Valsovskaya Formation (sample 243) and from tuffaceous sandstones of the Ust'chirkinskaya Formation (sample 230). The data are shown only for zircons with Devonian ages

Полученные данные не дают основания думать, что рассчитанные конкордантные возрасты являются омоложенными, как считает автор статьи. Он полагает, что «одной из возможных причин существенного омоложения конкордантного возраста является растянутый во времени процесс формирования самих кристаллов цирконов в результате значительной продолжительности процесса остывания эффузивов и вмещающих их пород». Здесь можно возразить, что процесс остывания эффузивных базальтов и тем более частиц базальтового расплава, попадающих в тефру, происходит очень быстро. Как известно по современным базальтовым извержениям, время остывания базальтового потока, в зависимости от его мощности, составляет от 1—2 месяцев до нескольких лет, а мелкие частички расплава, выброшенные в воздух, затвердевают уже на лету. Цирконы же кристаллизуются в расплаве одними из первых. Можно предположить, что в рассматриваемые песчаники попадал вулканический материал из разных извержений, но это только еще больше «омолодит» эти породы, так как наиболее молодые зерна циркона из рассматриваемых образцов имеют раннекаменноугольный возраст.

3. При написании статьи автор использовал Международную хроностратиграфическую шкалу 2008 г., согласно которой рубеж живецкого и франского веков — 385.3 ± 2.6 млн лет, а франского и фаменского веков — 374.5 ± 2.6 млн лет. В более позднем варианте этой шкалы (v. 2018/8) [2] приводятся уточненные границы — 382.7 ± 1.6 и 372.2 ± 1.6 млн лет, но это не меняет получившейся картины: среднеувзвешенный конкордантный возраст цирконов из пород валсовской свиты — среднефранский, а из пород устьчиркинской свиты — соответствует границе франского и фаменского веков. Однако достаточно большая погрешность в определении возраста цирконов, охватывающая интервал от конца живецкого до середины фаменского века (рис. 2), позволяет только говорить о том, что наиболее вероятным временем накопления осадочных толщ, содержащих примесь синхронно образующегося вулканического материала, является поздний девон. Полученные «магматические» возрасты, конечно, нуждаются в проверке и подтверждении, но они и являются возможным поводом к пересмотру возраста девонских свит Среднего Тимана. Если же рассматривать их как возраст кристаллизации базальтов, то мы получаем время, когда на Тимане активно действовал мантийный плюм.

4. Единичные цирконы с более древними возрастными — 1063 ± 23 млн лет в пробе 243, 580 ± 12 и 530 ± 12 млн лет в обр. 230 — могут свидетельствовать о наличии в песчаных туфах устьчиркинской свиты помимо пирокластической примеси обломочного материала из других источников. Такими источниками могли быть верхнерифейские обломочные породы, сформировавшиеся на пассивной окраине Балтики, и магматические образования тиманид.



Рис. 2. Цирконовые датировки туфогенных прослоев на хроностратиграфической шкале [2]

Fig. 2. Zircon dating of tufogenic interlayers on the chronostratigraphic scale [2]

В целом, представленные в статье новые данные представляют большой интерес и свидетельствуют о перспективности изотопно-геохронологических исследований вулканогенных прослоев в девонских осадочных породах Тимана. Разногласия в интерпретации полученных возрастов, возможно, исчезнут после проведения работ такого рода.

Литература

1. Пучков В. Н. Плюмы в истории Урала // Бюллетень МОИП. Отдел геологический. 2013. V. 88. № 4. С. 64—73.
2. Cohen K. M., Finney S. C., Gibbard P. L. & Fan, J.-X. The ICS International Chronostratigraphic Chart. // Episodes. Vol. 36 (2013; updated). P. 199—204. URL: <http://www.stratigraphy.org/ICSchart/ChronostratChart2018-08.pdf>.

References

1. Puchkov V. N. *Plumes in the history of the Urals*. Bulletin' MOIP. Geological Department. 2013, V. 88, No. 4, pp. 64—73.
2. Cohen, K. M., Finney, S. C., Gibbard, P. L. & Fan, J.-X. The ICS International Chronostratigraphic Chart. Episodes. V. 36, 2013; updated, pp. 199—204. Available at: <http://www.stratigraphy.org/ICSchart/ChronostratChart2018-08.pdf>.



ИЗОТОПНАЯ ГЕОХРОНОЛОГИЯ – «ЦАРИЦА» ГЕОЛОГИЧЕСКИХ НАУК к 70-летию юбилею В. Л. Андрищева

ISOTOPE GEOCHRONOLY – «QUEEN» OF GEOLOGICAL SCIENCES celebrating V. L. Andreichev's 70th Jubilee

On July 6, 2019, Valentin Andreichev, Doctor of Geological and Mineralogical Sciences, a chief researcher, Head of Isotope Geochemistry Group, a well-known specialist in Russia and abroad in the field of isotope geochronology of the Timan-Northern Ural region, celebrated his 70th Jubilee.

Валентин Леонидович Андричев — известный специалист в области геохронологических исследований, пользующийся высоким авторитетом в России и за рубежом, доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник и руководитель группы изотопной геохимии.

Валентин Леонидович родился 6 июля 1949 года в д. Вороново Нагорьевского района Ярославской области. В 1967 году с отличием окончил среднюю школу в с. Еткуль Челябинской области. Затем учился в Ленинградском высшем военном зенитно-артиллерийском командном училище и в Челябинском политехническом институте, работал оператором на Челябинском трубном заводе.

В 1971 году судьба привела его в Сыктывкар, в Институт геологии Коми филиала АН СССР. Валентин Леонидович был принят на должность преподавателя в группу ядерной геохронологии, которой руководил директор института М. В. Фишман. В то время методы изотопной геохронологии находились на начальной стадии развития и внедрения, но их значение для реконструкции истории геологического развития Урала и Тимана было несомненным, как и перспективы дальнейшего использования в геологических исследованиях. Вначале Валентин Леонидович занимался аналитическими работами по определению возраста магматических пород калий-аргоновым методом. Окончив в 1977 году Свердловский горный институт, с 1980 года приступил к самостоятельным научным изотопно-геохронологическим исследованиям структурно-вещественных комплексов верхнедокембрийского фундамента Северного Тимана и п-ва Канин. Важнейшим промежуточным итогом этой научной работы стала защита кандидатской диссертации в 1989 году в диссертационном совете Института геологии и геохимии им. академика А. Н. Заварицкого (г. Свердловск).

С начала 90-х годов вектор научных интересов сменился с тиманского на уральский. Валентин Леонидович провел несколько полевых сезонов на различных объектах, принципиальных для геологии Полярного Урала и сопредельных территорий: эклиты Марункеу, гнейсо-габбронориты и плагиограниты Малыко, островодужные гранитоиды восточного склона, пермо-триасовые базальты Коротаихинской



впадины, гранитоиды фундамента Печорской синеклизы. Следующим важнейшим промежуточным этапом этой научной работы явилась защита докторской диссертации в 2010 году в том же диссертационном совете Института геологии и геохимии (г. Екатеринбург).

Под руководством Валентина Леонидовича и при его непосредственном участии в Институте геологии осуществлена постановка трех прецизионных изотопных методов, позволяющих проводить изотопно-геохронологические и изотопно-геохимические исследования на уровне, сопоставимом с мировым. Это рубидий-стронциевый метод изотопного датирования, датирование микропроб цирконов по отношению радиоогенных изотопов свинца методом термоионной эмиссии, метод стабильных изотопов водорода, углерода, кислорода, азота.

Постановка и совершенствование изотопно-геохронологических методов, интерпретация их результатов позволили Валентину Леонидовичу внести большой вклад в выявление и обоснование важнейших возрастных рубежей в эволюции эндогенной активности земной коры Тимано-Североуральского региона, стратификацию «немых» осадочно-метаморфических толщ докембрия, установление радиологической корреляции процессов магматизма, метаморфизма, седиментогенеза и рудообразования.

За время работы Валентин Леонидович являлся руководителем, соруководителем и ответственным исполнителем многочисленных научно-исследовательских тем, проектов по Программам фундамен-



тальных исследований ОНЗ и УрО РАН, международных проектов. По результатам исследований лично и в соавторстве им опубликовано более 220 научных работ. Его труды пользуются заслуженным вниманием и востребованы как российскими, так и зарубежными исследователями, о чем свидетельствует высокий индекс цитирования в базах РИНЦ и Web of Science. Результаты своей научной деятельности и богатый жизненный опыт В. Л. Андреичев успешно использовал в педагогической сфере, читая курс «Основы изотопной геохимии» студентам кафедры геологии Сыктывкарского госуниверситета.

За добросовестный труд и высокие достижения в научной деятельности В. Л. Андреичев награжден почетными грамотами Института геологии, Коми науч-

ного центра УрО РАН, Уральского отделения РАН, Президиума РАН, Министерства природных ресурсов и экологии РФ. Родная республика отметила его вклад в развитие геологической отрасли почетными грамотами Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды РК.

В дополнение к состоявшейся научной карьере, Валентин Леонидович — душевный человек, отменный семьянин, жизнелюб, наделенный завидным чувством юмора, и верный товарищ.

Дорогой Валентин Леонидович! Желаем Вам и Вашим близким крепкого здоровья, оптимизма, тепла семейного очага, дальнейших творческих успехов и новых свершений!

Редакция Вестника

Хроника

6 июля — 70-летний юбилей главного научного сотрудника группы изотопной геохимии Валентина Леонидовича Андреичева

С 15 по 19 июля в Институте с рабочим визитом побывали палеонтологи из Китая Qijian Li и Na Lin, представляющие Институт геологии и палеонтологии г. Нанкина

30 июля — 50 лет работы в Институте геологии главного научного сотрудника лаборатории литологии и геохимии осадочных формаций Анны Ивановны Антошкиной

Chronicle

July 6 — Valentin Leonidovich Andreichev celebrated his 70th Jubilee. He is a chief researcher at Isotope Geochemistry Group

July 15—19 — paleontologists from China Qijian Li and Na Lin, representing Nanjing Institute of Geology and Palaeontology, visited the Institute.

July 30 — A chief researcher of Laboratory of Lithology and Geochemistry of Sedimentary Formations Anna Ivanovna Antoshkina celebrated 50 years of her work at the Institute of Geology

Ответственный за выпуск:

Н. А. Матвеева

Редакторы издательства:

Г. Н. Каблис, К. В. Ордин (английский)

Компьютерная верстка:

Г. Н. Каблис, А. Ю. Перетягин

Свид. о рег. средства массовой информации ПИ № ФС77-75435 от 19.04.2019, выданное Роскомнадзором.

Отпечатано: 29.08.2019. Формат бумаги 60×84 1/8. Печать RISO. Усл. п. л. 6.5. Тираж 140. Заказ 1113.

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 Н. Ковальчук, Е. Кушмановой, Ю. Голубевой, Ю. Глухова.