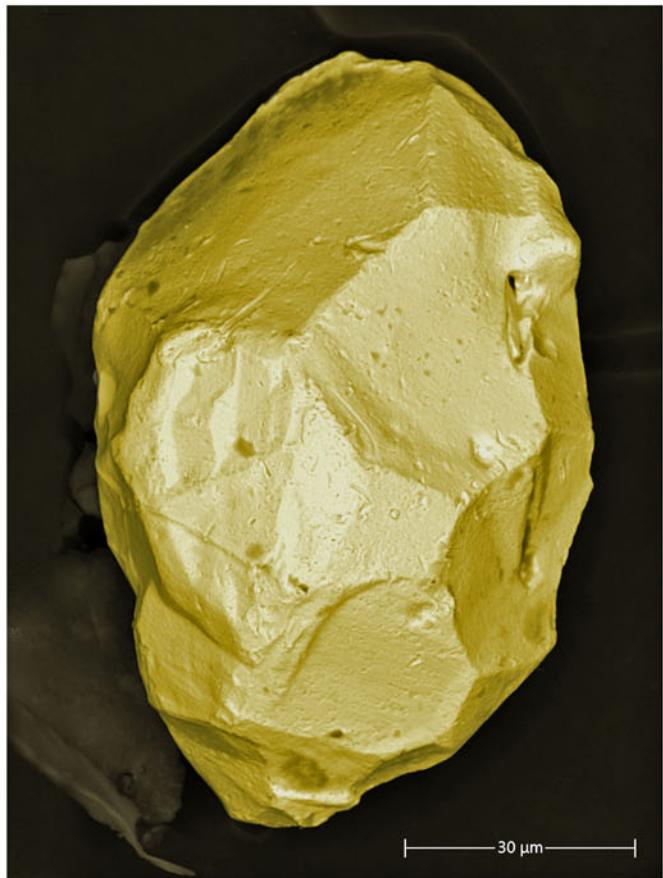


Вестник геонаук

ISSN 2712-7761

№ 6 (342), июнь 2023





Vestnik of Geosciences

Вестник геонаук

Июнь
June
2023,
№ 6 (342)

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

Главный редактор *А. М. Асхабов*

Зам. главного редактора *И. Н. Бурцев*

Зам. главного редактора *О. Б. Котова*

Ответственный секретарь *И. В. Козырева*

Редакционный совет

Л. Н. Андреичева, Сыктывкар, Россия

А. И. Антошина, Сыктывкар, Россия

Т. М. Безносова, Сыктывкар, Россия

М. А. Богдасаров, Брест, Беларусь

М. А. Т. М. Броекман, Тронхейм, Норвегия

Д. А. Бушнев, Сыктывкар, Россия

Ю. Л. Войтековский, Апатиты, Россия

А. Д. Гвишиани, Москва, Россия

В. А. Жемчугова, Москва, Россия

А. В. Журавлев, Сыктывкар, Россия

В. А. Каширцев, Новосибирск, Россия

М. Комак, Любляна, Словения

С. В. Кривовичев, Санкт-Петербург, Россия

С. К. Кузнецов, Сыктывкар, Россия

М. Мартинс, Ору-Прету, Бразилия

Т. П. Майорова, Сыктывкар, Россия

П. Мянник, Таллин, Эстония

А. И. Николаев, Апатиты, Россия

Б. М. Осовецкий, Пермь, Россия

Ю. Ф. Патраков, Кемерово, Россия

И. В. Пеков, Москва, Россия

Д. В. Пономарев, Сыктывкар, Россия

В. Н. Пучков, Екатеринбург, Россия

Д. Ю. Пущаровский, Москва, Россия

А. М. Пыстин, Сыктывкар, Россия

Ш. Сан, Мяньян, Китай

К. М. Соджа, Гамильтон, Нью-Йорк, США

О. В. Удоратина, Сыктывкар, Россия

М. А. Федонкин, Москва, Россия

А. Г. Шеломенцев, Екатеринбург, Россия

Технический редактор *Г. Н. Каблис*

Заведующий редакцией *Т. А. Неку чаева*

Chief Editor *A. M. Askhabov*

Deputy Chief Editor *I. N. Burtsev*

Deputy Chief Editor *O. B. Kotova*

Executive Secretary *I. V. Kozyreva*

Editorial Board

L. N. Andreicheva, Syktyvkar, Russia

A. I. Antoshkina, Syktyvkar, Russia

T. M. Beznosova, Syktyvkar, Russia

M. A. Bogdasarov, Brest, Belarus

M. A. T. M. Broeckmans, Trondheim, Norway

D. A. Bushnev, Syktyvkar, Russia

Yu. L. Voytekovsky, Apatity, Russia

A. D. Gvishiani, Moscow, Russia

V. A. Zhemchugova, Moscow, Russia

A. V. Zhuravlev, Syktyvkar, Russia

V. A. Kashirtcev, Novosibirsk, Russia

M. Komac, Ljubljana, Slovenia

S. V. Krivovichev, St. Petersburg, Russia

S. K. Kuznetsov, Syktyvkar, Russia

M. Martins, Ouro Preto, Brazil

T. P. Mayorova, Syktyvkar, Russia

P. Männik, Tallinn, Estonia

A. I. Nikolaev, Apatity, Russia

B. V. Osovetsky, Perm, Russia

Yu. F. Patrakov, Kemerovo, Russia

I. V. Pekov, Moscow, Russia

D. V. Ponomarev, Syktyvkar, Russia

V. N. Puchkov, Yekaterinburg, Russia

D. Yu. Pushcharovsky, Moscow, Russia

A. M. Pystин, Syktyvkar, Russia

Sh. Sun, Mianyak, China

C. M. Soja, Hamilton, NY, USA

O. V. Udaratina, Syktyvkar, Russia

M. A. Fedonkin, Moscow, Russia

A. G. Shelomentsev, Yekaterinburg, Russia

Technical Editor *G. N. Kablis*

Managing Editor *T. A. Nekuchaeva*

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

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

Предыдущее название:

Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН

Пятилетний импакт-фактор
РИНЦ журнала (2021) – 0.407



SCIENTIFIC JOURNAL

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

Former title:

Vestnik of Institute of Geology of Komi SC UB RAS

Five-year RSCI
impact factor (2021) – 0.407

geo.komisc.ru/vestnik

Содержание**Content****Научные статьи****Scientific articles**

Высокобарический метаморфизм в харбейском метаморфическом комплексе (Полярный Урал) <i>Н. С. Уляшева</i>	3	High-pressure metamorphism in the Kharbey metamorphic complex (Polar Urals) <i>N. S. Ulyasheva</i>	3
Титанониобаты и ториевые минералы в карбонатизированных флюидоэксплозивных дайках Среднего Тимана <i>И. И. Голубева, О. В. Грекова, В. Н. Филиппов, А. С. Шуйский, И. Н. Бурцев</i>	11	Titanoniobates and thorium minerals in carbonatized fluid-explosive dikes of the Middle Timan <i>I. I. Golubeva, O. V. Grakova, V. N. Filippov, A. S. Shuisky, I. N. Burtsev</i>	11
Минеральный состав руд месторождения Бесапантау <i>С. С. Сайтов, В. Д. Цой</i>	21	The mineral composition of the ores of the Besapantau deposit <i>S. S. Saitov, V. D. Tsoi</i>	21
Периодический закон Д. И. Менделеева, космогеохимическая система Ю. Г. Щербакова и перспективы развития минералого-geoхимических исследований <i>А. В. Кокин, В. И. Силаев, М. А. Кокин, А. Ф. Хазов</i>	29	D. I. Mendeleev's periodic law, Yu. G. Shcherbakov's cosmogegeochemical system and prospects for the development of mineralogical and geochemical investigations <i>A. V. Kokin, V. I. Silaev, M. A. Kokin, A. F. Khazov</i>	29
Подготовка тетраэтоксисилана для получения сферических частиц кремнезема. Часть 2. Примеси и их влияние на размеры формирующихся глобул <i>Д. В. Камашев</i>	37	Preparation of tetraethoxysilane for the production of monodisperse spherical silica particles. Part 1. Impurities and their influence on the size of the forming globules <i>D. V. Kamashev</i>	37
Из опыта преподавания. XII. Зарождение кристалла и принцип равного ближайшего окружения <i>Ю. Л. Войтековский</i>	48	From teaching experience. XII. The origin of the crystal and the principle of equal immediate environment <i>Yu. L. Voytekovsky</i>	48

Хроника, события, факты. История науки**Chronicle, events, facts. History of Science**

Среднеурский плезиозавр из Мезенской синеклизы. Экспедиция-2023.....	52	Middle Jurassic plesiosaur from the Mezen Syneclyse. Expedition-2023	52
Произведения живописи в стенах Института геологии...	53	Paintings within the walls of the Institute of Geology.....	53

Правила
оформления
статьей



Vestnik
article
Formatting



Арктический вектор геологических исследований Arctic vector of geological research

УДК: 551.253 (234.851)

DOI: 10.19110/geom.2023.6.1

Высокобарический метаморфизм в харбейском метаморфическом комплексе (Полярный Урал)

Н. С. Уляшева

ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
nataliaulyashewa@yandex.ru

На Полярном Урале глаукофансодержащие породы – индикаторы высокобарического метаморфизма – были установлены предшественниками в верхнериифейских отложениях няровейской серии, в северной части марункеуского эклогит-амфиболит-гнейсового комплекса и в подошве гипербазитовых массивов зоны Главного Уральского разлома (ГУР). Нами обнаружены высокобарические образования в западном эндоконтакте харбейского амфиболит-гнейсового комплекса, где они представлены гранат-глаукофановыми, гранат-глаукофан-барроазитовыми породами и гранат-барроазитовыми амфиболитами, сформировавшимися при прогрессивном зональном метаморфизме. В направлении от западной границы комплекса на восток наблюдается постепенное увеличение температуры от 400–480 °C (для гранат-глаукофановых пород) до 495–570 °C (для гранат-глаукофан-барроазитовых пород и гранат-барроазитовых амфиболитов) при давлении $P = 11–16$ кбар. Установлено, что высокобарический метаморфизм в пределах харбейского метаморфического комплекса имеет площадное распространение и маркирует, по-видимому, палеозойские субдукционно-коллизионные процессы формирования уралид.

Ключевые слова: гранат-глаукофановые породы, высокобарический метаморфизм, Полярный Урал, фенгит.

High-pressure metamorphism in the Kharbey metamorphic complex (Polar Urals)

N. S. Ulyasheva

IG FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar

Glauconite-bearing rocks – indicators of high-pressure metamorphism – were earlier found in the Polar Urals in the Neoproterozoic deposits of the Nyarovey series, in the northern part of the Marunkeu eclogite-amphibolite-gneiss complex, and in the foot of the ultramafic massifs of the Main Ural Fault (MUF) zone. We have discovered high-pressure rocks in the western endo-contact of the Kharbey amphibolite-gneiss complex, where they are represented by garnet-glaucophane, garnet-glaucophane-barroisite rocks and garnet-barroisite amphibolites formed during progressive zonal metamorphism. From the western boundary of the complex to the east, temperature gradually increases from 400–480 °C (for garnet-glaucophane rocks) to 495–570 °C (for garnet-glaucophane-barroisite rocks and garnet-barroisite amphibolites) at a pressure of 11–16 kbar. We determined that the high-pressure metamorphism had an areal distribution within the Kharbey metamorphic complex and, apparently, marked the Paleozoic subduction-collision processes of formation of Uralides.

Keywords: garnet-glaucophane rocks, high-pressure metamorphism, Polar Urals, phengite.

Введение

Эклогит-глаукофансланцевые и глаукофансланцевые комплексы являются маркерами высокобарического метаморфизма, проявляющегося в зонах субдукции или надвигов. На Урале они протягиваются в виде прерывистой цепочки вдоль Главного Уральского разлома (ГУР). На Полярном Урале глаукофансодержащие породы широко развиты в Харбейско-Марункеуском блоке Центрально-Уральского поднятия среди слабо

метаморфизованных верхнериифейских отложений няровейской серии (рис. 1, а), обрамляющей харбейский и марункеуский метаморфические комплексы, а также в зоне ГУР в подошве гипербазитовых массивов (Вализер, Ленных, 1988). Общепризнанным является представление о палеозойском возрасте проявления здесь глаукофанового метаморфизма (~400–347 млн лет) и его связь с участками повышенных тектонических напряжений, возникающих на орогеной и позд-

Для цитирования: Уляшева Н. С. Высокобарический метаморфизм в харбейском метаморфическом комплексе (Полярный Урал) // Вестник геонук. 2023. 6(342). С. 3–10. DOI: 10.19110/geom.2023.6.1

For citation: Ulyasheva N. S. High-pressure metamorphism in the Kharbey metamorphic complex (Polar Urals). *Vestnik of Geosciences*, 2023, 6(342), pp. 3–10, doi: 10.19110/geom.2023.6.1

неорогенной стадиях развития Уральской складчатой области (Бутин и др., 1976; Бутин и др., 1979; Государственная..., 2005; Пучков и др., 1983).

Наиболее широко глаукофансланцевый метаморфизм проявлен в районе Марункеуского блока (рис. 1, а), где выделено пять зон (Вализер, Ленных, 1988): рибекитовая (северная), эпидот-глаукофан-кросситовая, эпидот-кросситовая, гердизский эклогит-глаукофан-сланцевый комплекс, гранат-глаукофановая (эпидот-глаукофановая). Первые три приурочены к участкам развития пород няровейской серии, четвертая — к восточному обрамлению марункеуского комплекса, пятая — к гипербазитовому массиву Сыум-Кей. В районе Харбейского блока глаукофановые сланцы были выявлены в няровейской серии в 200–800 м от западной границы харбейского метаморфического комплекса (Бутин и др., 1979).

Нами обнаружены тела глаукофан- и барруазитсодержащих пород в западной части развития пород харбейского амфиболит-гнейсового комплекса, которые могут указывать на проявление в этом комплексе высокобарического метаморфизма (рис. 1, б).

Целью работы является установление особенностей высокобарного метаморфизма в западной зоне харбейского комплекса в результате петрографиче-

ских и минералогических исследований глаукофан- и барруазитсодержащих пород.

Методы исследования

Минеральный состав, структурные и текстурные особенности пород изучались в шлифах под поляризационным микроскопом Биоптик-400. Исследования химического состава и зональности минералов проводились на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 3 LMH с энергодисперсионной приставкой Instruments X-Max. Исследования проводились в ЦКП «Геонаука» Института геологии Коми НЦ УрО РАН (г. Сыктывкар). Для расчета Р-Т-условий формирования метаморфических парагенезисов применялось веб-приложение (Иванов, 2016).

Геологическая позиция харбейского метаморфического комплекса

Харбейский метаморфический комплекс занимает восточное положение в Харбейском блоке Центрально-Уральской тектонической зоны Полярного Урала (рис. 1, а). Согласно схеме (Стратиграфические схемы..., 1993), породы комплекса относятся к нижнепротеро-

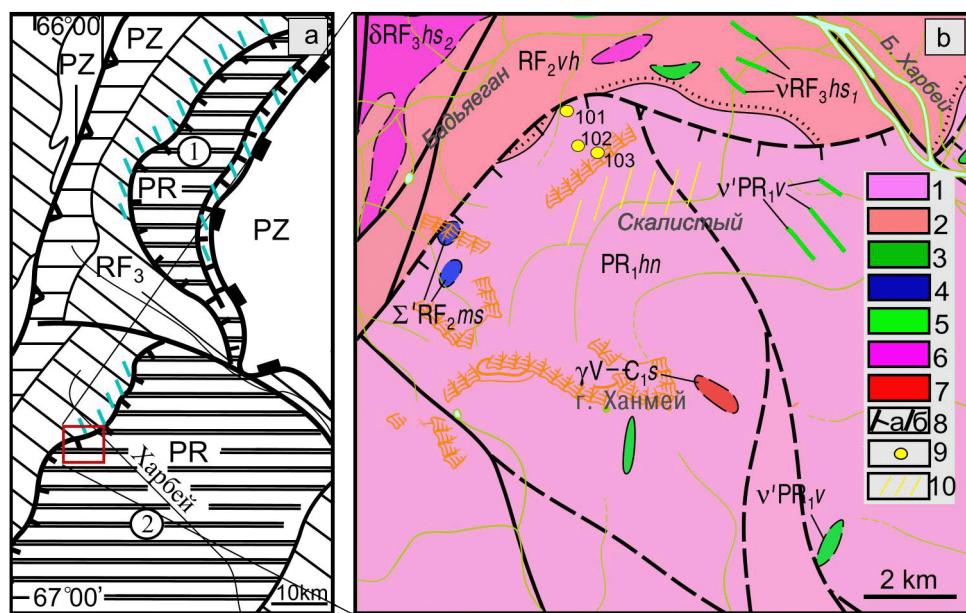


Рис. 1. Схема (а) распространения глаукофансланцевых пород (голубой цвет) в Харбейско-Марункеуской зоне (Харбейский блок — 1, Марункеуский блок — 2): (по Бутин и др., 1979; Вализер, Ленных, 1988), схематическая геологическая карта (б) западной зоны харбейского метаморфического комплекса с точками отбора высокобарических пород (по Государственная..., 2014).

Условные обозначения: 1 — харбейский метаморфический комплекс (PR₁?); 2 — отложения няровейской серии (PR₂); 3 — васькеуский метагаббро-долеритовый комплекс (PR₁?); 4 — минисейский комплекс измененных гипербазитов (PR₂); 5, 6 — харбей-собский габбро-гранодиоритовый комплекс (PR₂); 7 — сядатаяхинский гранитовый комплекс; 8 — разрывные нарушения: а — предполагаемые, б — достоверные; 9 — точки отбора глаукофансодержащих пород; 10 — участок отбора гранат-барразитовых амфиболитов

Fig. 1. Scheme (a) of distribution of glaucophane schist rocks (blue) in the Kharbey-Marunkeu zone (Kharbey block — 1; Marunkeu block — 2): (after Butin et al., 1979; Valizer and Lennykh, 1988), schematic geologic map (b) of western zone of the Kharbey metamorphic complex with sampling points for high-pressure rocks (after Gosudarstvennaya..., 2014).

Legend: 1 — Kharbey metamorphic complex (PR₁?); 2 — deposits of the Nyarovey Group (PR₂); 3 — Vaskeu metagabbro-dolerite complex (PR₁?); 4 — Minisey altered ultramafic complex (PR₂); 5, 6 — Kharbey-Sob gabbro-granodiorite complex (PR₂); 7 — Syadatayakha granite complex; 8 — faults: a — assumed, b — reliable, 9 — points of sampling of glaucophane-containing rocks; 10 — sampling area for garnet-barroisite amphibolites



зойскому структурному этажу — выступу фундамента платформы, на котором с угловым и стратиграфическим несогласием залегают верхнепротерозойские зеленосланцевые толщи няровейской серии с базальным горизонтом полимиктовых конгломератов. Стратифицированные образования представлены (снизу вверх) ханмейхойской (амфиболиты, гнейсы), лаптаяуганской (амфиболиты, гнейсы, кварциты) и париковасьшорской (амфиболиты, кристаллические сланцы, плагиогнейсы) свитами. Сторонники раннепротерозойского возраста протолита измененных образований считают, что породы претерпели полиметаморфизм в докембрийское время (Пыстин, Пыстин, 2002).

В последние годы появились новые данные (Коновалов и др., 2016; Уляшева и др., 2022), согласно которым ханмейхойская свита рассматривается в качестве рифей-вендского стратона, а средне- и высокотемпературные метаморфические изменения повышенных и умеренных давлений, в результате которых комплекс приобрел современный облик, происходили в девоне—карбоне. Установлено (Коновалов и др., 2016), что базальные отложения нижней части няровейской серии на самом деле представляют собой тектонический микстит с псевдогальками, а харбейский

комплекс является аллохтоном, надвинутым на зеленосланцевые толщи.

Петрографические и минералогические особенности пород

Петрографические исследования показали, что высокобарические породы в западной части харбейского метаморфического комплекса в зависимости от содержания граната и того или иного амфибола можно разделить на три типа: гранат-глаукофановые, гранат-глаукофан-барруазитовые и гранат-барруазитовые.

Выходы гранат-глаукофановых пород (обр. 101) обнаружены в 1,3 км выше устья третьего левого притока руч. Бадьююган вблизи с границей с няровейской серией (рис. 1, б).

Порода имеет серо-зеленую окраску, сланцеватую и плойчатую текстуры, мелкозернистую, порфиробластовую, пойкилобластовую, нематолепидогранобластовую структуры (рис. 2, а, б). Она состоит (в об. %) из кварца (20–30), альбита (30–35), слюды (5–10), глаукофана (5), граната (5–8), клиноцизита (3–5), хлорита (5–10), рутила (1), магнетита (ильменита) (1–2).

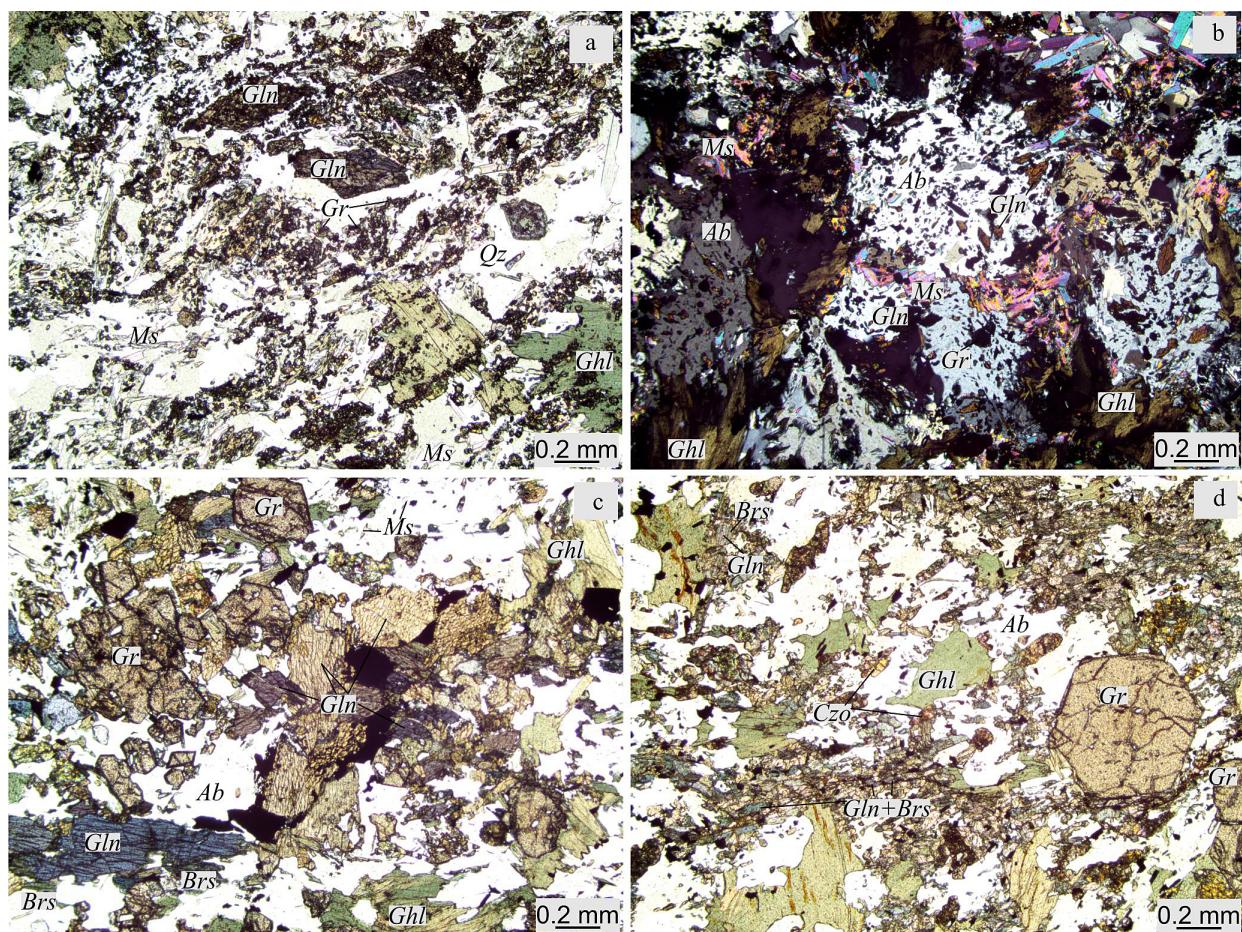


Рис. 2. Структурно-текстурные особенности гранат-глаукофановых (а, б) и гранат-глаукофан-барруазитовых (с, д) пород. а, с, д — без анализатора, б — с анализатором. Условные обозначения: Gln — глаукофан, Brs — барруазит, Chl — хлорит, Gr — гранат, Ms — мусковит, Ab — альбит, Qz — кварц, Czo — клиноцизит

Fig. 2. Structural and textural features of garnet-glaucophane (a, b) and garnet-glaucophane-barroisite (c, d) rocks. а, с, д — without analyzer, б — with analyzer. Symbols: Gln — glaucophane, Brs — barroisite, Chl — chlorite, Gr — garnet, Ms — muscovite, Ab — albite, Qz — quartz, Czo — clinozoisite

**Таблица 1.** Химический состав слюд из гранат-глаукофановых и гранат-глаукофан-барруазитовых пород**Table 1.** Chemical composition of micas from garnet-glaucophane and garnet-glaucophane-barroisite rocks

№ п/п	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂	48.40	46.80	49.00	48.16	48.09	48.55	48.83	46.10	48.00
TiO ₂	0.00	0.38	0.35	0.28	0.45	0.30	0.00	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	28.89	27.97	28.66	28.16	28.25	28.20	40.22	38.27	39.30
FeO	5.10	4.94	4.70	4.35	4.59	4.73	1.29	1.24	1.41
MgO	2.15	2.15	2.30	2.55	2.27	2.29	0.17	0.00	0.13
BaO	0.96	0.00	0.39	0.49	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na ₂ O	0.71	0.68	0.73	0.83	0.79	0.76	7.40	6.90	7.20
K ₂ O	10.16	10.15	10.01	10.01	10.01	10.17	0.85	0.80	0.89
Сумма/Total	96.37	93.07	96.14	94.83	94.45	95.00	98.76	93.31	96.93
Si	3.27	3.26	3.30	3.28	3.28	3.30	3.02	3.02	3.03
AL(IV)	0.73	0.74	0.70	0.72	0.72	0.70	0.98	0.98	0.97
Al(VI)	1.57	1.55	1.58	1.55	1.55	1.55	1.95	1.97	1.95
Ti	0.00	0.02	0.00	0.01	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00
Fe ²⁺	0.29	0.29	0.27	0.25	0.26	0.27	0.07	0.07	0.07
Mg	0.22	0.22	0.23	0.26	0.23	0.23	0.02	0.00	0.01
Na	0.09	0.09	0.10	0.11	0.11	0.10	0.89	0.88	0.88
K	0.88	0.90	0.86	0.87	0.87	0.88	0.07	0.07	0.07
Ba	0.03	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
P ¹ , кбар	15	14	13	12	12	13	-	-	-
P ² , кбар	16	11	14	14	14	14	-	-	-

Примечание: Слюды: из 1, 2 — гранат-глаукофан-барруазитовой породы, 3—9 — гранат-глаукофановой породы (1—6 — фенгит, 7—9 — парагонит). P¹ — по (Caddick, Thompson, 2008), P² — по (Камзолкин и др., 2015).

Note: Micas: from 1, 2 — garnet-glaucophane-barroisite rocks, 3—9 — garnet-glaucophane rocks (1—6 — phengite, 7—9 — paragonite). P¹, after (Caddick and Thompson, 2008), P², after (Kamzolkin et al., 2015).

В породе развиваются порфиробласти альбита удлиненной, линзовидной и изометричной формы размером 0.2—0.8 мм с многочисленными микровключениями граната, глаукофана, клиноцизита, мусковита и кварца, трассирующими сланцеватость. Между зернами альбита, обволакивая их, располагаются более крупные чешуйки бесцветной слюды размером до 1 мм. Согласно классификации (Tishendorf et al., 2007), слюда относится к мусковит-селадонитовому ряду (табл. 1). Повышенное содержание кремнезема (Si — 3.28—3.3 ф.е.) и вхождение в состав минерала Fe (0.25—0.27 ф.е.) и Mg (0.23—0.26 ф.е.) дают основание считать слюду фенгитом (Tishendorf et al., 1997). С фенгитом и хлоритом образует срастания бесцветный чешуйчатый парагонит. Химический состав парагонита приведен в таблице. Глаукофан (рис. 3, а) и клиноцизит равномерно распределены по породе. Глаукофан размером 0.05—0.5 мм имеет призматические формы с ромбовидным сечением, плеохроирует от желтого до фиолетового. Содержание глаукофанового компонента в минерале варьируется от 52 до 67 %, железистость (f) составляет 34—35 %. Гранат представлен мелкими идиоморфными зернами размером 0.01—0.1 мм. По краям минерал иногда разъедается кварцем и альбитом. Гранаты имеют сложную зональность (рис. 4, а, с). Центральные его части по составу отвечают пироп-альмандин-спессартину (Prp_{2—5}Alm_{31—37}Sps_{38—45}Ca-комп_{20—23}), краевые зоны — пироп-спессартин-альмандину (Prp_{5—6}Sps_{11—18}Alm_{54—62}Ca-комп_{21—24}). Кварц размером 0.1—0.4 мм представлен угловатыми зернами, часто образует скопления в ассоциации с мусковитом. Хлорит (до 1 мм) встречается в виде скоплений крупных бледно-зеленых чешуек и сноповидных выделений. Минерал по составу отвечает клинохлору и содержит включения клиноцизита, рутила и граната.

Рутил встречается в виде оваловидных изометричных темно-коричневых зерен, часто в ассоциации с титаномагнетитом. Ильменит присутствует в виде ламелей в титаномагнетите, образуя структуры распада.

Гранат-глаукофан-барруазитовые породы (обр. 102, 103) обнаружены в 200—300 м восточнее от гранат-глаукофановых образований вверх по склону горы. Они имеют массивную, полосчатую, иногда слабосланцеватую текстуру; мелкозернистую, порфиробластовую и лепидонематогранобластовую структуру (рис. 2, с, д). Порода состоит (в об.%) из граната (10—20), альбита (20—30), амфибала (глаукофан, барруазит) (15—25), хлорита (10—15), клиноцизита (5—10), слюды (3—4), кварца (0—15), карбоната (0—10). Аксессорные минералы представлены апатитом и цирконом (до 1 %), рудные — ильменитом, рутилом, магнетитом и титаномагнетитом (до 3 %).

Гранат в породе размещается в виде полос и удлиненных линзовидных выделений. Он образует скопления мелких зерен и порфиробласти размером до 0.8 мм. Центральные зоны граната (рис. 4, б, д) представлены пироп-спессартин-альмандином (Prp_{2—3}Alm_{35—63}Sps_{11—42}Ca-комп_{20—25}) с повышенным содержанием спессартинового минала, а в краевых зонах граната количество этого минала уменьшается (Prp_{4—6}Alm_{61—66}Sps_{7—11}Ca-комп_{20—25}). Включения представлены клиноцизитом и глаукофаном. Минерал замещается по трещинкам хлоритом, в измененных разновидностях пород разъедается кварцем. Глаукофан (рис. 3, а) образует длиннопризматические шестоватые кристаллы и ромбовидные сечения размером до 1 мм, плеохроирует от бледно-желтого до фиолетового. Содержание глаукофанового компонента в минерале варьирует от 55 до 61 %, железистость (f) составляет 40—46 %. Минерал по краям обрастает голубова-

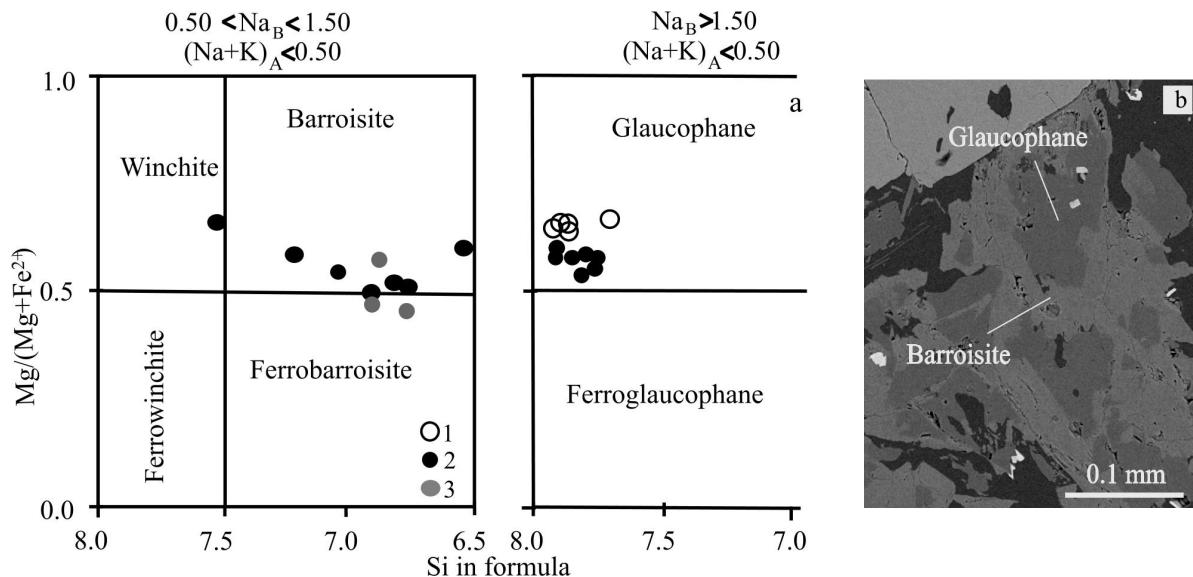


Рис. 3. Точки составов амфиболов на классификационной диаграмме (а) (Leake et al., 1997) и пример (изображение в режиме BSE) обрастания глаукофана барруазитом в гранат-глаукофан-барруазитовой породе (б).

Точки составов амфиболов из: 1 — гранат-глаукофановой породы, 2 — гранат-глаукофан-барруазитовой породы, 3 — гранат-барруазитового амфиболита

Fig. 3. Amphibole composition points on the classification diagram (a) (Leake et al., 1997) and an example (BSE image) of glaucophane barroisite fouling in garnet-glaucophane-barroisite rocks (b).

Composition points of amphiboles from: 1 — garnet-glaucophane rocks, 2 — garnet-glaucophane-barroisite rocks, 3 — garnet-barroisite amphibolite

то-зеленым амфиболом — барруазитом (рис. 3, б), который, в свою очередь, иногда замещается актинолитом. Слюдя представлена селадонит-мусковитовой разновидностью. Повышенные содержания кремнезема Si (3.12–3.27 ф.е.), Fe (0.23–0.29 ф.е.) и Mg (0.13–0.22 ф.е.) позволяют отнести ее к фенгиту (табл. 1). Порфироблесты размером до 0.5 мм образует также альбит изометричной и линзовидной формы. Минерал содержит включения глаукофана, рудных минералов и клиноцизита. Клиноцизит размерами до 0.3 мм имеет призматические зерна с грязно-желтой окраской и зональное строение. Центральные части зерен обогащены ванадием (до 0.29 мас. %). Хлорит образует чешуйки до 0.7 мм. Иногда наблюдаются сноповидные выделения этого минерала. По составу он отвечает шамозиту и клинохлору. Ильменит встречается в виде ламелей в титаномагнетите, образуя структуры распада. Минерал обрастает рутилом. Магнетит образует отдельные идиоморфные кристаллы. Повышенное количество этого минерала наблюдается в измененных карбонатизированных и окварцованных породах.

Гранат-барруазитовые амфиболиты распространены в бассейне ручья Скалистого, юго-восточнее от района выходов предыдущих типов пород. Они имеют сланцеватую текстуру, порфиробластовую и гранонематобластовую структуру и состоят (в об. %): из амфибала — барруазита (50–70), альбита (до 20), клиноцизита (до 10), кварца (до 1), граната (1–3), хлорита (до 5) и слюды (до 3). Аксессорные минералы представлены кальцитом, цирконом, флюоритом, апатитом и титанитом; рудные — магнетитом и пиритом.

Гранат образует порфироблесты размером до 1.5 мм с включениями клиноцизита и альбита. По составу

центральные ($\text{Prp}_{0-5}\text{Alm}_{43-58}\text{Sps}_{11-28}\text{Ca-комп}_{26-32}$) и краевые ($\text{Prp}_{3-6}\text{Alm}_{48-59}\text{Sps}_{8-18}\text{Ca-комп}_{27-31}$) зоны минерала отвечают пироп-спессартин-альмандину с повышенным содержанием спессартинового минала в центральной части. Голубовато-зеленый барруазит (рис. 3, а) представлен длиннопризматическими зернами, по краям замещается хлоритом и актинолитом. Слюдя развивается в виде бесцветных чешуек и представлена разновидностью селадонит-мусковитового ряда. В минерале наблюдается повышенное количество Si (3.28 ф.е.), Fe (0.21–0.27 ф.е.) и Mg (0.27–0.28 ф.е.), что характерно для фенгита. Альбит образует линзовидной и неправильной извилистой формы порфироблесты гелицитовой структуры с включениями клиноцизита и амфибала. Хлорит и мусковит встречаются в виде крупных чешуек, часто развиваются по-перек сланцеватости и ассоциируются с титанитом. Породы в различной степени изменены — окваркованы, мусковитизированы и эпидотизированы. К измененным участкам пород приурочены магнетит и пирит.

Обсуждение результатов

В породах западного эндоконтакта харбейского метаморфического комплекса наблюдается зональность с запада на восток: гранат-глаукофановые ассоциации сменяются гранат-глаукофан-барруазитовыми и далее гранат-барруазитовыми. Гранат из гранат-глаукофан-барруазитовых образований отличается от граната из гранат-глаукофановых пород пониженным содержанием спессартинового компонента и повышенным — пиропового и альмандинового как в центральных, так и краевых частях зерен (рис. 4, а, б). По гранат-амфиболовым геотермометрам (Perchuk, Lavrenteva, 1990;

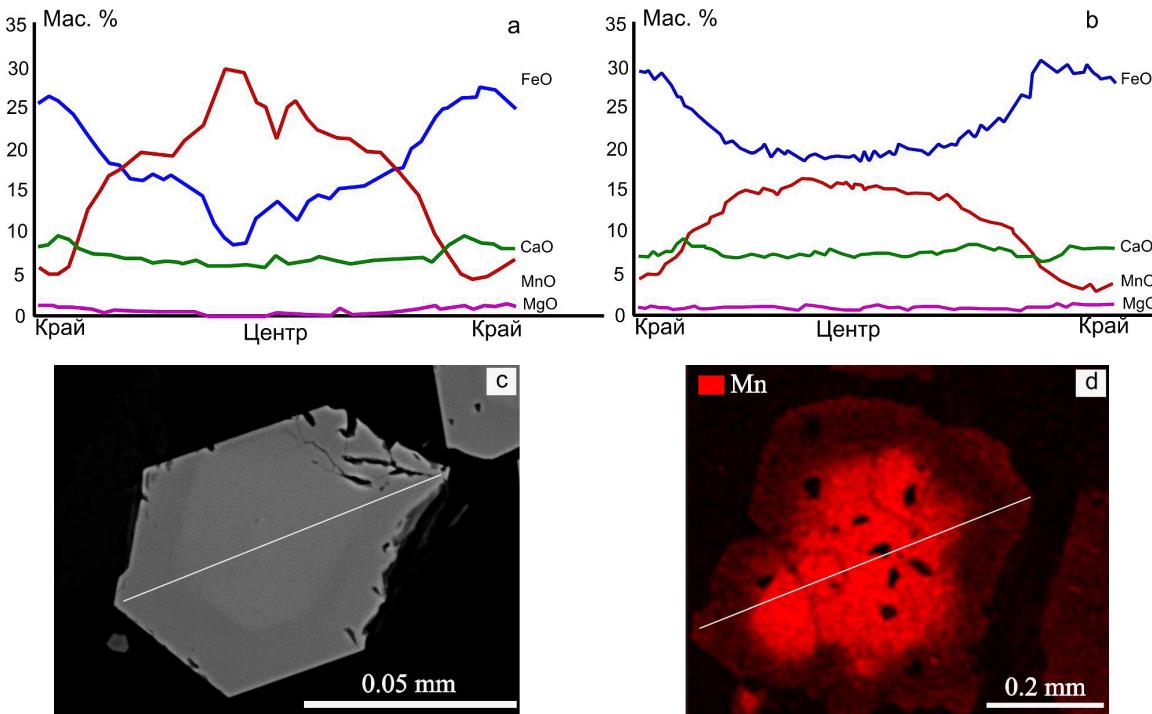


Рис. 4. Зональность в гранатах из гранат-глаукофановой (а, с) и гранат-глаукофан-барруазитовой (б, д) пород; с – изображение граната в режиме BSE, д – картирование граната по содержанию Mn (по DSE)

Fig. 4. Zonation in garnets from garnet-glaucophane (a, c) and garnet-glaucophane-barroisite (b, d) rocks; c – BSE image of garnet, d – mapping of garnet by Mn content (DSE)

Powell, 1985) значения температур, полученные по краевым зонам глаукофана и граната из гранат-глаукофановой породы, составляют 400–480 °C. Значения давления, рассчитанные по фенгитовым геобарометрам (Камзолкин и др., 2015; Caddick, Thompson, 2008) при фиксированной температуре 480 °C, ложатся в диапазон 12–14 кбар (см. таблицу). Согласно схеме фаций (Okamoto et al., 2000), полученные Р-Т-параметры соответствуют условиям фации голубых сланцев (рис. 5).

Переходными от гранат-глаукофановых пород к гранат-барруазитовым являются гранат-глаукофан-барруазитовые образования, по которым можно зафиксировать зональный характер метаморфизма и повышение Р-Т-параметров по прогрессивной зональности альмандинов и по обрастианию глаукофана барруазитом. Температура, рассчитанная по составам краевых зон барруазитов и прогрессивно зональных альмандиновых гранатов из гранат-глаукофан-барруазитовых и гранат-барруазитовых пород, составляет 495–570 °C, давление, согласно фенгитовым барометрам, равно 11–16 кбар (при T = 570 °C), что соответствует пограничной области между фациями эпидотовых амфиболитов и амфиболовых эклогитов (рис. 5). Прогрессивный метаморфизм, по-видимому, сменился на регрессивный, что выражается в некотором увеличении марганца и уменьшении железа и магния на краю зерен граната (рис. 4, а, б) и обрастиании барруазита актинолитом. Полученные результаты свидетельствуют о проявлении зонального прогрессивного низко-, среднетемпературного метаморфизма высоких давлений в западной части харбейского метаморфического комплекса, который в дальнейшем сменился на регрессивный. В пределах рассматриваемого комплекса метаморфизм повышенных давле-

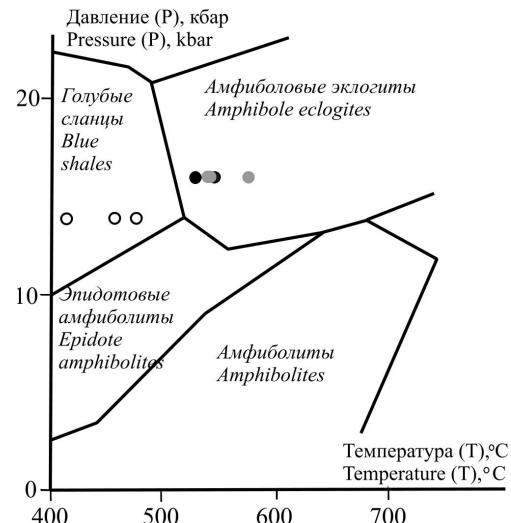


Рис. 5. Р-Т-условия формирования гранат-глаукофановых, гранат-глаукофан-барруазитовых пород и гранат-барруазитовых амфиболитов на схеме фаций (Okamoto et al., 2000). Использованы значения температур, рассчитанные по гранат-амфиболовому геотермометру (Powell, 1985). Учтены максимальные значения давления, полученные при помощи фенгитового геобарометра (Камзолкин и др., 2015). Условные обозначения см. на рис. 3

Fig. 5. P-T conditions for the formation of garnet-glaucophane, garnet-glaucophane-barroisite rocks and garnet-barroisite amphibolites in the facies scheme (Okamoto et al., 2000). The temperature values calculated using a garnet-amphibole geothermometer (Powell, 1985) were used. The maximum pressure values obtained using a phengite geobarometer (Kamzolkin et al., 2015) are taken into account. Legend in Fig. 3



ний был зафиксирован восточнее от зоны распространения гранат-баррузитовых амфиболитов (Коновалов и др., 2009; Уляшева и др., 2022). Изучение гранат-чермакитовых амфиболитов по р. М. Харбей показало, что они сформировались в девонское время при условиях: $T = 575-640^{\circ}\text{C}$, $P = 11-13$ кбар (Уляшева и др., 2022).

Таким образом, метаморфизм высоких и повышенных давлений в пределах харбейского метаморфического комплекса имеет площадное распространение и зональный характер: намечается общая тенденция увеличения температуры с запада на восток от западной границы комплекса. Судя по полученным данным, можно предположить, что формирование гранат-глаукофановых и гранат-баррузитовых образований харбейского метаморфического комплекса связано с процессами субдукции, при которых в девоне породы, находившиеся в составе края континента или микроконтинента, были погружены под Магнитогорскую островную дугу, как предложено в схеме (Liu et al., 2019) для высокобарических пород марункеуского эклогит-амфиболит-гнейсового комплекса.

Выводы

В пределах харбейского метаморфического комплекса установлены высокобарические образования, представленные гранат-глаукофановыми, гранат-глаукофан-баррузитовыми породами и гранат-баррузитовыми амфиболитами. Петрографические и минералогические исследования этих метаморфитов показали, что породообразующие минералы — амфибол и гранат — имеют зональное строение и свидетельствуют о прогрессивном метаморфизме. В направлении с запада на восток наблюдается смена одних высокобарических пород другими (гранат-глаукофановые породы — гранат-глаукофан-баррузитовые породы — гранат-баррузитовые амфиболиты — гранат-чермакитовые амфиболиты) и постепенное увеличение температуры формирования минералов от 400 до 640°C , что указывает на зональный характер метаморфизма. Проявление высокобарических изменений в харбейском метаморфическом комплексе связано, по-видимому, с субдукционно-коллизионными процессами формирования уралид.

Работа выполнена в рамках темы НИР государственного задания ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН «Глубинное строение, геодинамическая эволюция, взаимодействие геосфер, магматизм, метаморфизм и изотопная геохронология Тимано-Североуральского литосферного сегмента».

Литература

- Бутин В. В., Алексеев А. А., Гречкова А. П. К вопросу о времени проявления метаморфизма высоких давлений на Урале // Геология метаморфических комплексов Урала. В. (Труды Свердловского горного института. Вып. 127).
- Butin V. V., Alekseev A. A., Grevcova A. P. K voprosu o vremenii proyavlenija metamorfizma vysokih davlenij na Urale (Timing of high-pressure metamorphism in the Urals). Geol. Proceedings of the Sverdlovsk Mining Institute, 127, 1976, pp. 61–65.
- Бутин В. В., Панин Н. Н., Козлов П. С. Геологическая позиция глаукофанового метаморфизма пород сланцевого обрамления Харбейского антиклиниория // Геология метаморфических комплексов. Вып. IV. 1979. С. 92–98.
- Butin V. V., Panin N. N., Kozlov P. S. *Geologicheskaja pozicija glaukofanovogo metamorfizma porod slancevogo obramlenija Harbejskogo antiklinorija*. Geologija metamorficheskikh kompleksov (Geological position of glauco-phane metamorphism of rocks of the shale framing of the Kharbey anticlinorium. Geology of Metamorphic Complexes). Issue IV, pp. 92–98.
- Вализер П. М., Ленных В. И. Амфиболы голубых сланцев. М.: Наука, 1988. 203 с.
- Valizer P. M., Lennyh V. I. *Amfiboly golubyh slancev* (Amphiboles of blue shales). Moscow: Nauka, pp. 92–98.
- Государственная геологическая карта Российской Федерации, масштаб 1 : 1 000 000 третье поколение), Уральская серия, лист Q-41 (Воркута) // Объяснительная записка. СПб.: ВСЕГЕИ, 2005. 335 с.
- State Geological Map of the Russian Federation, scale 1 : 1,000,000 third generation), Ural series, sheet Q-41 (Vorkuta). Explanatory note. St. Petersburg: VSEGEI, 2005, 335 pp.
- Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1: 2000000. Издание второе. Серия Полярно-Уральская. Лист Q-42-VII, VIII. Объяснительная записка. СПб.: ВСЕГЕИ, 2014. 384 с.
- State geological map of the Russian Federation, scale 1: 2000000. Second edition. Series Polar-Ural. Sheet Q-42-VII, VIII. Explanatory letter. St. Petersburg: VSEGEI, 2014, 384 pp.
- Иванов С. Д. Интерактивный реестр геосенсоров на основе веб-приложения // Компьютерные исследования и моделирование. 2016. Т. 8. № 4. С. 621–632.
- Ivanov S. D. *Interaktivnyj reestr geosensorov na osnove veb-prilozhenija. Kompjuternye issledovaniya i modelirovanie*. (Interactive register of geosensors based on a web application. Computer Research and Modeling). 2016, V. 8, No. 4, 621–632 pp.
- Камзолкин В. А., Иванов С. Д., Конилов А. Н. Эмпирический фенгитовый геобарометр: обоснование, калибровка и применение // Записки РМО. 2015. № 5 С. 1–14.
- Kamzolkin V. A., Ivanov S. D., Konilov A. N. *Jempiricheskij fengitovyy geobarometr: obosnovanie, kalibrovka i primenie* (Empirical fengite geobarometer: substantiation, calibration and application). Proceedings of RMS, 2015, No. 5, pp. 1–14.
- Коновалов А. Л., Доливо-Добровольский Д. В., Мельгунов А. Н., Казак А. П. Дислокационный метаморфизм протерозойских комплексов Харбейско-Марункеуской структурно-формационной зоны (Полярный Урал) // Региональная геология и металлогения. ВСЕГЕИ. 2009. № 39. С. 33–45.
- Konovalov A. L., Dolivo-Dobrovolskij D. V., Mel'gunov A. N., Kazak A. P. *Dislokacionnyj metamorfizm proterozojskikh kompleksov Harbejsko-Marunkeuskoy strukturno-formacionnoj zony (Poljarnyj Ural)*. Regionalnaja geologija i metallogenija (Dislocation metamorphism of the Proterozoic complexes of the Harbejsko-Marunkeuskaya structural-formational zone (Polar Urals). Regional geology and metallogeny). VSEGEI, 2009, No. 39, 33–45 pp.
- Коновалов А. Л., Лохов К. И., Черкашин А. В., Вакуленко О. В. О тектонической границе между метаморфически-



- ми сланцевыми и кристаллическими образованиями позднего протерозоя Харбейского антиклиниория (Полярный Урал) // Региональная геология и металлогения. ВСЕГЕИ. 2016. № 68. С. 6–20.
- Konovalov A. L., Lohov K. I., Cherkashin A. V., Vakulenko O. V. *O tektonicheskoy granice mezhdu metamorficheskimi slancevymi i kristallicheskimi obrazovanijami pozdnego proterozoja Harbejskogo antiklinorija (Poljarnyj Ural). Regionalnaja geologija i metallogenija* (On the tectonic boundary between metamorphic shale and crystalline formations of the Late Proterozoic of the Kharbey anticlinorium (Polar Urals). Regional geology and metallogeny). VSEGEI, 2016, No. 68, pp. 6–20.
- Пучков В. Н., Карстен Л. А., Иванов К. С. Состав и тектоническое положение эклогит-глаукофановых комплексов Приполярного Урала // Докл. АН СССР. 1983. Т. 271, № 3. С. 676–680.
- Puchkov V. N., Karsten L. A., Ivanov K. S. *(Sostav i tektonicheskoe polozhenie eclogit-glaukofanovyh kompleksov Pripoljarnogo Urala)* Composition and tectonic position of eclogite-glaucophane complexes of the Subpolar Urals. Doklady Earth Sciences, 1983, V. 271. No. 3, pp. 676–680.
- Пыстин Ю. И., Пыстин А. М. Цирконовая летопись уральского докембрая. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. 168 с. Pystina Ju. I., Pystin A. M. *Cirkonovaja letopis ural'skogo dokembrija* (Zirconium Chronicle of the Ural Precambrian). Yekaterinburg: Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2002, 168 p.
- Стратиграфические схемы Урала (докембrij, палеозой). Екатеринбург: Уралгеолком, 1993. 152 с. *Stratigraficheskie shemy Urala (dokembrij, paleozoj)* (Stratigraphic schemes of the Urals (Precambrian, Paleozoic). Yekaterinburg: Uralgeolcom, 1993, 152 p.
- Уляшева Н. С., Серов П. А., Травин А. В. Sm/Nd- и $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -изотопно-геохронологические исследования амфиболитов ханмейхойской свиты харбейского метаморфического комплекса (Полярный Урал) // Доклады Академии наук. Науки о земле. 2022. Т. 506. № 2. С. 194–201. DOI: 10.31857/S2686739722601016 *40Ar/39Ar-izotopno-geokhronologicheskiye issledovaniya amfibolitov khanmeykhoyskoy svity kharbeyskogo metamorficheskogo kompleksa (Polyarnyy Ural)* (Sm-Nd and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ isotope-geochronological investigations of amphibolites of the Khanmeykhoy Formation of the Kharbey metamorphic complex (Polar Urals)). Doklady Earth Sciences, 2022, V. 506, Part 2, pp. 761–767. DOI: 10.1134/S1028334X22600517
- Caddick M. J., Thompson A. B. Quantifying the tectono-metamorphic evolution of pelitic rocks from a wide range of tectonic settings: mineral compositions in equilibrium. Contrib. Miner. Petrol. 2008. V. 156. P. 177–195.
- Leake B. E., Woolley A. R., Arps C. E. S., Birch W. D., Gilbert M. C., Grice J. D., Hawthorne F. C., Kato A., Kisch H. J., Krivovichev V. G., Linthout K., Laird J., Mandarino J. A., Maresch W. V., Nickel E. H., Rock N. M. S., Schumacher J. C., Smith D. C., Stephenson N. C. N., Ungarotti L., Whittaker E. J. W. and Guo Y. Nomenclature of amphiboles: Report of the subcommittee on amphiboles of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. Canadian Mineralogist, 1997. V. 35. P. 219–246.
- Liu Y. Y., Perchuk A. L., Ariskin A. A. High Pressure Metamorphism in the Peridotitic Cumulate of the Marun-Keu Complex, Polar Urals // Petrology, 2019. V. 27 (2). P. 124–145. DOI:10.1134/s0869591119020061
- Okamoto K., Liou J. G., Ogasawara Y. Petrology of the diamond-grade eclogite in the Kokchetav Massif, northern Kazakhstan. Island Arc. 2000. № 9. P. 379–399.
- Perchuk L. L., Lavrenteva I. V. Some equilibria involving garnet, orthopyroxene and amphibole as geothermometers and geobarometers for metamorphic rocks. Experiment-89, Informative volume, Moscow: Nauka, 1990. P. 44–45.
- Powell R. Regression diagnostics and robust regression in geothermometer/geobarometer calibration: the garnet-clinopyroxene geothermometer revised // J. Metamorph. Geol. 1985. Vol. 3, N 3. P. 231–243.
- Tischendorf G., Gottesmann B., Forster H. J., Trumbull R. B. On Li-bearing micas: estimating Li from electron microprobe analysis and an improved diagram for graphical representation // Mineralogical Magazine. 1997. V. 61. P. 809–834.
- Tischendorf G., Förster H.-J., Gottesmann B. & Rieder M. True and brittle micas: composition and solid-solution series. Mineral. Mag. 2007. V. 71. P. 285–320.

Received / Поступила в редакцию 30.05.2023



Титанониобаты и ториевые минералы в карбонатизированных флюидоэксплозивных дайках Среднего Тимана

И. И. Голубева^{1,2}, О. В. Гракова¹, В. Н. Филиппов¹, А. С. Шуйский¹, И. Н. Бурцев¹

¹ Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

iigolybeva2@yandex.ru, ovgrakova@geo.komisc.ru, self88@yandex.ru, burtsev@geo.komisc.ru

² Сыктывкарский государственный университет, Сыктывкар

В дайковом комплексе флюидоэксплозивных пород Среднего Тимана изучена редкометалльная и ториевая минерализация, представленная уранпирохлором, ниобоэшинитом-(Се), эшинитом-(Се), торитом и торианитом. Источником тория и редкометально-редкоземельных элементов послужили карбонатно-щелочные растворы карбонатитов, парагенетически связанных со становлением дайковых пород.

Ключевые слова: флюидоэксплозивные дайки, редкометалльная и ториевая минерализация, Средний Тиман.

Titanoniobates and thorium minerals in carbonatized fluid-explosive dikes of the Middle Timan

I. I. Golubeva^{1,2}, O. V. Grakova¹, V. N. Filippov¹, A. S. Shuisky¹, I. N. Burtsev¹

¹ Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar,

² Syktyvkar State University, Syktyvkar

Rare-metal and thorium mineralization (uranium pyrochlore, niobaeschynite-(Ce), aeschynite-(Ce), thorite, and thorianite) was studied in the dike complex of fluid-explosive rocks of the Middle Timan. The source of thorium and rare-metal-rare-earth elements was carbonate-alkaline solutions of carbonatites, paragenetically associated with the formation of dike rocks.

Keywords: fluid-explosive dikes, rare-metal and thorium mineralization, Middle Timan

Введение

На Среднем Тимане в пределах Четласского Камня широко распространены карбонатизированные флюидоэксплозивные дайки, парагенетически связанные с карбонатитовым магматизмом (Голубева и др., 2019–2023). Карбонатитовое тело и дайковый комплекс приурочены к серии разрывов трещинного типа среди терригенно-карбонатных пород среднего и верхнего рифея (рис. 1, а). Геофизическими исследованиями и наземными горными работами были выявлены 50 полей с тысячами даек и штоков (рис. 1, б). Мощность даек варьирует от десятков сантиметров до десятков метров в раздувах, протяженность может достигать 3 км. Дайковые тела в большинстве случаев не имеют четких границ, сопровождаются большим количеством оперяющих мелких прожилков во вмещающих породах. Породы даек характеризуются конвергентными свойствами из-за обломочного облика мантийных ксенокристаллов (оливина, пироксена, хромшпинелида) и метасоматического генезиса вмещающего матрикса, сложенного пироксеном, флогопитом, кальцитом, амфиболом, альбитом, хлоритом (рис. 1, а). В связующей массе отмечаются также низкотемпературные процессы цеолитизации и аргиллизации. Породы имеют весьма пестрый состав, обусловленный неравномерным распределением обломочного материала, представленного не только минералами мантийного происхождения, но и обломками

пироксенитов (горнблендитов), также в разной степени фенитизированных вмещающих пород. Обломки пород с размерами 10 см и более имеют, как правило, округленные формы, а их количество может достигать 60 % (рис. 2, б, с). В этом случае дайковые эксплозивные ультрамафиты, насыщенные округленными обломками мантийных и вмещающих пород, приобретают облик кимберлитов. Сходство механизма становления дайковых пород Тимана с кимберлитовыми трубками заключается в многоэтапности их формирования, выраженной в наличии округлых обломков брекчевой структуры, заключенных, в свою очередь, в метасоматизированный кластит, а также в присутствии в них отторженцев вмещающей метаосадочной толщи с ненарушенными элементами залегания, подобных кимберлитовым «рифам» (Костюхин и др., 1987). Однако обнаруженная в дайковых породах редкоземельно-редкометалльная минерализация не позволяет относить их к карбонатизированным кимберлитам. Флогопитизация пород в виде кристаллизации крупных визуально видимых пойкилобласт флогопита придает породе облик лампрофиров. Интенсивная флогопитизация в верхних горизонтах даек приводит к преобразованию пород в своеобразные метасоматиты — слюдиты. В породах ранее были обнаружены редкоземельные карбонаты, фосфаты, сульфиды, сульфосоли и самородные элементы (Степанеко и др., 2015; Макеев и др., 2008; Голубева и др., 2018).

Для цитирования: Голубева И. И., Гракова О. В., Филиппов В. Н., Шуйский А. С., Бурцев И. Н. Титанониобаты и ториевые минералы в карбонатизированных флюидоэксплозивных дайках Среднего Тимана // Вестник геонаук. 2023. 6(342). С. 11–20. DOI: 10.19110/geom.2023.6.2

For citation: Golubeva I. I., Grakova O. V., Filippov V. N., Shuisky A. S., Burtsev I. N. Titanoniobates and thorium minerals in carbonatized fluid-explosive dikes of the Middle Timan. Vestnik of Geosciences, 2023, 6(342), pp. 11–20, doi: 10.19110/geom.2023.6.2

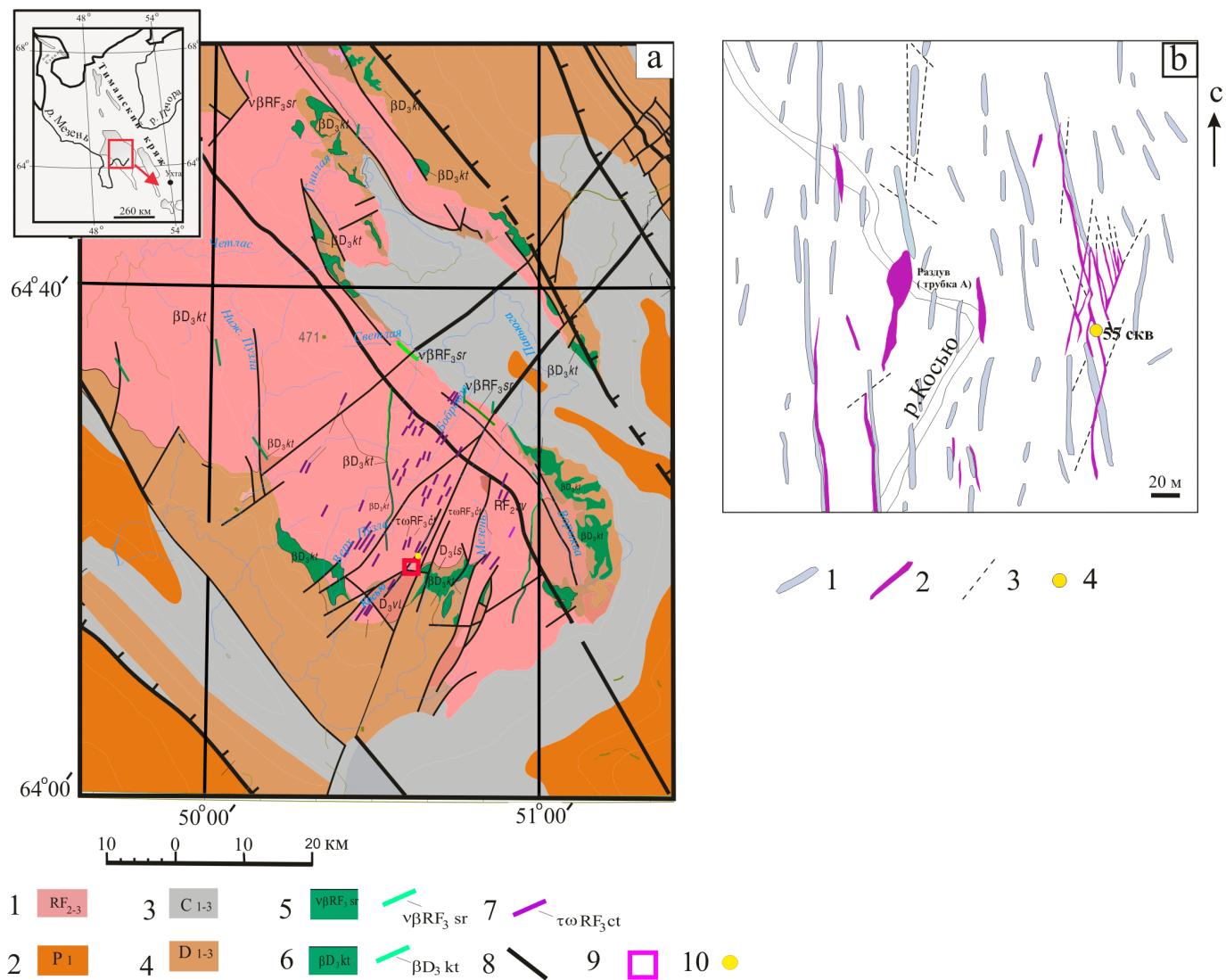


Рис. 1. Геологическая карта Среднего Тимана и схема распределения флюидо-эксплозивных даек на Четласском Камне. а — фрагмент Государственной геологической карты. Авторы В. М. Пачуковский, Х. Щ. Траат, Р. Я. Мищенко и др. 1993 г. Условные обозначения: 1 — алевролиты, аргиллиты, доломитизированные известняки; 2 — известняки, доломитизированные известняки; 3 — песчаники, алевролиты, аргиллиты; 4 — кварцито-песчаники, алевролиты, сланцы; 5 — метадолериты; 6 — базальты, долериты; 7 — пикриты (флюидо-эксплозивные дайки по интерпретации авторов статьи); 8 — разломы; 9 — карбонатитовое тело вне масштаба; 10 — участок расположения геологической схемы на рис. 1 б; б — схема распределения флюидо-эксплозивных даек (пикритов) на Четласском Камне (по данным И. П. Черной. 1983 г. Ухтинская ГРЭ) Условные обозначения: 1 — дайковые тела, выявленные дешифрованием магнитного поля; 2 — флюидо-эксплозивные дайки, заверенные горными работами и детальными геофизическими методами; 3 — тектонические нарушения, предполагаемые по геофизическим данным; 4 — скважина № 55

Fig. 1. Geological map of the Middle Timan and distribution scheme of fluid-explosive dikes at Chetlass Stone. a — fragment of the State geological map. Authors V. M. Pachukovsky, Kh. Shch. Traat, R. Ya. Mishchenko et al., 1985. Legend: 1 — siltstones, mudstones, dolomitic limestones; 2 — limestones, dolomitic limestones; 3 — sandstones, siltstones, mudstones; 4 — quartzite-sandstones, siltstones, shales; 5 — metadolerites; 6 - basalts, dolerites; 7 — fluid-explosive dikes; 8 — faults; 9 — carbonatite body out of scale; 10 — site of the location of the geological scheme in Fig. 1 b; b — Scheme of distribution of fluid-explosive dikes at Chetlass Stone (Middle Timan) (according to I. P. Chernaya. 1983. Ukhta Geological Exploration Expedition) Legend: 1 — dike bodies identified by deciphering the magnetic field; 2 — fluid-explosive dikes, certified by mining and detailed geophysical methods; 3 — tectonic dislocations, assumed from geophysical data; 4 — well No. 55

Порода отличается нестабильным химическим составом за счет метасоматических преобразований. Количество кремнезема составляет 39.0—41.1 мас. %. Установлены широкие вариации суммы щелочей — 2.27—7.75 мас. %, относительно низкие содержания MgO (11.4—18.6 мас. %) и TiO_2 (0.95—1.7 мас. %), но высокие показатели Al_2O_3 (7.35—12.5 мас. %) (Голубева и др., 2021). Ранее В. И. Степаненко, изучая петрохимические

особенности данных пород, пришел к выводу, что «диагностика и типизация этих пород на основе только химических анализов ... приводит к "петрохимическим заблуждениям"» (Степаненко, 2015, с. 12), с чем авторы статьи полностью согласны. Тем не менее И. Л. Недосековой (2011) породы дайкового комплекса Четласского Камня на основании содержания элементов-примесей были определены как айкилиты,

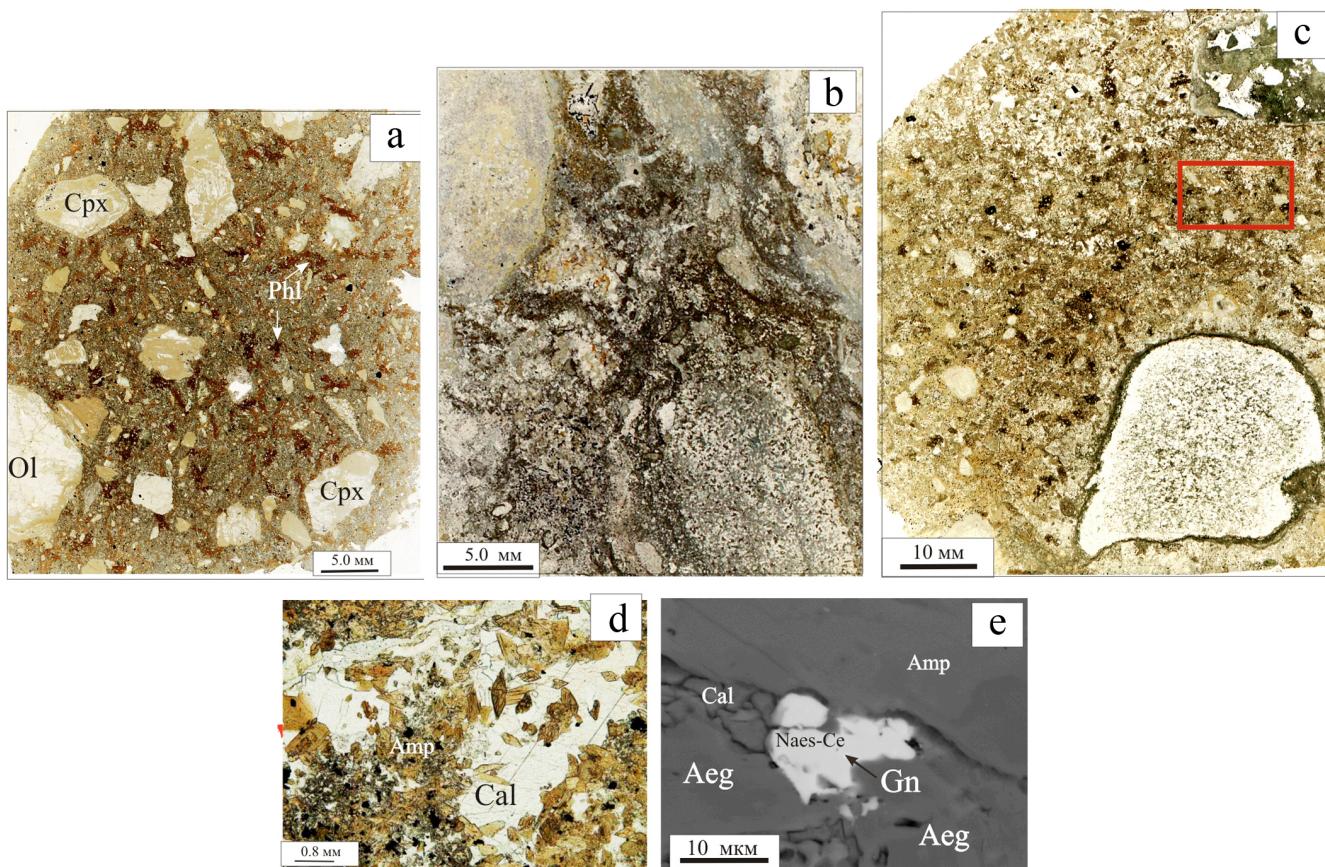


Рис. 2.Петрографические особенности флюидо-эксплозивных пород.

а — флюидо-эксплозивная порода. Санитарный петрографический шлиф; б — округлые обломки ксенолитов в флюидо-эксплозивной породе. Сканированный петрографический шлиф; в — округлый обломок фенитизированного кварцевого песчаника в флюидо-эксплозивной породе. Красным квадратом обозначено поле кальцит-амфиболового агрегата, представленного на рисунке 1 в в увеличенном виде; д — кальцит-амфиболовый агрегат с редкоземельно-редкometальной и ториевой минерализацией. Петрографический шлиф. Фотография без анализатора; е — ниобоэшнит (Naes-Ce) в кальцитовой жилке. СЭМ-снимок на JSM-6400 JEOL

Fig. 2. Petrographic features of fluid-explosive rocks.

а — fluid-explosive rock. Sanitized petrographic section; б — rounded fragments of xenoliths in fluid-explosive rock. Scanned petrographic section; в — rounded fragment of fenitized quartz sandstone in fluid-explosive rock. The red square indicates the field of the calcite-amphibole aggregate, shown in Fig. 1 в in an enlarged view; д — calcite-amphibole aggregate with rare-earth-rare-metal and thorium mineralization. Petrographic section. Photo without analyzer; е — nioboechenite (Naes-Ce) in calcite vein. SEM-images by JSM-6400 JEOL

представляющие собой мантийные магмы, богатые карбонатом. На государственных геологических картах дайковый комплекс на сегодняшний день обозначен как пикртовый. На основе изучения геологического материала производственных отчетов, петрографических шлифов, особенностей петрогохимии пород, породообразующих первичных мантийных и новообразованных минералов авторы статьи пришли к следующим представлениям об образовании данного комплекса: «...в предварительно метасоматически переработанную зону в виде дайковых тел внедрялся твердогазовый флюидизированный мантийный материал, который смешивался со взломанными фрагментами метасоматитов и рифейских метаосадочных пород» (Голубева и др., 2019, стр. 15). Ксеногенный мантийный материал в виде обломков минералов (пироксена, оливина, хромшпинелида) и пород (пироксенитов и горнблендитов) транспортировался флюидным потоком карбонатно-щелочного состава, дереватами карбонатитового расплава. Редкоземельно-

редкometалльная, сульфидная и другие типы минерализации в породах проявились за счет щелочно-карбонатных гидротермальных растворов, поступавших из оставшегося карбонатитового очага.

Процесс становления дайкового комплекса укладывается в период более ста миллионов лет, начавшийся с фенитизации вмещающей сланцевой рамы и заканчивающийся внедрением флюидоэксплозивных даек. Возраст метасоматического альбита в фенитизированных вмещающих сланцах составляет 845.1 ± 8 млн лет (Голубева и др., 2019). Время становления дайковых пород принимается по возрастным определениям метасоматического флогопита, имеющего при этом несколько генераций. Флогопит, по определениям В. Л. Андреичева (1983), имеет возраст 600 ± 15 млн лет, а по данным О. В. Удоратиной (2014) — 598.1 ± 6.2 млн лет. Полученные возрастные данные по метасоматическому флогопиту отражают, скорее всего, один из этапов становления пород, так как в них выявлены более поздние многочисленные метасоматические минераль-



ные фазы без установленных возрастных данных. Rb-Sr-изотопные определения по валовому составу породы показали возраст 820 ± 9 млн лет (Макеев и др., 2008). Продолжительность становления дайкового комплекса объясняется парагенетической связью с карбонатитовым магматизмом, развивающимся, как известно, в течение сотен миллионов лет (Терновой, 1977).

Методы и результаты исследования

Объектом исследования послужил керновый материал скважины № 55 глубиной 173 м, пробуренной в одной из пересекающихся между собой даек в виде штокверка с максимальной мощностью 5 м, расположенных в долине р. Косью на Среднем Тимане (рис. 1, б). Минералы изучались в полированных шлифах и аншлифах керна, извлеченного с глубин (в метрах): 11; 12; 14; 28; 32; 41. Исследования выполнялись на электронных микроскопах Tescan Vega 3 LMH с энергоди-

сперционной приставкой Oxford Instrument X-Max 50 mn2 и JSM-6400 JEOL (г. Сыктывкар, ИГ Коми НЦ УрО РАН, ЦКП «Геонаука»).

Титанониобиевая и ториевая минерализации

Титанониобиевая и ториевая минерализации в флюидоэксплозивных породах, связанные с карбонатно-щелочным метасоматозом, выявлены впервые. Ранее подобная минерализация на Среднем Тимане была известна в карбонатитах, парагенетически связанных с флюидоэксплозивными дайками, и метасоматитах, сопровождающих карбонатитовый магматизм (Степаненко и др., 2015; Макеев и др., 2008; Недосекова и др., 2011). Выявленные титанониобаты в дайковых породах представлены эшенитом-Се; ниобиоэшенитом-Се и уранпирохлором (табл. 1), а ториевая — торитом и торианитом (табл. 2, 3). Источником

Таблица 1. Химический состав титанониобатов (мас. %)

Table 1. Chemical composition of titaniummoniobates (wt. %)

Элемент Element	55-32-2		55-41a-9		55-41a		55-12-4		55-12-5		55-41a-8		55-41a-10		55-32-4		55-32-4		55-32-5		55-41a-7			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	12	13	14	15	12	13	14	15	
MgO	-	1.50	2.01	1.65	1.11	1.36	3.71	1.61	1.60	0.15	0.64	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Al ₂ O ₃	-	0.83	-	-	-	1.02	1.76	-	3.26	0.23	0.38	0.19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
SiO ₂	1.19	1.63	2.13	2.43	10.20	8.85	9.23	2.00	8.93	4.72	3.54	4.56	4.33	4.16	3.78	-	-	-	-	-	-	-	-	
K ₂ O	-	0.33	-	-	-	-	0.90	-	0.62	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
CaO	1.62	1.12	1.67	1.58	2.94	2.47	2.28	2.32	4.83	3.24	3.59	3.03	2.78	8.20	7.36	-	-	-	-	-	-	-	-	
TiO ₂	30.71	28.86	25.62	30.74	17.24	16.28	15.27	20.07	17.18	12.73	8.12	12.33	12.27	12.04	12.98	-	-	-	-	-	-	-	-	
MnO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.60	0.72	-	-	
Fe ₂ O ₃	-	-	1.26	0.56	2.47	2.74	3.59	-	2.63	2.12	2.67	2.17	2.37	3.89	3.99	-	-	-	-	-	-	-	-	
Y ₂ O ₃	-	-	-	-	1.69	0.48	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Nb ₂ O ₅	18.89	16.68	26.43	25.93	26.32	24.06	30.82	36.16	28.71	28.95	35.77	29.23	30.13	28.64	27.98	-	-	-	-	-	-	-	-	
LaO ₃	4.06	2.63	1.77	4.05	-	-	-	4.48	1.50	0.22	1.19	0.63	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Ce ₂ O ₃	18.89	17.78	12.47	17.94	4.07	3.79	2.58	17.87	5.39	2.74	4.87	2.88	2.86	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Pr ₂ O ₃	2.83	2.55	1.70	2.89	-	-	-	3.08	0.92	0.15	1.04	0.66	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Nd ₂ O ₃	10.61	9.78	11.61	13.10	1.93	2.07	-	8.60	6.07	1.14	2.18	1.77	0.87	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Sm ₂ O ₃	0.31	0.75	2.32	1.53	-	-	-	-	1.70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Gd ₂ O ₃	0.44	0.15	1.11	-	-	-	-	-	-	-	0.53	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
PbO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.74	-	-	-	-	-	-	-	
ThO ₂	0.38	0.58	0.56	0.29	22.34	20.19	21.57	-	0.95	4.22	6.16	4.62	5.57	0.59	1.22	-	-	-	-	-	-	-	-	
UO ₃	0.45	-	-	-	1.24	1.31	1.72	-	-	17.05	18.02	18.32	16.37	22.66	23.85	-	-	-	-	-	-	-	-	
WO ₃	3.10	1.85	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.00	-	-	-	
Сумма Total	93.48	87.02	90.66	102.69	91.55	84.62	93.43	96.19	84.82	77.66	78.17	81.13	77.55	82.78	84.18	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Примечание: 1–6 – эшинит-(Се), 7–9 – ниобоэшенинит – (Се), 10–15 – уранпирохлор

Note: 1–6 – aeschynite-(Ce), 7–9 – nioboaechynite – (Ce), 10–15 – uranium pyrochlore

Расчетные формулы на сумму катионов / Calculation formulas for the sum of cations (Ti+Nb+Si+Al+Fe+W=2):

1. $(Ce_{0.41}Nd_{0.23}Ca_{0.10}La_{0.09}Pr_{0.06}Sm_{0.01}Gd_{0.01}Th_{0.01}U_{0.01})_{\Sigma 0.92}(Ti_{1.37}Nb_{0.51}Si_{0.07}W_{0.05})_{\Sigma 2}O_{5.63}$
2. $(Ce_{0.40}Nd_{0.22}Mg_{0.14}Ca_{0.07}La_{0.06}Pr_{0.06}Sm_{0.02}K_{0.01}Th_{0.01})_{\Sigma 0.99}(Ti_{1.34}Nb_{0.47}Si_{0.10}Al_{0.06}W_{0.03})_{\Sigma 2}O_{5.61}$
3. $(Ce_{0.27}Nd_{0.24}Mg_{0.17}Ca_{0.10}Sm_{0.05}La_{0.04}Pr_{0.04}Gd_{0.02}Th_{0.01})_{\Sigma 0.94}(Ti_{1.12}Nb_{0.70}Si_{0.12}Fe_{0.06})_{\Sigma 2}[O_{5.59}(OH)_{0.06}]$
4. $(Ce_{0.35}Nd_{0.23}Mg_{0.15}Ca_{0.09}La_{0.08}Pr_{0.03}Sm_{0.03})_{\Sigma 0.98}(Ti_{1.23}Nb_{0.62}Si_{0.13}Fe_{0.02})_{\Sigma 2}[O_{5.67}(OH)_{0.02}]$
5. $(Th_{0.28}Ca_{0.17}Mg_{0.09}Ce_{0.08}Nd_{0.04}U_{0.01})_{\Sigma 0.72}(Ti_{0.70}Nb_{0.64}Si_{0.55}Fe_{0.10})_{\Sigma 2}[O_{5.38}(OH)_{0.10}]$
6. $(Th_{0.26}Ca_{0.15}Mg_{0.12}Ce_{0.08}Nd_{0.04}U_{0.02})_{\Sigma 0.68}(Ti_{0.70}Nb_{0.62}Si_{0.50}Fe_{0.12}Al_{0.07})_{\Sigma 2}[O_{5.25}(OH)_{0.12}]$
7. $(Mg_{0.28}Th_{0.25}Ca_{0.12}Al_{0.11}Ce_{0.05}K_{0.03}U_{0.02})_{\Sigma 0.75}(Nb_{0.71}Ti_{0.58}Si_{0.47}Fe_{0.14})_{\Sigma 2}[O_{5.29}(OH)_{0.11}]$
8. $(Ce_{0.39}Nd_{0.18}Ca_{0.15}Mg_{0.14}La_{0.10}Pr_{0.07})_{\Sigma 1.03}(Nb_{0.98}Ti_{0.90}Si_{0.12})_{\Sigma 2}O_{5.89}$
9. $(Ca_{0.25}Mg_{0.12}Nd_{0.11}Ce_{0.10}La_{0.03}Sm_{0.03}K_{0.02}Pr_{0.02}Gd_{0.01}Th_{0.01})_{\Sigma 0.69}(Nb_{0.64}Ti_{0.63}Si_{0.44}Al_{0.19}Fe_{0.10})_{\Sigma 2}[O_{5.02}(OH)_{0.08}]$
10. $(Ca_{0.24}U_{0.23}Ce_{0.07}Th_{0.08}Nd_{0.03}Mg_{0.02}La_{0.01})_{\Sigma 0.68}(Nb_{0.89}Ti_{0.65}Si_{0.32}Fe_{0.11}Al_{0.02})_{\Sigma 2}O_{5.66} \cdot n H_2O$
11. $(Ca_{0.27}Ce_{0.13}U_{0.12}Th_{0.10}Mg_{0.07}Nd_{0.06}La_{0.04}Pr_{0.03})_{\Sigma 0.81}(Nb_{1.14}Ti_{0.43}Si_{0.25}Fe_{0.14}Al_{0.03})_{\Sigma 2}O_{5.74} \cdot n H_2O$
12. $(U_{0.27}Ca_{0.22}Ce_{0.07}Th_{0.09}Nd_{0.04}La_{0.02}Pr_{0.02}Nb_{0.01})_{\Sigma 0.73}(Nb_{0.91}Ti_{0.64}Si_{0.38}Fe_{0.11}Al_{0.02})_{\Sigma 2}O_{5.80} \cdot n H_2O$
13. $(U_{0.24}Ca_{0.21}Ce_{0.07}Nd_{0.03}Th_{0.10})_{\Sigma 0.64}(Nb_{0.94}Ti_{0.64}Si_{0.30}Fe_{0.12})_{\Sigma 2}O_{5.64} \cdot n H_2O$
14. $(Ca_{0.59}U_{0.32}Mn_{0.03}Th_{0.01})_{\Sigma 0.96}(Nb_{0.87}Ti_{0.61}Si_{0.28}Fe_{0.20}W_{0.04})_{\Sigma 2}O_{5.98} \cdot n H_2O$
15. $(Ca_{0.53}U_{0.34}Mn_{0.04}Th_{0.02})_{\Sigma 0.93}(Nb_{0.85}Ti_{0.66}Si_{0.25}Fe_{0.20}W_{0.04})_{\Sigma 2}O_{5.98} \cdot n H_2O$



Таблица 2. Химический состав торианита (мас. %)
Table 2. Chemical composition of thorianite (wt. %)

№ образца Sample No		CaO	MgO	FeO	ThO ₂	UO ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Сумма Total
55-32-2	1	2.92	2.12	1.09	72.62	-	1.60	0.98	81.33
	2	3.33	1.11	1.23	73.72	-	1.78	0.88	82.05
	3	1.69	-	1.02	62.94	7.29	-	-	72.94
	4	-	-	0.83	73.69	2.81	1.52	-	78.85
55-41a-8	5	-	-	-	58.30	22.33	-	-	84.72
55-32	6	-	-	1.00	73.16	7.36	-	-	81.52
55-41-a-1	7	0.41	-	1.71	73.9	13.93	-	-	91.13

Примечание/Note: В составе 5 присутствует PbO 4.09 мас. %. / Composition 5 contains PbO 4.09 wt. %)

Формулы рассчитаны на (Formulas are calculated for) Th + Ca + Mg + Fe + Pr + Nd + U + Pb = 1:

- (Th_{0.67}Ca_{0.13}Mg_{0.13}Fe_{0.04}Pr_{0.02}Nd_{0.01})_{Σ1.00}O_{1.79};
- (Th_{0.70}Ca_{0.15}Mg_{0.07}Fe_{0.04}Pr_{0.03}Nd_{0.01})_{Σ1.00}O_{1.72};
- (Th_{0.77}Ca_{0.10}U_{0.08}Fe_{0.05})_{Σ1.00}O_{1.94};
- (Th_{0.90}Fe_{0.04}U_{0.03}Pr_{0.03})_{Σ1.00}O_{1.98};
- (Th_{0.70}U_{0.25}Pb_{0.06})_{Σ1.00}O_{2.19};
- (Th_{0.87}U_{0.08}Fe_{0.04})_{Σ1.00}O_{2.04};
- (Th_{0.78}U_{0.14}Fe_{0.07}Ca_{0.02})_{Σ1.00}O_{2.05};

Таблица 3. Химический состав торита (мас. %)

Table 3. Chemical composition of thorite (wt. %)

№ образца Sample No		Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	FeO	P ₂ O ₅	ThO ₂	UO ₃	Ce ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Сумма Total
55-28	1	-	17.30	0.78	-	1.26	-	48.78	2.28	1.19	1.31	4.58	77.48
	2	0.37	18.25	1.33	-	0.81	-	54.30	-	-	1.72	3.28	80.06
	3	0.28	18.01	0.76	-	0.85	-	50.98	3.98	1.87	-	2.69	79.42
	4	-	20.60	2.37	-	0.73	-	60.75	-	3.35	4.02	-	91.82
55-14	5	-	15.87	0.93	-	1.69	2.30	51.81	-	1.56	2.37	4.92	81.45
	6-1	-	23.32	4.40	-	0.68	-	53.56	-	1.95	2.52	-	86.43
	6-2	0.3	28.89	5.24	0.26	1.85	-	37.30	-	0.80	2.02	-	76.36
	6-3	-	34.76	6.34	-	10.78	-	28.91	-	-	-	-	80.79
	6-4	-	26.91	5.24	-	0.84	-	47.72	-	1.12	2.46	-	84.29
	7	-	16.03	1.27	-	1.47	-	51.72	-	1.42	1.70	5.11	79.67
	8	-	17.65	1.65	-	0.90	1.00	53.87	3.27	3.05	2.34	2.12	85.85
55-42	9	-	18.87	2.98	-	-	-	64.57	-	-	-	-	86.42
55-11	10	-	13.80	1.82	-	-	4.18	47.47	-	1.83	2.37	5.73	77.20
55-12	11	-	25.20	2.94	5.68	2.83	5.39	35.26	3.29	1.36	1.68	8.38	95.72
55-12-3	12	-	20.62	2.59	3.41	1.93	4.22	33.49	2.80	1.22	1.98	8.50	83.05
55-12-3	13	6.47	29.31	1.39	10.78	5.30	3.86	24.90	2.11	1.21	1.01	-	86.77
55-12-3	14	8.03	25.34	4.65	12.74	6.18	9.63	17.23	-	5.66	1.76	-	96.35

Примечание: В составе 7 присутствует Gd₂O₃ (0.95 мас. %); 11 – Sm₂O₃ (1.27 мас. %), Gd₂O₃ (1.13 мас. %); Dy₂O₃ (1.31 мас. %); 12 – Sm₂O₃ (0.98 мас. %), Dy₂O₃ (1.31 мас. %).

Note: Composition 7 contains Gd₂O₃ (0.95 wt. %); 11 – Sm₂O₃ (1.27 wt. %), Gd₂O₃ (1.13 wt. %); Dy₂O₃ (1.31 wt. %); 12 – Sm₂O₃ (0.98 wt. %), Dy₂O₃ (1.31 wt. %).

Формулы рассчитаны на (Formulas are calculated for) Si + Al + P = 1:

- (Th_{0.64}Y_{0.14}Fe_{0.06}Ca_{0.05}U_{0.03}Ce_{0.03}Nd_{0.03})_{Σ0.97}Si_{1.00}O_{3.76};
- (Th_{0.66}Ca_{0.08}Y_{0.09}Fe_{0.04}Nd_{0.03})_{Σ0.90}(Si_{0.98}Al_{0.02})_{Σ1.00}O_{3.61};
- (Th_{0.63}Y_{0.08}U_{0.05}Ca_{0.04}Fe_{0.04}Ce_{0.04})_{Σ0.88}(Si_{0.98}Al_{0.02})_{Σ1.00}O_{3.65};
- (Th_{0.67}Ca_{0.12}Nd_{0.07}Ce_{0.06}Fe_{0.03})_{Σ0.95}O_{3.69};
- (Th_{0.66}Y_{0.15}Fe_{0.08}Ca_{0.06}Nd_{0.05}Ce_{0.03})_{Σ1.02}(Si_{0.89}P_{0.11})_{Σ1.00}O_{3.85};
- (Th_{0.52}Ca_{0.20}Nd_{0.04}Ce_{0.03}Fe_{0.02})_{Σ0.82}Si_{1.00}O_{3.37};
- (Th_{0.30}Ca_{0.20}Fe_{0.06}Nd_{0.02}Ce_{0.01}Mg_{0.01})_{Σ0.60}(Si_{0.99}Al_{0.01})_{Σ1.00}O_{2.92};
- (Fe_{0.20}Th_{0.20}Ca_{0.20})_{Σ0.66}Si_{1.00}O_{2.89};
- (Th_{0.41}Ca_{0.22}Fe_{0.03}Nd_{0.03}Ce_{0.02})_{Σ0.74}(Si_{0.85}P_{0.15})_{Σ1.00}O_{3.12};
- (Th_{0.73}Y_{0.17}Ca_{0.08}Fe_{0.08}Nd_{0.04}Ce_{0.03}Gd_{0.02})_{Σ1.13}Si_{1.00}O_{4.02};
- (Th_{0.66}Ca_{0.10}Y_{0.06}Ce_{0.06}Nd_{0.05}U_{0.04}Fe_{0.04})_{Σ1.00}(Si_{0.95}P_{0.05})_{Σ1.00}O_{3.84};
- (Th_{0.78}Ca_{0.17})_{Σ0.95}Si_{1.00}O_{3.72};
- (Th_{0.62}Y_{0.18}Ca_{0.11}Nd_{0.05}Ce_{0.04})_{Σ1.00}(Si_{0.80}P_{0.20})_{Σ1.00}O_{3.85};
- (Th_{0.29}Mg_{0.27}Y_{0.15}Ca_{0.11}Fe_{0.08}U_{0.02}Ce_{0.02}Nd_{0.02}Sm_{0.01}Gd_{0.01}Dy_{0.01})_{Σ0.99}(Si_{0.85}P_{0.15})_{Σ1.00}O_{3.50};
- (Th_{0.31}Mg_{0.21}Y_{0.19}Ca_{0.11}Fe_{0.07}Nd_{0.03}U_{0.02}Ce_{0.02}Sm_{0.01}Dy_{0.01})_{Σ1.00}(Si_{0.85}P_{0.15})_{Σ1.00}O_{3.57};

карбонатно-щелочных флюидов с редкometально-редкоземельными и радиоактивными элементами послужил карбонатитовый расплав. Карбонатиты Среднего Тимана, образовавшиеся на завершающей стадии низкотемпературного гидротермально-метасоматического карбонатитообразования (Костюхин и др., 1987), имеют рудную специализацию церево-земельного типа, характерную для месторождений бастнезитовых карбонатитов (Недосекова и др., 2017). Нередко с редкоземельной рудной минерализацией в поздних гидротермально-метасоматических карбонатитах проявляется и ториевая.

Концентрация Nb и Ce во флюидоэксплозивной породе зависит от степени пропитывания карбонатно-щелочными флюидами. Например, количество Nb в пироксенитовом обломке-ксенолите, не подвергшемся видимым метасоматическим преобразованиям, составляет 12.8 г/т, тогда как максимальное содержание этого элемента в породе – 106.2 г/т, а минимальное – 69.8 г/т. Показатели количества Ce в породе колеблются в пределах 98.6–196 г/т. Наибольшим содержанием ниобия и церия соответствуют повышенные показатели Th – 45.61 г/т (минимальные – 10.63 г/т) и U – 11.3 г/т (минимальное 1.16 г/т). В пироксенитовом ксе-

нолите содержания данных элементов в десятки раз меньше и составляют: Th — 1.55 г/т и U — 0.26 г/т.

Титанониобаты развиваются в основном в кальцит-амфибол-эгириновых агрегатах, кристаллизовавшихся за счет замещения первичного матрикса флюидоэксплозивных брекчий на постмагматическом этапе становления даек (рис. 2, d). В метасоматическом кальците нередко обнаруживается SrO с максимальным количеством до 9.43 мас. %. Процессы карбонатизации с образованием кальцит-амфиболовых агрегатов с последующим замещением роговой обманки

эгирином в породе проявляется неравномерно. Кальцит-амфиболовые агрегаты с титанониобатами занимают в одном случае относительно крупные объемы породы (рис. 2, с, д), в другом кальцит образует тонкие жилки, диагностируемые только на электронном микроскопе (рис. 2, е). Титанониобаты встречаются в виде единичных зерен в серпентине, развивающемся по ксенокристаллу оливина (рис. 3, а), в участках развития хлорита (рис. 3, б), альбита (рис. 3, ф), флогопита (рис. 3, с, г), кальцита (рис. 3, д, е). Все минералы имеют маленькие размеры (максимально 50 мкм) и ксе-

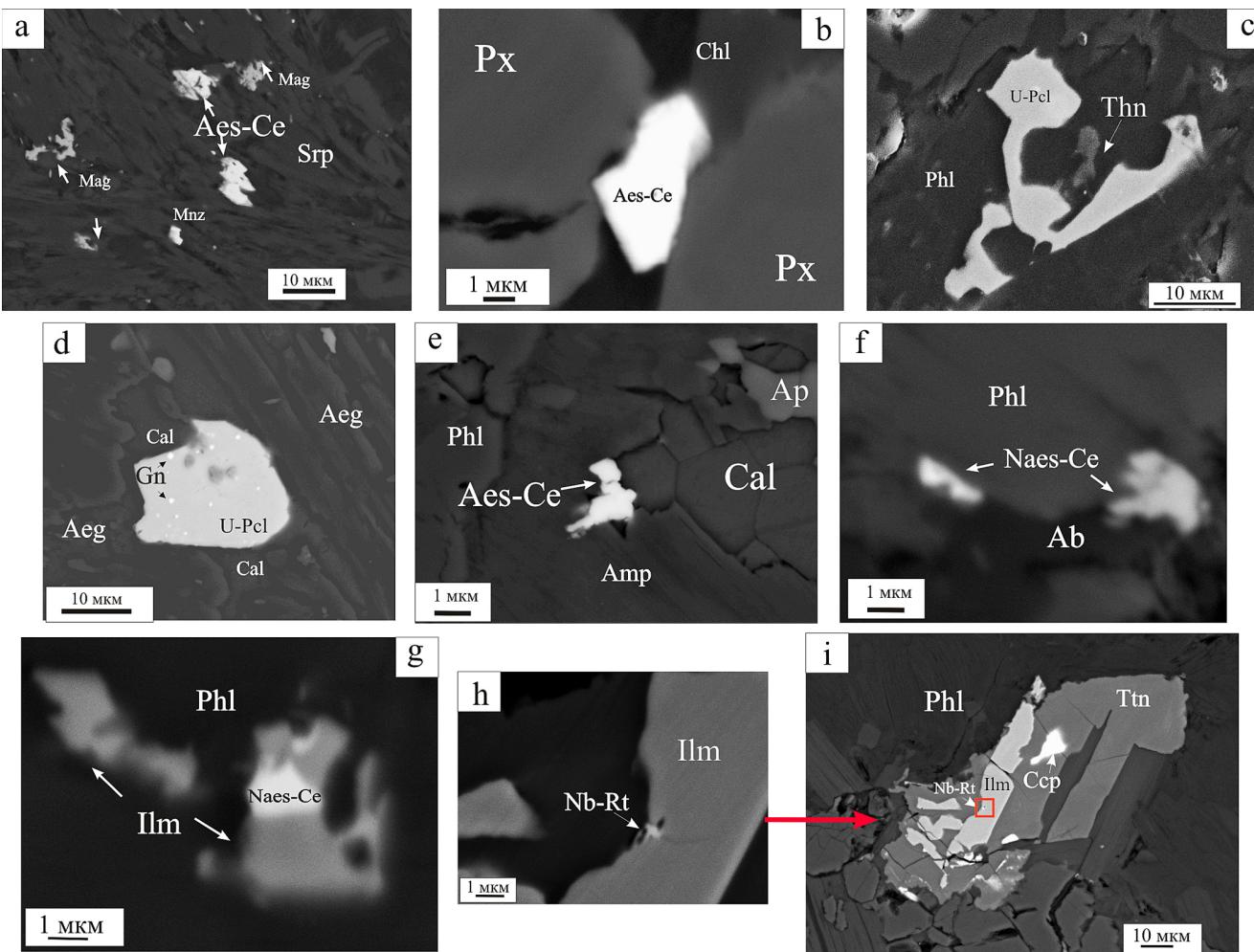


Рис. 3. Титано-ниобиевая минерализация.

а — включения эшинита (Aes-Ce) в серпентините, развивающемуся по оливину; б — зерно эшинита в (Aes-Ce) хлоритомагнитовом агрегате; в — ксеноморфное зерно уранпирохлора (U-Pcl) в флогопите; д — уранпирохлор (U-Pkl) с включениями молибденита (Gn); е — эшинит (Aes-Ce) в кальцит-амфиболовом агрегате; ф — включение ниобоэшинита (Naes-Ce) в флогопите. Зона альбитизации в флогопитовом агрегате; г — замещение ильменита (Ilm) с содержанием Nb = 1.36 масс. % ниобоэшинитом (Naes-Ce); х — ильменорутил (Nb-Rt) в ильмените (Ilm); и — ильменит с содержанием Nb = 0.65 масс. %. Красным квадратом обозначен участок развития ильменорутила (Nb-Rt) в ильмените обозначенный на рис. 3, х.

Все СЭМ — снимки сделаны на JSM-6400 JEOL

Fig. 3. Titanium-niobium mineralization.

а — inclusions of aeschinite (Aes-Ce) in serpentinite developing after olivine; б — aeschenite grain in (Aes-Ce) chlorite aggregate; в — xenomorphic grain of uranium pyrochlore (U-Pcl) in phlogopite; д — uranium pyrochlore (U-Pkl) with inclusions of molybdenite (Gn); е — eschenite (Aes-Ce) in calcite-amphibole aggregate; ф — inclusion of nioboechinite (Naes-Ce) in phlogopite. Albitionization zone in phlogopite aggregate; г — ilmenite (Ilm) with Nb content = 1.36 wt. % is replaced by niobeschenite (Naes-Ce); х — ilmenorutile (Nb-Rt) in ilmenite (Ilm); и — ilmenite with Nb content = 0.65 wt. %. The red square indicates the site of development of ilmenorutile (Nb-Rt) in ilmenite, indicated in Fig. 3, х.

All SEM images were taken with JSM-6400 JEOL



номорфные очертания (рис. 2, е; 3 а–с, е). Как правило, зерна титанониобатов имеют вытянутые формы с неровными зубчатыми, часто расщепленными краями, по удлинению ориентированные вдоль трещин спайности или границ зерен (рис. 3, а, б, е). Морфологические особенности минералов обусловлены их развитием в трещинах спайности породообразующих минералов или интерстициях межзернового пространства. Все титанониобаты характеризуются однородным составом. По химическому составу эшиниты различаются количеством Nb. В ниобоэшините его содержание колеблется в пределах 28.71–30.82 мас. %, в эшните — 16.68–26.43 мас. % (табл. 1). В минералах в качестве обычных примесей отмечаются (в мас. %): ThO_2 (до 22.34), UO_3 (до 1.72), реже встречаются WO_3 (до 3.1) и Y_2O_3 (до 1.69). Эшниты не имеют включений, в отличие от пирохлора, в котором диагностируются микровключения галенита в виде изометрических зерен с размерностью меньше одного микрометра (рис. 2, е; 3, д). Пирохлор характеризуется постоянными элементами-примесями (в мас. %): UO_3 (16.37–23.85); ThO_2 (0.59–16.6); Fe_2O_3 (2.12–3.99); TiO_2 (8.12–12.98) и цериевой группой редкоземельных элементов в сумме до 9.28 мас. % (табл. 1). Реже диагностируются MnO (до 0.72 мас. %) и WO_3 (до 2.3 мас. %).

Носителями ниобия являются не только титанониобаты, но и другие минералы. Например, в титаните обнаружена примесь Nb_2O_5 с количеством до 1.24 мас. %, а в ильмените его содержание составляет 0.65–2.16 мас. %. Ниобийсодержащий ильменит замещается в некоторых случаях в его центральных частях ниобоэшнитом (рис. 2, г) или ильменорутилом с составом (в мас. %): $\text{Nb}_2\text{O}_5 = 20.95$; $\text{TiO}_2 = 35.84$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 26.03$; $\text{MnO} = 4.58$ (рис. 3, г, и).

Минералы Th, представленные торитом и торианитом (табл. 2, 3), имеют большее распространение в породе, чем титанониобаты. Это связано с их кристаллизацией не только в матриксе, но и в фенитовых ксенолитах. Причем торит чаще встречается в ксенолитах, тогда как торианит — только в матриксе. Скорее всего, это связано с химическими характеристиками флюидов, меняющихся соответственно со становлением карбонатитового расплава. Торианит в виде мелких отдельных зерен (2–10 мкм) неправильной формы диагностируется в ассоциации с молибденитом, апатитом и монацитом в карбонатизированном флогопитовом агрегате (рис. 4, б) и метасоматических амфибол-кальцитовых участках (рис. 4, с–е). В виде вкрапленности он встречается в монаците, замещающем апатит (рис. 4, а). Развитие монацита по апатиту де-

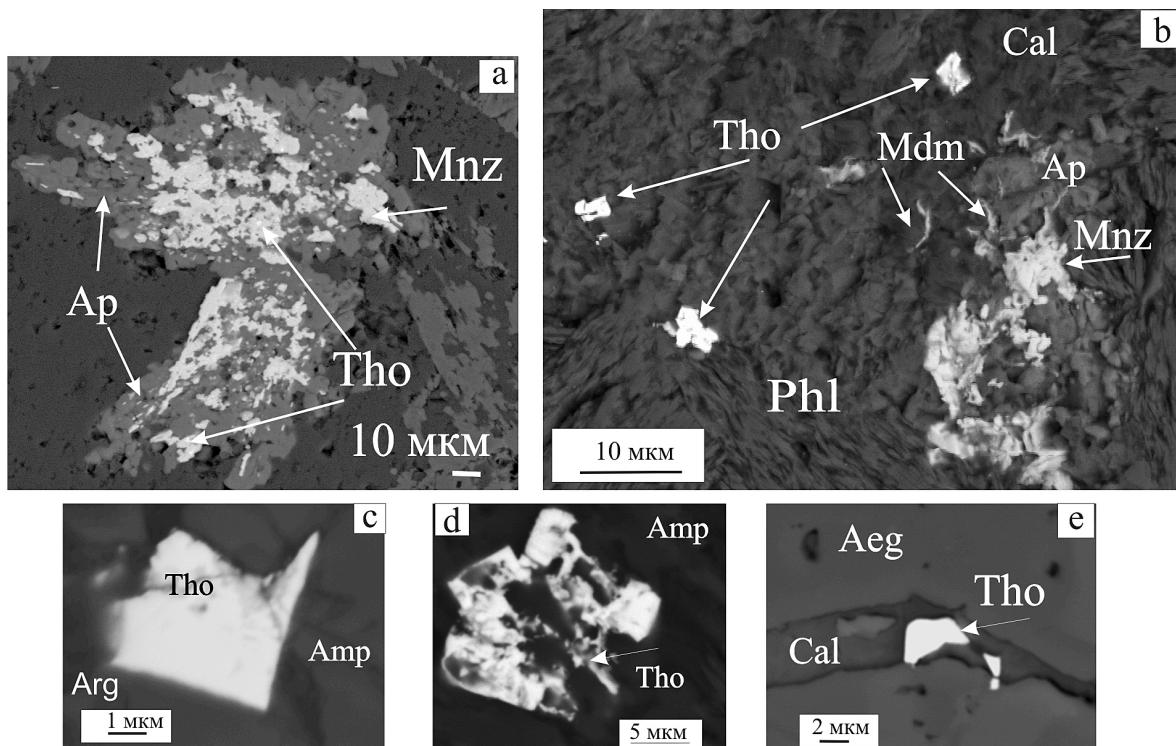


Рис. 4. Торианит
а — включения торианита (Tho) в монаците (Mnz), развивающемуся по апатиту (Ap); б — включения торианита (Tho) в флогопитовом агрегате; в — гипидиоморфный кристалл торианита (Tho) находится в участке аргилизации (Arg) породы.; д — включения торианита (Tho) в виде скелетного кристалла; е — кристаллизация торианита (Tho) в кальцитовой жилке.
Все СЭМ — снимки сделаны на JSM-6400 JEOL

Fig. 4. Thorianite

а — inclusions of thorianite (Tho) in monazite (Mnz) developing after apatite (Ap); б — inclusions of thorianite (Tho) in a phlogopite aggregate; в — hypidiomorphic thorianite crystal (Tho); д — inclusions of thorianite (Tho) in the form of a skeletal crystal; е — thorianite (Tho) crystallization in a calcite vein.
All SEM images were taken with JSM-6400 JEOL

монстрирует насыщение редкоземельными элементами флюидов, поступающих из карбонатитового очага. Синхронно растворы приобретают более щелочной характер, так как метасоматический амфибол замещается эгирином. Торианит образует зерна гипидиоморфной формы (рис. 4, е) или скелетные кристаллы (рис. 4, д). Все выделения минерала имеют относительно небольшие размеры, не превышающие пять микрометров. В торианите, как правило, отмечаются элементы-примеси (в мас. %): UO_3 (до 22.3), реже PbO (до 4.09), в единичных случаях Ce_2O_3 (1.43), Pr_2O_3 (1.78), Nd_2O_3 (0.88).

Торит в породе встречается чаще, чем торианит, так как имеет две генерации. Первая генерация отмечается в ксенолитах фенитов, вторая — в метасоматизированном матриксе эксплозивных пород. Фенитовые ксенолиты представляют собой захваченные фрагменты дезинтегрированной фенитизированной вмещающей рифейской толщи кварцевых песчаников при внедрении флюидизированного мантийного материала (рис. 2, с; 5, а, д). Ксенолиты сложены альбит-кальци-

товым агрегатом или мономинеральным кальцитом с прожилками альбита (рис. 5, д, е). Они, как правило, имеют округленную форму с реакционной эгириновой оторочкой. В ксенолитах альбит-кальцитового состава отмечаются брекчевые структуры, обусловленные наличием остроугольных обломков, сцепленных альбитом и эгирином (рис. 5, а). Кальцит в фенитах, в отличие от метасоматического в матриксе, не имеет примеси стронция, что свидетельствует о различном геохимическом режиме флюидов. Торит в фенитовых ксенолитах образует отдельные зерна изометричной формы с неровными краями, в пиритовой или хлоритовой оболочке (рис. 5, а, с, ж). Для них характерны относительно крупные размеры — до 0.2 мм. В матриксе, наоборот, минерал представлен относительно мелкими зернами. Зерна торита имеют ксеноморфные очертания с размерами около 3 мкм (рис. 5, ж) или встречаются в виде микровключения в апатите (рис. 5, и). Торит, кристаллизующийся в матриксе или ксенолите, отличается не только размерностью зерен, но и элементами-примесями (табл. 3). Минерал в фенитовых

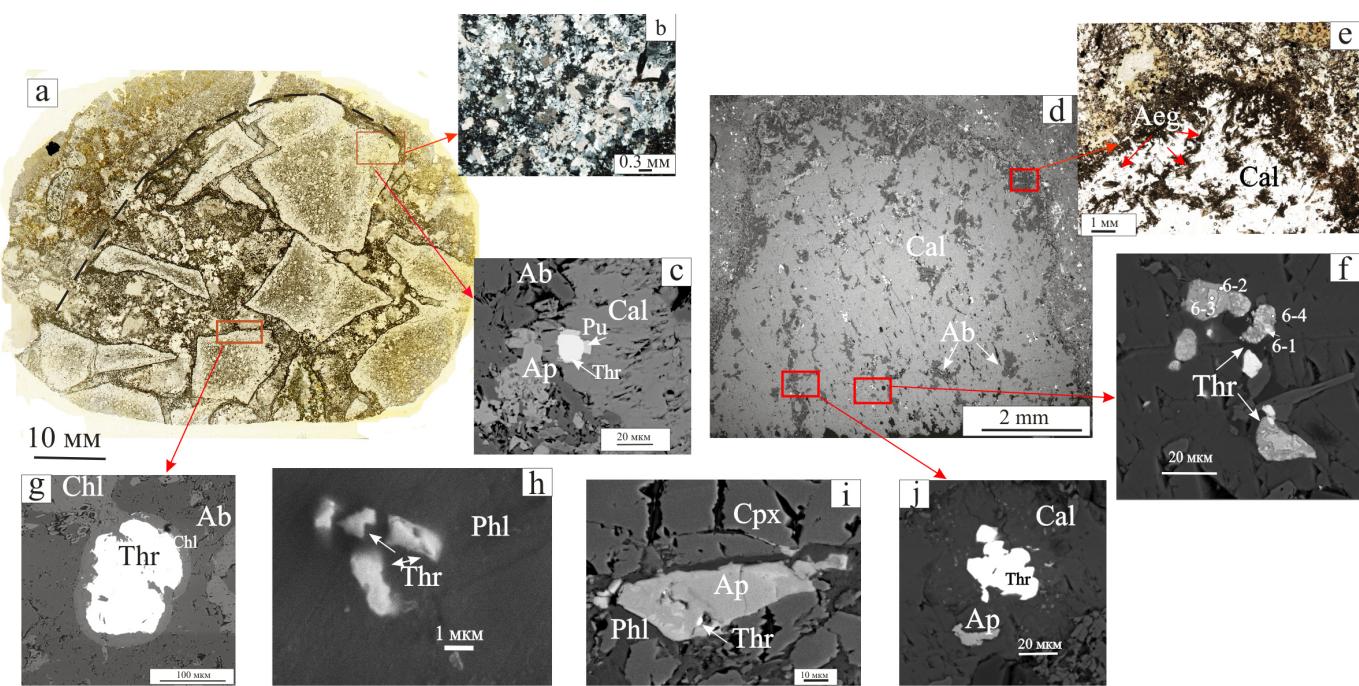


Рис. 5. Торит. а — ксенолит раздробленного фенита с ториевой минерализацией. Отсканированный петрографический шлиф; б — кальцит-альбитовый агрегат. Петрографический шлиф. Снимок с анализатором; в — включения торита (Thr) в пиритовой оболочке в альбит-кальцитовом агрегате; д — альбитизированный кальцитовый ксенолит с ториевой минерализацией; е — эгириновая каемка на краю обломка кальцита. Петрографический шлиф. Снимок без анализатора; ф — замещение торита (Tho) оксидами железа (табл. 3. Обр. 55-14; № п\п 6-1—6-4); г — кристаллизация торита (Tho) в хлоритовой оболочке в ксенолите фенита; ж — зерна торита (Tho) с примесью P_2O_5 = 3.86—9.63 мас. % в флогопитовом агрегате (таблица 3, образец 55-12-3); и — включения торита (Tho) в апатите (Ap); ж — развитие торита (Tho) в альбитизированном кальцитовом ксенолите.

Все СЭМ — снимки сделаны на JSM-6400 JEOL и Tescan Vega 3 LMН

Fig. 5. Thorite. a — xenolith of crushed fenite with thorium mineralization. Scanned petrographic thin-section; b — calcite-albite aggregate. Petrographic thin-section. Photo with analyzer; c — thorite (Thr) in a pyrite shell in an albite-calcite aggregate thorite (Thr) crystallization in albite-calcite aggregate; d — xenolith of albitized calcite with thorium mineralization; e — aegirine rim on the edge of a calcite. Petrographic section. Photo without analyzer; f — thorite (Tho) is replaced by iron oxides. (Table 3. Sample 55-14; No. p\p 6-1—6-4); g — thorite (Tho) crystallization in fenite xenolith; h — grains of thorite (Tho) with an admixture of P_2O_5 = 3.86—9.63 wt. % in phlogopite aggregate (Table 3, sample 55-12-3); i — inclusions of thorite (Tho) in apatite (Ap); ж — development of thorite (Tho) in xenolithic calcite.

All SEM images were taken with JSM-6400 JEOL and Tescan Vega 3 LMН



обломках, как правило, содержит элементы-примеси лантаноидов цериевой группы (в мас. %): Ce_2O_3 (до 3.35), Nd_2O_3 (4.02), реже La_2O_3 (2.57), Gd_2O_3 (0.95). Также в нем были отмечены Y_2O_3 (до 4.92 мас. %) и U_2O_3 (до 3.98 мас. %). Данная генерация торита в редких случаях и в незначительных количествах обнаруживает примесь фосфора (2.3 мас. %), чем разительно отличается от такового, кристаллизовавшегося в матриксе породы. В последнем случае P_2O_5 присутствует постоянно и имеет величины от 1.5 до 9.63 мас. % (табл. 3). Примечательно, что в этой же генерации увеличиваются и содержания Y_2O_3 (до 8.38 мас. %). Химический состав ториевого минерала отражает смену геохимического режима поступающего щелочно-карбонатного раствора из карбонатитового расплава, характеризующегося постепенным насыщением фосфором, а затем редкоземельными элементами. Последнее утверждение иллюстрирует рис. 3, а, где показано замещение апатита монацитом. Кристаллизация апатита в ксенолитах фенитизированных вмещающих пород не отмечается, в отличие от матрикса, где данный минерал активно развивается. В ксенолитах торит первой генерации претерпевает вторичные низкотемпературные изменения, выраженные в замещении ThO_2 оксидами железа. В зернах торита в этом случае количество ThO_2 уменьшается до 28.91 мас. %, тогда как оксидов железа увеличивается до 10.78 мас. %, хотя в неизмененном минерале составляло лишь 0.68 мас. % (табл. 3, № п/п 6-1-6-4; рис. 4, f). Вторичные низкотемпературные изменения в породе связаны с процессами артиллизации (рис. 4, c).

Заключение

Выявленные новые минералы, представленные эшинитами, пирохлором, торитом и торианитом, дополняют сведения о минерализации флюидоэкспlosивных пород Среднего Тимана, парагенетически связанных с карбонатитовым магматизмом. Ранее в данных породах были установлены бариево-стронциевая, редкоземельно-редкometалльная, сульфидная минерализации. Химический состав минералов и их последовательная кристаллизация, связанная с фенитизацией, предшествовавшей внедрению даек, и последующей карбонатизацией уже сформированных пород, свидетельствуют о длительном процессе формирования флюидоэкспlosивных пород и сложной многоэтапной эволюции карбонатитовых флюидов, принимавших участие в формировании данных магматитов.

Работа выполнена в рамках тем государственного задания ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН № 122040600012-2; № 122040600011-5.

Литература/ References

- Андреичев В. Л., Степаненко В. И. Возраст карбонатитового комплекса Среднего Тимана // Рудообразование и магматизм севера Урала и Тимана. Сыктывкар, 1983. Вып. 41. С. 83–87.
 Andreichev V. L., Stepanenko V. I. Vozrast karbonatnogo kompleksa Srednego Timana (The age of the carbonatite complex of the Middle Timan). Rudoobrazovaniye i magmatizm Severa Urala i Timana (Ore formation and mag-

matism of the North of the Urals and Timan). Syktyvkar, 1983, 41, pp. 83–87.

Голубева И. И., Филиппов В. Н., Бурцев И. Н. Метасоматическая редкоземельная и редкometалльная минерализации в ультрамафитах дайкового комплекса на Среднем Тимане (поднятие Четлас) // Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшклинские чтения — 2018). Сыктывкар: Геопринт, 2018. С. 30–31.

Golubeva I. I., Filippov V. N., Burtsev I. N. *Metasomaticheskaya redkzemel'naya i redkometall'naya mineralizatsii v ul'tramafitakh daykovogo kompleksa na Sredнем Timane (podnyatiye Chetlas)* (Metasomatic rare-earth and rare-metal mineralization in ultramafic dike complex on the Middle Timan (Chetlas uplift)). *Sovremennye problemy teoreticheskoy, eksperimental'noy i prikladnoy mineralogii (Yushkinskiye chteniya — 2018)* (Modern problems of theoretical, experimental and applied mineralogy (Yushkin Readings 2018)). Syktyvkar, Geoprint, 2018, pp. 30–31.

Голубева И. И., Бурцев И. Н., Травин А. В. и др. Парагенетическая связь флюидо-экспlosивных ультрамафитов дайкового комплекса с карбонатитами (Средний Тиман) // Геология и минеральные ресурсы Европейского Северо-Востока России. 2019. Т. 2. С. 22–24.

Golubeva I. I., Burtsev I. N., Travin A. V. et al. *Parageneticheskaya svyaz' flyuido-explosive ul'tramafitov daykovo-go kompleksa s karbonatami (Sredniy Timan)* (Paragenetic relationship between fluid-explosive ultramafic rocks of the dike complex and carbonatites (Middle Timan)). *Geologiya i mineralnye resursy Yevropeyskogo Severo-Vostoka Rossii* (Geology and mineral resources of European North-East of Russia), 2019, V. 2, pp. 22–24.

Голубева И. И., Мокрушин А. В., Филиппов В. Н., Бурцев И. Н. Хромшпинелиды флюидо-экспlosивных даек Среднего Тимана // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2020. № 17. С. 117–127. <https://doi.org/10.31241/FNS.2020.17.022>

Golubeva I. I., Mokrushin A. V., Filippov V. N., Burtsev I. N. *Khromshpinelidy flyuido-explosive dayek Srednego Timana* (Chromspinel of fluid-explosive dikes of the Middle Timan). Proceedings of the Fersman Scientific Session of the Institute of Geology KSC RAS, 2020, No. 17, pp. 117–127. <https://doi.org/10.31241/FNS.2020.17.022>

Голубева И. И., Шуйский А. А., Филиппов В. Н., Бурцев И. Н. Обобщенный опыт изучения и диагностики конвергентных пород на примере карбонатизированных флюидо-экспlosивных ультрамафитов дайкового комплекса среднего Тимана // Вестник Пермского университета. 2021. Том 20. № 1. С. 11–23. <https://doi.org/10.17072/psu.geol.20.1.11>

Golubeva I. I., Shuyskiy A. A., Filippov V. N., Burtsev I. N. *Obobshchennyi opyt izucheniya i diagnostiki konvergentnykh porod na yavleniyakh karbonatizirovannykh flyuido-eksplosivnykh ul'tramafitov daykovogo kompleksa srednego Timana* (Generalized experience of studying and diagnosing convergent rocks on the example of carbonatized fluid-explosive ultramafic rocks of the Middle Timan dike complex). Vestnik of Perm University, 2021, V. 20, No. 1, pp. 11–23. <https://doi.org/10.17072/psu.geol.20.1.11>

Голубева И. И., Леденцов В. А. Бурцев И. Н. Эволюция изотопии углерода и кислорода карбонатито-щелочной флюидо-экспlosивной структуры (Средний Тиман)



- // Современные направления развития геохимии. Иркутск. 2022. Т. 1, С. 138–142.
- Golubeva I. I., Ledentsov V. A. Burtsev I. N. *Evolyutsiya izotopii i kislorod karbonatno-shchelochnoy flyuido-explosive struktury (Sredniy Timan)* (Evolution of the carbon and oxygen isotopes of the carbonatite-alkaline fluid-explosive structure (Middle Timan)). Sovremennyye napravleniya razvitiya geokhimii (Modern trends in the development of geochemistry). Irkutsk, 2022, V.1, pp. 138–142.
- Костюхин М. И., Степаненко В. И. Байкальский магматизм Канино-Тиманского региона. Л.: Наука, 1987. 232 с.
- Kostyukhin M. I., Stepanenko V. I. *Baykal'skiy magmatizm Kanino-Timanskogo regiona* (Baikal magmatism of the Kanin-Timan region). Leningrad: Nauka, 1987, 232 p.
- Макеев А. Б., Лебедев В. А., Брянчанинова Н. И. Магматиты Среднего Тимана. Екатеринбург: УрО РАН, 2008. 348 с.
- Makeyev A. B., Lebedev V. A., Bryanchaninova N. I. *Magmatity Srednego Timana* (Magmatites of the Middle Timan). Yekaterinburg, UB RAS, 2008, 348 p.
- Недосекова И. Л., Удоратина О. В., Владыкин Н. В., Рибавкин С. В., Гуляева Т. Я. Петрохимия и геохимия дайковых ультрабазитов и карбонатитов четласского комплекса (Средний Тиман) // Ежегодник-2010: Тр. МИГГ УрО РАН, 2011. вып. 158. С. 122–130.
- Nedosekova I. L., Udaratina O. V., Vladykin N. V., Ribavkin S. V., Gulyayeva T. Ya. *Petrokhimiya i geokhimiya daykovykh ul'trabazitov i karbonatitov Chelasskogo kompleksa (Sredniy Timan)* (Petrochemistry and geochemistry of dike ultrabasites and carbonatites of the Chetlass complex (Middle Timan)). Yearbook 2010. Proc. MIGG UB RAS, 2011, 158, pp. 122–130.
- Недосекова И. Л., Замятин Д. А., Удоратина О. В. Рудная специализация карбонатных комплексов Урала и Тимана // Литосфера. 2017. Т. 17. № 2. С. 60–77.
- Nedosekova I. L., Zamyatin D. A., Udaratina O. V. *Rudnaya spetsializatsiya karbonatnykh kompleksov Urala i Timana* (Ore specialization of the carbonate complexes of the Urals and Timan). Litosfera, 2017, V. 17, No. 2, pp. 60–77.
- Пармузин Н. М., Алексеев М. А., Вовшина А. Ю. и др. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1: 1 000 000 (третье поколение). Мезенская серия — Лис. Q-39 (Нарьян-Мар). Объяснительная записка. СПб.: Изд-во СПб. картфабрики ВСЕГЕИ, 2015. 517 с.
- Parmuzin N. M., Alkseev M. A., Vovshina A. Yu. Et al. State geological map of the Russian Federation. Scale 1 : 1,000,000 (third generation). Mezen series — Q-39 (Naryan-Mar). Explanatory note. St. Petersburg: VSEGEI Map factory, 205, 517 p.
- Пачуковский В. М., Траат Х. Щ., Мищенко Р. Я. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1: 200 000. Серия Тиманская. Лист Q-39-XXXIII, XXXIV. Петербургская картографическая фабрика, 1993.
- Pachukovskiy V. M., Traat K. H., Mishchenko R. Ya. State geological map of the Russian Federation. Scale 1: 200,000. Timan series. Q-39-XXXIII, XXXIV. Petersburg Cartographic Factory, 1993.
- Степаненко В. И. Поздние и постмагматические изменения щелочных пикритов Среднего Тимана // Вестник геонаук. 2015. № 7. С. 9–13.
- Stepanenko V. I. *Pozdnie- i postmagmaticheskiye izmeneniya shchelochnykh pikritov Srednego Timana* (Late- and postmagmatic alterations of alkaline picrites of the Middle Timan). Vestnik of Geosciences. Syktyvkar, 2015, No. 7, pp. 9–13.
- Терновой В. И. Карбонатитовые массивы и их полезные ископаемые. Л.: Изд-во Ленинградского университета, 1977. 168 с.
- Ternovoy V. I. *Karbonatitovyye massivy i ikh poleznyye* (Carbonatite massifs and their minerals). Publishing house of the Leningrad University, 1977, 168 p.
- Удоратина О. В., Травин А. В. Щелочные пикриты четласского комплекса Среднего Тимана: Ar-Ar-данные // Рудный потенциал щелочного, кимберлитового и карбонатитового магматизма: Материалы XXX Междунар. конф. М., 2014. С. 82–84.
- Udaratina O. V., Travin A. V. *Shchelochnyye pikritы chetlasskogo kompleksa Srednego Timana: Ar-Ar-dannyye*. Alkaline picrites of the Chetlas complex of the Middle Timan: Ar-Ar data. Ore potential of alkaline, kimberlite and carbonatite magmatism: Proceedings of the 30th Intern. conf., Moscow, 2014, pp. 82–84.

Received / Поступила в редакцию 31.05.2023



Минеральный состав руд месторождения Бесапантау

С. С. Сайитов, В. Д. Цой

Научно-исследовательский институт минеральных ресурсов, Ташкент, Узбекистан
vtsoi@inbox.ru

Обсуждаются результаты минералогических исследований типичного для Мурунтауского рудного поля (Центральные Кызылкумы) месторождения Бесапантау, относящегося к убогосульфидному золотокварцевому геолого-промышленному типу. Наиболее продуктивной на золото является раннесульфидная (пирит-арсенопиритовая) парагенетическая минеральная ассоциация (ПМА). В число минералов-спутников золота и серебра входят пирит, арсенопирит, галенит, блеклые руды, сульфоантимониды, теллуриды. Самородное золото варьируется по составу в диапазоне от электрума до весьма высокопробного. Серебро присутствует в формах: самородной, золотосодержащей, гессита, аргентита, стефанита, пираргирита. Эффективным поисковым признаком на золото в условиях Центральных Кызылкум может служить арсенопирит, а критерием степени обогащения золотом – содержание в рудах мышьяка.

Ключевые слова: Узбекистан, Центральные Кызылкумы, Мурунтауское рудное поле, месторождение Бесапантау, минералы золота и серебра.

The mineral composition of the ores of the Besapantau deposit

S. S. Saitov, V. D. Tsoi

Scientific Research Institute of Mineral Resources, Tashkent, Uzbekistan

The results of mineralogical studies of the Besapantau deposit, typical of the Muruntau ore field (Central Kyzylkum), belonging to the low-sulfide gold-quartz geological-industrial type, are discussed. The most productive for gold is the early sulfide (pyrite-arsenopyrite) stage of mineralization. The minerals associated with gold and silver include pyrite, arsenopyrite, galena, fahlore, sulfoantimonides, and tellurides. Native gold varies in composition from electrum to very fine gold. Silver is present in the forms: native, gold-bearing, hessite, argentite, stephanite, pyrargyrite. Arsenopyrite can serve as an effective search indicator for gold in the conditions of forms, and also as the Central Kyzylkum, and the content of arsenic in ores can serve as a criterion for the degree of gold enrichment.

Keywords: Uzbekistan, Central Kyzylkum, Muruntau ore field, Besapantau deposit, gold and silver minerals.

Введение

Узбекистан является одним из основных производителей золота и по разведанным запасам металла входит в первую десятку стран мира с 1 800 т запасов. В 2021 году он вошел в топ-10 стран мира и по производству золота (Minerals, 2022). К настоящему времени в Узбекистане открыты около сотни золоторудных месторождений – от мелких до гиганта мирового уровня Мурунтау.

Золоторудные месторождения Узбекистана приурочены к единому Кызылкумо-Кураминскому металлогеническому поясу, включающему Южно-Тяньшанский орогенический пояс и Бельтау-Кураминскую вулкано-плутоническую дугу (рис. 1), образованные в результате субдукции коры Туркестанского палеоокеана под Казахстано-Киргизский континент и коллизии последнего его с Каракумо-Таримским континентом (Далимов и др., 2004; Yakubchuk et al., 2005; Goldfarb et al., 2013).

Большое количество золоторудных объектов, включая крупные месторождения республики, такие как

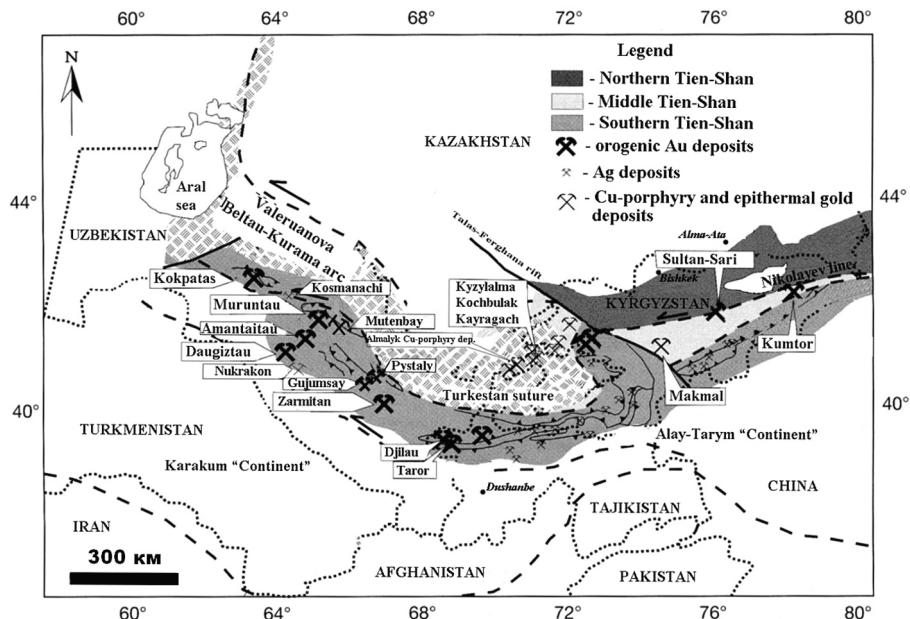
Мурунтау, Мютенбай, Кокпатас, Даугызтау, сосредоточены в Центральных Кызылкумах и локализованы в черносланцевых толщах (Мурунтау, Мютенбай), карбонатных, терригенных и вулканогенных породах (Кокпатас, Балпантай), в интрузивных образованиях в Зармитане (Конеев и др., 2019). Рудные тела в этих месторождениях представлены кварцево-жильными образованиями и метасоматически измененными зонами вмещающих пород (Цой и др., 2015). В Чаткало-Кураминских горах расположены известные месторождения Кызылалмасай и Кочбулак. В соответствии с зональностью, глубиной формирования на золоторудных месторождениях установлен единый последовательный ряд геохимических парагенезисов: Au-W / Au-As / Au-Te / Au-Ag / Au-Sb / Au-Hg (Koneev et al., 2005; Конеев и др., 2009). Запланировано масштабное увеличение добычи золота в ближайшие годы с привлечением новых собственно золоторудных объектов для отработки в известных горнорудных районах, а также увеличение объема перерабатываемых золотосодержащих медно-порфировых руд. В последние годы был построен гидрометаллургический завод № 5

Для цитирования: Сайитов С. С., Цой В. Д. Минеральный состав руд месторождения Бесапантау // Вестник геонаук. 2023. 6(342). С. 21–28. DOI: 10.19110/geom.2023.6.3

For citation: Saitov S. S., Tsoi V. D. The mineral composition of the ores of the Besapantau deposit. Vestnik of Geosciences, 2023, 6(342), pp. 21–28, doi: 10.19110/geom.2023.6.3

Рис. 1. Геологическая схема размещения золоторудных месторождений в геодинамических структурах Центральной Азии (Goldfarb et al., 2013)

Fig. 1. Geological scheme of distribution of gold deposits in geodynamic structures of Central Asia (Goldfarb et al., 2013)



(ГМЗ-5) для переработки руд месторождения Амантай, продолжаются строительные работы ГМЗ-6 на базе месторождения Пистали в горах Нурагау, медно-обогатительной фабрики № 3 на базе месторождения Ёшлик, на которой будут извлекать золото попутно с медью.

Увеличение разведанных запасов золота за счет изучения флангов и глубоких горизонтов известных месторождений в регионах с развитой горнорудной промышленностью является приоритетным направлением экономического развития Узбекистана. В этой связи изучение месторождения Бесапантау, которое расположено в пределах Мурунтауского рудного поля, является актуальным.

Месторождение Бесапантау расположено в южной части гор Тамдытау, в пределах Мурунтауского рудного поля, в 5 км к северо-западу от месторождения Мурунтау (рис. 2). Административно входит в состав Тамдынского района Навоийской области. Рудные залежи месторождения локализованы в отложениях косманачинской толщи, которая является основной рудомещающей для рудного поля (Рудные месторож-

дения Узбекистана, 2001).

Многие исследователи связывают формирование золоторудных месторождений Узбекистана с гранитоидным магматизмом, возраст которого карбон—пермь. По данным Ю. А. Костицына граниты Мурунтауского рудного поля имеют возраст (287.2 ± 3.9) млн лет, сиенодиоритовые порфириты (285.4 ± 5.1) и (284.4 ± 1.9) млн лет, адамеллиты (286.2 ± 1.8) млн лет (Костицын, 1991). Результаты Re-Os-He изотопии арсенопирита показывают возраст 285.5 ± 1.7 млн лет (Morelli et al., 2007). Так как арсенопирит является минералом-спутником самородного золота в золоторудных месторождениях Центральных Кызылкумов, можно сделать заключение о взаимосвязи золотого оруденения именно с гранитоидным магматизмом. Данные U-Pb геохронологии также свидетельствуют о том, что золотоконтролирующий гранитоидный магматизм имеет преимущественно постколлизионный возраст в 270—290 млн лет (Koneev, Seltman, 2014). Золотое оруденение накладывалось здесь в течение 60—70 млн лет на осадочно-вулканогенные и магматические породы различного состава возрастом от докембрия до верхнего карбона —

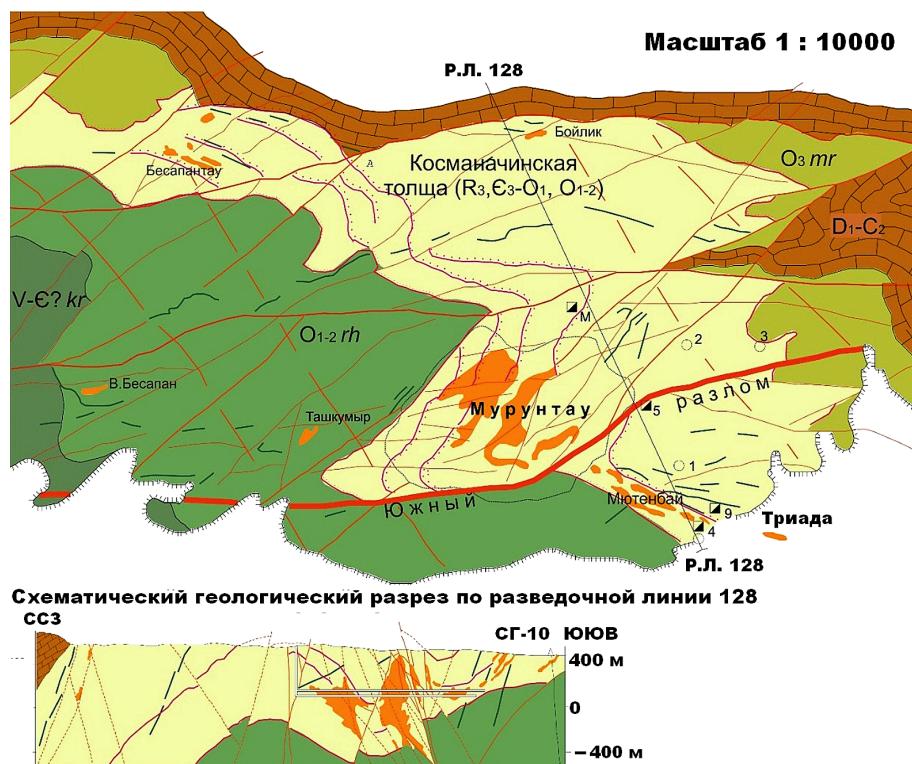


Рис. 2. Схема геологического строения и геологический разрез Мурунтауского рудного поля. Использованы материалы А. Д. Швецова, С. Ю. Петрова, А. Т. Бендики, А. И. Образцова, Ю. С. Савчук и др.

Fig. 2. Scheme of the geological structure and geological section of the Muruntau ore field. The materials of A. D. Shvetsov, S. Yu. Petrov, A. T. Bendik, A. I. Obraztsov, Yu. S. Savchuk and others were used



нижней перми (Конеев и др., 2009). Близкие результаты изотопных анализов сульфидов и гранитоидов также указывают на их генетическую связь и подтверждают выводы о синхронности золотого оруденения и гранитоидного магматизма (Хамрабаев, 1969).

Изучение минерального состава руд и определение форм нахождения ценных компонентов, выявление продуктивных парагенетических минеральных ассоциаций, расшифровка стадийности гипогенного минералообразования — все это помогает оценить рудный потенциал объекта, разработать технологические схемы обогащения руд и способы комплексного извлечения из них продуктивных компонентов. Примером таких исследований может служить наш опыт изучения месторождения Бесапантау.

Методы исследования

В процессе исследований были изучены рудные и минерализованные зоны, вскрытые скважинами и канавами. При полевых геологических работах были отобраны различные пробы для дальнейших минералого-петрографических и химико-аналитических исследований. Химический состав руд и рудовмещающих пород определялся классическим методом силикатного анализа. Для оценки содержаний элементов-примесей использовались спектральный полуколичественный, ИСП-МС и атомно-абсорбционный методы. Петро- и минерографические исследования осуществлялись с использованием микроскопа Nikon Eclipse LV100 Pol. Фазовая диагностика проводилась рентгеноdifрактометрическим методом на приборе ДРОН-3. Состав анализировался на сканирующем электронном микроскопе EVO MA 10 (Zeiss), оснащенном рентгеноновским детектором Oxford Instrument NanoAnalysis, и на рентгеноспектральном микрозонде JXA -8800R Superprobe (JEOL).

Обсуждение результатов

Рудовмещающие терригенные породы представлены алевропесчаниками, псаммоалевролитами (с реликтами и хорошо сохранившейся обломочной структурой), алевросланцами, филлитовидными сланцами однотипного углисто-серицит-полевошпат-кварцевого и углисто-хлорит-серицит-полевошпат-кварцевого состава. По степени вторичного изменения эти породы не превышают стадию глубинного метагенеза. На месторождении Бесапантау также установлены дайковые и жильные образования. Жилы по составу подразделяются на кварц-полевошпатовые, кварцевые, кварц-карбонатные, часто с сульфидами. Редко отмечаются дайки лампрофиров. Внедрение даек произошло после формирования главного оруденения на месторождении.

Примерно 30–40 % месторождения составляют катализированные породы, насыщенные вторичными минералами. Генеральное направление простирации катализированных зон — западное и северо-западное, падение в северных румбах — под углом 10–60 градусов. Именно в них локализованы основные рудные тела, представленные кварцевыми жилами, прокварцованными катализитами и метасоматитами. Основным нерудным минералом выступает кварц.

Содержание SiO_2 и Al_2O_3 в рудах и рудовмещающих породах месторождения Бесапантау варьируется в пределах соответственно 52.2–88.24 и 5.01–17.29 мас. %. Общее содержание оксидов железа достигает 12 мас. %. Сера представлена в основном сульфидной формой с содержанием до 12.26 мас. %. Средний химический состав проанализированной 21 пробы оценивается следующим образом (мас. %): SiO_2 — 66.93; TiO_2 — 0.69; Al_2O_3 — 11.72; Fe_2O_3 — 2.26; FeO — 2.93; MnO — 0.04; MgO — 1.68; CaO — 2.09; Na_2O — 2.18; K_2O — 2.78; P_2O_5 — 0.22; $\text{S}_{\text{общ}}$ 1.75; SO_3 — 0.17; $\text{S}_{\text{сульфидная}}$ — 1.68; ППП — 4.35; CO_2 — 1.63; $\text{H}_2\text{O}_{\text{гигр}}$ — 0.13.

В результате рентгенофазового анализа содержание кварца в рудах Бесапантау составило 68.7–88.6 %. В подчиненном количестве отмечаются слоистые минералы — гидрослюды (4.9–11.4 %) и хлориты. Установлены также плагиоклазы и калиевые полевые шпаты. Суммарное содержание карбонатов, представленных в основном кальцитом и сидеритом, составляет до 4.2 %. Из рудных минералов установлены пирит, арсенопирит, анатаз, ильменит (табл. 1).

Текстура руд в основном вкрапленная, прожилковая, гнездовая, спорадически массивная. Структура — гипиди- и аллотриоморфная тонко-мелкозернистая. Рудные минералы развиваются по трещинам пород или в межзерновых промежутках нерудных минералов, образуя вкрапленность и гнездообразные скопления.

Самородное золото является основным продуктивным минералом в составе руд. Отмечается в виде единичных свободных зерен в кварце, в сростках с сульфидами, чаще всего с арсенопиритом, в котором развивается по трещинам и интерстициям. Установлены также включения самородного золота в пирите (рис. 3–7). Изредка золото наблюдается в сростках с галенитом и блеклой рудой, которые развиваются по краям золотин, что указывает на более раннее образование золота. Форма золотин изометрическая, ксеноморфная, вытянутая, проволоковидная. Часто эти формы повторяют межзерновые пространства сульфидов. Размеры золотин составляют <0.01–0.6 мм. Включения золота в пирите и арсенопирите более мелкие по размеру.

Состав самородного золота установлен рентгеноспектральным локальным анализом на сканирующем электронном микроскопе. По результатам 67 замеров состав этого минерала соответствует интервалам (мас. %): Au = 60.87–100; Ag = 0–39.13 (электротум — весьма высокопробное золото). В среднем по данным 67 замеров средний состав самородного золота составляет Au — 83.60, Ag — 22.28 мас. % (среднепробное золото). В единичных зернах самородного золота установлены примеси железа, мышьяка, тантала, кобальта. Это может быть за счет вмещающих минералов.

Наиболее ранняя пирит-арсенопиритовая с золотом парагенетическая минеральная ассоциация (ПМА) является наиболее продуктивной. Более поздние — халькопирит-пирротиновая и сфалерит-халькопирит-галенитовая ПМА — проявились в меньшей степени. Кюстелит, золотосодержащее самородное серебро, серебряные сульфиды, сульфоантимониды и теллуриды (табл. 2; рис. 8) являются продуктом наиболее поздней золотосеребряной стадии минерализации. Все это указывает на многостадийную историю образования ме-

Таблица 1. Минералогический состав (%) золотосодержащих руд на месторождении Бесапантау по данным рентгенофазового анализа

Table 1. Mineralogical composition (%) of gold-bearing ores at the Besapantau deposit according to X-ray phase analysis

Минералы / minerals	№ проб / Sample number				
	Бес-7	Бес-14	Бес-17	Бес-32	Бес-35
Кварц / Quartz	88.6	70.6	71.9	79.7	68.7
Плагиоклазы / Plagioclase	2.1	9.1	4.8	5.1	9.4
Ортоклаз / Orthoclase	1.5	1.5	2.2	0.4	2.2
Слюды / Mica	4.9	11.4	9.3	5.5	5.8
Хлориты / Chlorites	1.7	7.0	4.6	4.4	7.3
Кальцит / Calcite	0.5	0	2.5	1.8	3.7
Сидерит / Siderite	0	0.4	1.7	0.3	0.2
Пирит / Pyrite	0	0	3.1	1.1	0.9
Арсенопирит / Arsenopyrite	0	0	0	0	0.9
Анатаз / Anatase	0	0	0	0	0.8
Ильменит / Ilmenite	0.9	0	0	0	0
Слоистые минералы Layered minerals	6.6	18.4	13.9	9.9	13.1
Карбонаты / Carbonates	0.5	0.4	4.2	3.8	3.9
Кварц и рудные минералы Quarts and Ore minerals	93.1	81.2	82.0	86.3	82.9
Виды слюдистых минералов Types of micaceous minerals	Гидрослюды / Hydromica	Гидрослюды / Hydromica	Гидрослюды > мусковит Hydromica > muscovite	Гидрослюды / Hydromica	Биотит > гидрослюды / Biotite > Hydromica

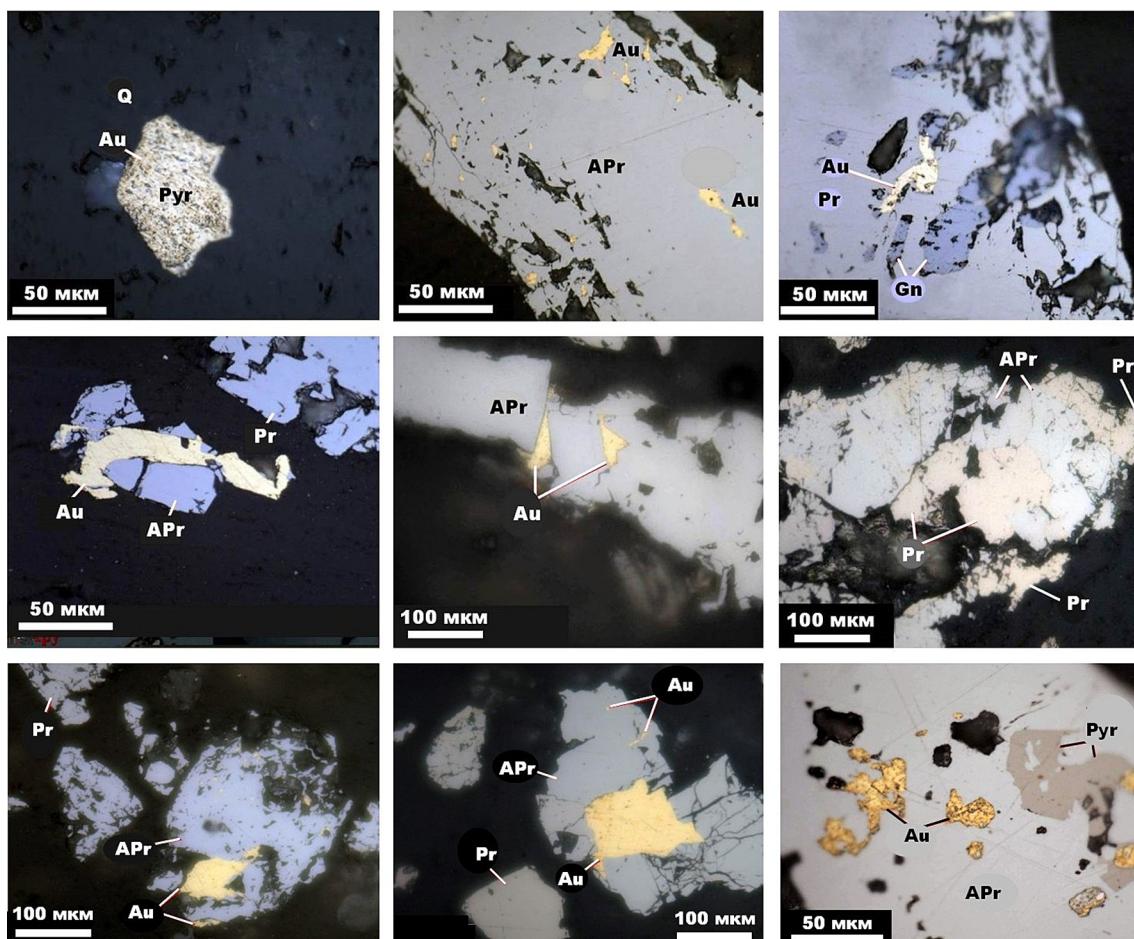


Рис. 3. Онтогенетические взаимоотношения основных рудных минералов. Фотографии в отраженном свете. Минералы: Au — самородное золото, Apr — арсенопирит, Pr — пирит, Q — кварц, Gn — галенит, Pyr — пирротин

Fig. 3. The relationship of the main ore minerals. Photography in reflected light. Minerals: Au — native gold, Apr — arsenopyrite, Pr — pyrite, Q — quartz, Gn — galena, Pyr — pyrrhotite

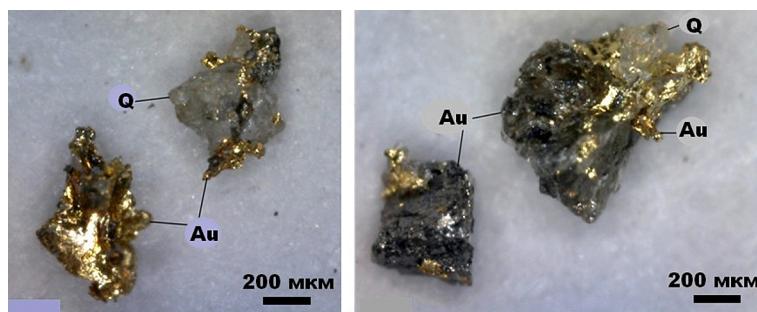


Рис. 4. Самородное золото свободное и в срастаниях с кварцем и арсенопиритом

Fig. 4. Native gold free and intergrown with quartz and arsenopyrite

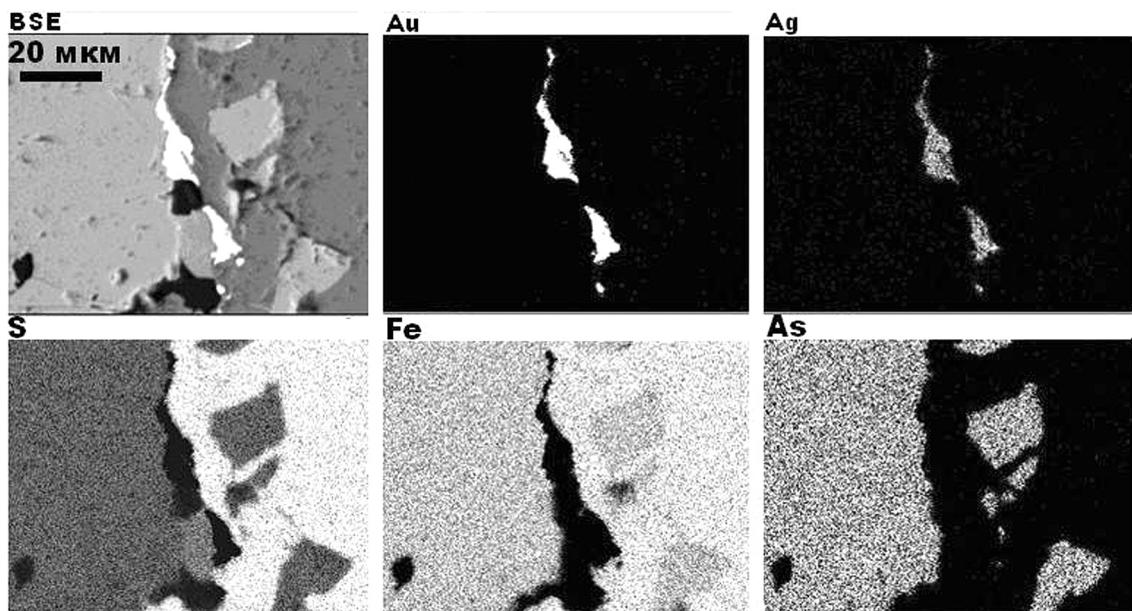


Рис. 5. Самородное золото в интерстициях пирита и арсенопирита. Изображения в режиме энергодисперсионных спектров

Fig. 5. Native gold in pyrite and arsenopyrite interstices. EDS images

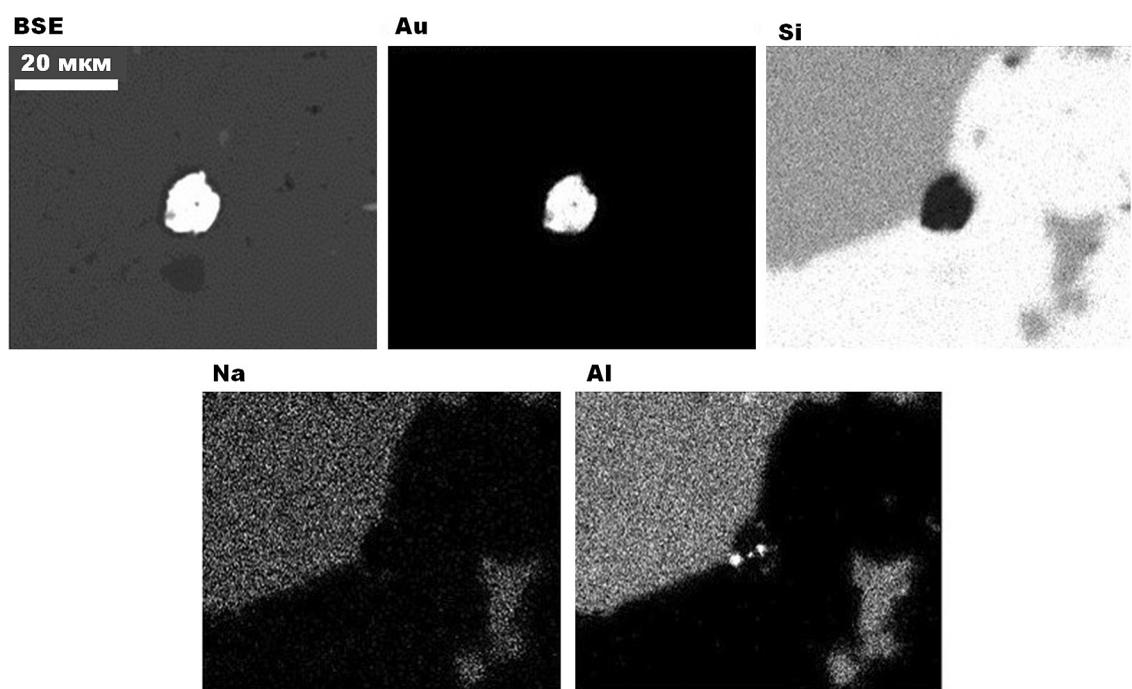


Рис. 6. Самородное золото в интерстициях кварца и плагиоклаза. Изображения в режиме энергодисперсионных спектров

Fig. 6. Native gold in quartz and plagioclase interstices. EDS images

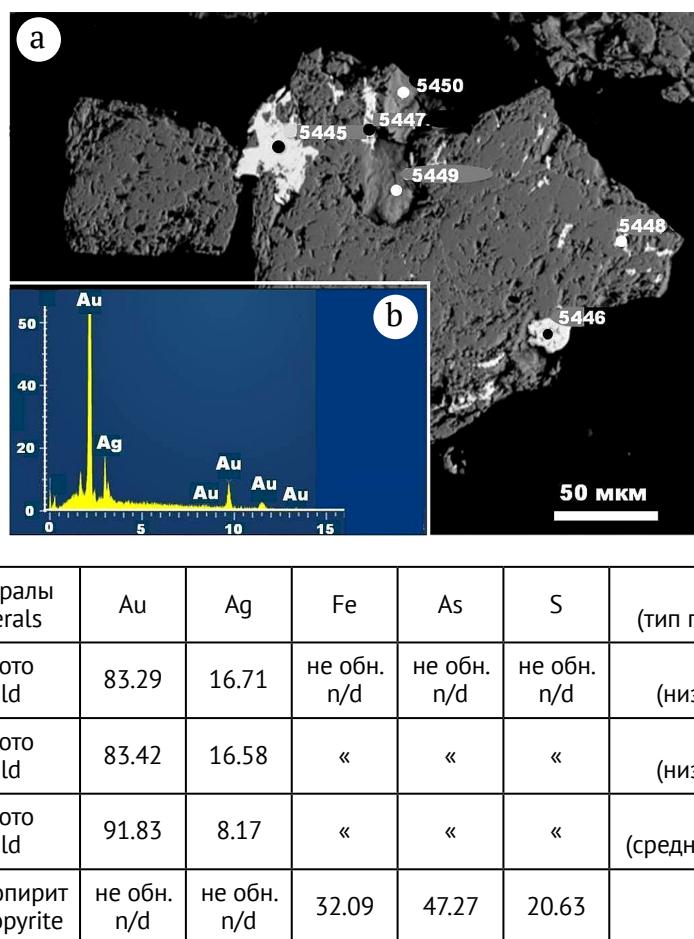


Рис. 7. Сросток самородного золота с арсенопиритом (а), типичный энергодисперсионный спектр, полученный от самородного золота (б), и данные рентгеноспектрального микрозондового анализа (с)

Fig. 7. Intergrowth of native gold with arsenopyrite (a), typical energy-dispersive spectrum obtained from native gold (b) and X-ray spectral data microprobe analysis (c)

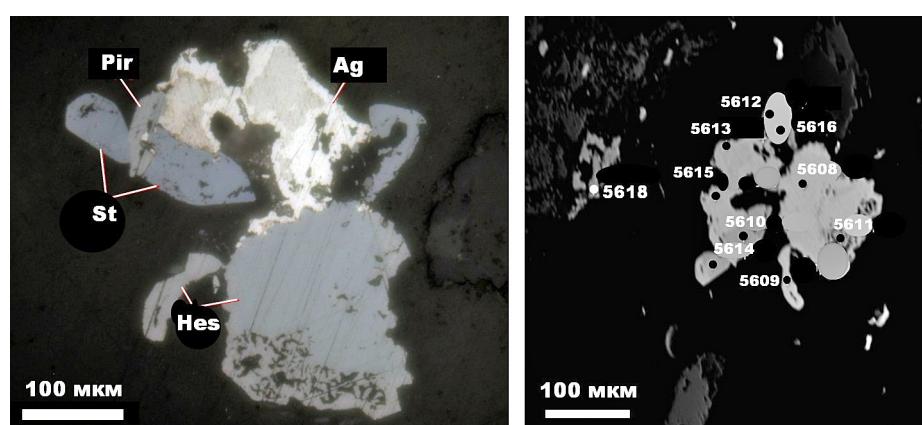


Рис. 8. Срастания самородного серебра с сульфоантимонидами и теллуридами серебра, СЭМ-изображение в режиме упругоотраженных электронов (а) и схема микрозондового анализа минералов (б). Результаты приведены в табл. 2. Минералы: Ag — самородное серебро, Pir — пираргирит, St — стефанит, Hes — гессит

Fig. 8. Intergrowth of native silver with silver sulfoantimonides and silver tellurides, SEM image in the elastically reflected electron mode (a) and scheme of microprobe analysis of minerals (b), the results are given in Table. 2. Minerals: Ag — native silver, Pir — pyrargyrite, St — stephanite, Hes — hessite



Таблица 2. Химический состав серебряных минералов, мас. %

Table 2. Chemical composition of silver minerals, wt %

№ п/п	Минералы / Minerals	Ag	Au	Cu	S	Sb	Te	Формулы / Formulas
1	Самородное серебро Nugget silver	87.38	не обн. n/d	не обн. n/d	не обн. n/d	12.62	не обн. n/d	$\text{Ag}_{0.89}\text{Sb}_{0.11}$
2	«	100	«	«	«	не обн. n/d	«	Ag
3	Электрум / Electrum	54.83	45.17	«	«	«	«	$\text{Ag}_{0.69}\text{Au}_{0.31}$
4	Гёссит + аргентит + серебро Hessite + argentite + silver	66.95	не обн. n/d	не обн. n/d	6.97	5.12	20.26	$0.36\text{Ag}_2(\text{Te}_{0.69}\text{Sb}_{0.31}) + 0.35\text{Ag}_2\text{S} + 0.29\text{Ag}$
5	Гёссит / Hessite	66.3	«	«	не обн. n/d	не обн. n/d	33.7	$0.9\text{Ag}_2\text{Te} + 0.1\text{Ag}$
6	«	66.26	«	«	1.23	«	32.51	$\text{Ag}_2(\text{Te}_{0.95}\text{S}_{0.12})_{1.05}$
7	«	67.96	«	«	не обн. n/d	«	32.04	$0.85\text{Ag}_2\text{Te} + 0.15\text{Ag}$
8	«	62.19	«	«	«	«	37.81	$\text{Ag}_2\text{Te}_{1.02}$
9	«	62.11	«	«	«	«	37.89	$\text{Ag}_2\text{Te}_{1.03}$
10	Степанит / Stephanite	61.99	«	«	18.38	19.63	не обн. n/d	$\text{Ag}_5\text{Sb}_{1.4}\text{S}_5$
11	Пираргирит / Pyrargyrite	49.92	«	3.43	22.99	23.55	«	$(\text{Ag}_{2.69}\text{Cu}_{0.31})_3\text{Sb}_{1.12}\text{S}_{4.17}$

сторождения Бесапантау, что обычно характерно для наиболее масштабных по запасам рудных объектов (Цой и др., 2020).

Валовое содержание золота в рудах колеблется от 0.08 до 20 г/т, составляя в среднем 2.7 г/т. Полученные результаты ИСП-МС показали, что кларки концентраций (КК) для Ag, Ni, W, Sb, V составляют десятки единиц, для Au, U, Bi, Re, Se, REE — сотни единиц, для Te и Mo — тысячи единиц. Геохимический ряд степени обогащения основными рудогенными элементами месторождения Бесапантау и других золоторудных объектов малосульфидно-золотокварцевого типа в Центральных Кызылкумах имеет вид: W < Ag < Re < Au < Mo. Корреляционный анализ выявил особенно сильную прямую связь между золотом и мышьяком (рис. 9), что подтверждает вывод о наибольшей продуктивности золото-пирит-арсенопиритовой ПМА. Также установлена прямая корреляция между золотом, серебром и вольфрамом, указывающая на некоторую продуктивность и дорудной альбит-шебелитовой ПМА.

сульфидному золотокварцевому геолого-промышленному типу, весьма характерному именно для Мурунтауского рудного поля. К основным сульфидам относятся пирит и арсенопирит. Примесью выступают пирротин, халькопирит, сфалерит, галенит, ковеллин, блеклые руды, висмутин, ильменит, рутил, шеелит, антимонит, молибденит, оксигидроксиды железа, магнетит, гематит и др. Золото и серебро представлены собственными минералами. Самородное золото варьируется по составу в диапазоне от электрума до весьма высокопробного. Серебро присутствует в самородной золотосодержащей форме, а также в виде сульфидов, сульфоантимонидов, теллуридов.

На основе изучения минерального состава руд можно заключить, что пирит-арсенопиритовая с золотом парагенетическая минеральная ассоциация, отвечающая раннесульфидной стадии минерализации, является наиболее продуктивной в части золотого оруднения. Это подтверждается сильной прямой корреляцией ($r = 0.74$) между валовым содержанием золота и содержанием мышьяка. Таким образом, присутствие арсенопирита может служить в Центральных Кызылкумах поисковым признаком золотого оруднения.

Минералы более ранних (оксидная, вольфраматовая) и более поздних (полиметаллическая, золотосеребряная, сурьмяная) стадий минерализации отмечаются редко или в единичных зернах. Тем не менее выявляющийся широкий диапазон стадий — от оксидной до сурьмяной — свидетельствует о длительности рудного процесса и значительных перспективах месторождения Бесапантау на благородно-металльное оруднение.

Самородное золото является основным продуктивным минералом. Наблюдаются в виде единичных свободных зерен в кварце, в сростках с арсенопиритом, пиритом. Развивается по трещинам и межзерновым интерстициям в пирит-арсенопиритовых агрегатах, обрастают галенитом и блеклыми рудами, что указывает на более позднее образование последних. Форма золотин изометрична, ксеноморфна, проволоковидна. Размеры золотин варьируются в диапазоне от 10 до 600 мкм. Особой формой золотоносности является тонкодисперсное насыщение зерен пирита и арсено-

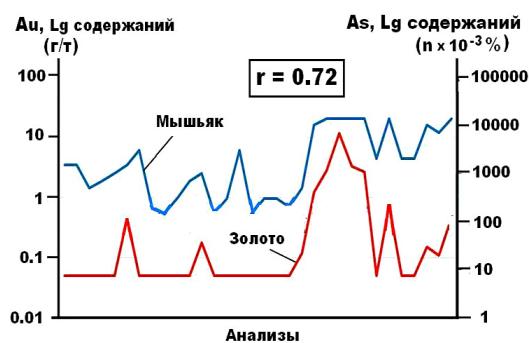


Рис. 9. Корреляция содержаний золота и мышьяка в рудах месторождения Бесапантау

Fig. 9. Correlation of gold and arsenic content in the ores of the Bespantau deposit

Заключение

Результаты проведенных исследований дают основания отнести месторождение Бесапантау к убого-



пирита частицами нанометровой размерности.

Литература / References

- Далимов Т. Н., Конеев Р. И., Ганиев И. Н., Ишбаев Х. Д. Металлогения золота и геодинамика северной окраины Туркестанского палеоокеанического бассейна // Современные проблемы металлогении: Материалы научной конференции, посвященной 90-летию академика Х. М. Абдуллаева. Ташкент: АН РУзб, 2004. С. 142–144.
- Dalimov T. N., Koneev R. I., Ganiev I. N., Ishbaev Kh. D. *Metallogeniya zolota i geodinamika severnoy okrainy Turkestanskogo paleoceanicheskogo basseyna* (Gold metallogeny and geodynamics of the northern margin of the Turkestan paleocean basin). Modern problems of metallogeny: Proceedings of the scientific conference dedicated to the 90th anniversary of Academician Kh. M. Abdullaeva. Tashkent: RUAS, 2004, pp. 142–144.
- Конеев Р. И., Холматов Р. А., Кривошеева А. Н. Нахождения и микронаноансамбли золота — индикаторы условий образования, размещения и типизации орогенных месторождений Узбекистана (Южный Тянь-Шань) // Записки РМО. 2019. № 4. С. 30–45.
- Koneev R. I., Kholmatov R. A., Krivosheeva A. N. *Nakhozhdeniya i mikro-nanoansamibli zolota — indikatory usloviy obrazovaniya, razmeshcheniya i tipizatsii orogennykh mestorozhdeniy Uzbekistana (Yuzhnyy Tyan'-Shan')* (Findings and micro-nanoensembles of gold as indicators of the conditions for the formation, location and typification of orogenic deposits in Uzbekistan (Southern Tien Shan)). Proc. of RMS, 2019, No. 4, pp. 30–45.
- Конеев Р. И., Халматов Р. А., Мун Ю. С. Золоторудные месторождения Узбекистана: минерально-геохимический стиль, закономерности размещения и формирования // Геология и минеральные ресурсы. 2009. № 4. С. 11–24.
- Koneev R. I., Kholmatov R. A., Mun Yu. S. *Zolotorudnyye mestorozhdeniya Uzbekistana: mineral'no-geokhimicheskiy stil', zakonomernosti razmeshcheniya i formirovaniya* (Gold deposits of Uzbekistan: mineral-geochemical style, regularities of location and formation). Geology and Mineral Resources, 2009, No. 4, pp. 11–24.
- Костицын Ю. А. Rb-Sr изотопные исследования месторождения Мурунтау. Рудоносные метасоматиты // Геохимия. 1994. № 4. С. 486–497.
- Kostitsyn Yu. A. *Rb-Sr izotopnyye issledovaniya mestorozhdeniya Muruntau. Rudonosnyye metasomatity* (Rb-Sr isotopic studies of the Muruntau deposit. Ore-bearing metasomatites). Geochemistry, 1994, No. 4, pp. 486–497.
- Рудные месторождения Узбекистана / Отв. ред. Н. А. Ахмедов. Ташкент: ИМР, 2001. 661 с.
- Rudnyye mestorozhdeniya Uzbekistana* (Ore deposits of Uzbekistan). Ed. N. A. Akhmedov. Tashkent: IMR, 2001, 661 p.
- Хамрабаев И. Х. Петролого-геохимические критерии ру-

доносности магматических комплексов (на примере Узбекистана). Ташкент: Фан, 1969. 471 с.

Хамрабаев И. Kh. *Petrologo-geokhimicheskiye kriterii rudonosnosti magmaticheskikh kompleksov (na primere Uzbekistana)* (Petrological and geochemical criteria for the ore content of igneous complexes (example of Uzbekistan)). Tashkent: Fan, 1969, 471 p.

Цой В. Д., Королева И. В., Алимов Ш. П. Природные типы руд золоторудных месторождений Узбекистана. Ташкент: ГП «НИИМР», 2015. 156 с.

Tsoi V. D., Koroleva I. V., Alimov Sh. P. *Prirodnyye tipy rud zolotorudnykh mestorozhdeniy Uzbekistana* (Natural types of ores of gold deposits in Uzbekistan). Tashkent: NIIMR, 2015, 156 p.

Цой В. Д., Королева И. В., Сайитов С. С., Булин С. Е. Стадийность гипогенного минералообразования рудных месторождений Узбекистана и её значение при оценке перспективности разведуемых объектов // Геология и минеральные ресурсы. 2020. № 1. С. 15–18.

Tsoi V. D., Koroleva I. V., Sayitov S. S., Bulin S. E. *Stadiynost gipogenного mineraloobrazovaniya rudnykh mestorozhdeniy Uzbekistana i yego znachenije pri otseinke perspektivnosti razveduyemykh obyektov* (Staging of hypogenic mineral formation of ore deposits in Uzbekistan and its significance in assessing the prospects of explored objects). Geology and Mineral Resources, 2020, No. 1, pp. 15–18.

Goldfarb R. J., Taylor R. D., Collins G. S., Goryachev N. A., Orlandini O. F. Phanerozoic continental growth and gold metallogeny of Asia // Gondvana Rearch. 2013. V. 25. № 1. P. 48–102.

Koneev R., Ignatikov E., Turesebekov A., Aripov U., Kholmatov R., Kodirov O., Usmanov M. Gold ore deposits of Uzbekistan: geochemistry and nanomineralogy of tellurium and selenium // Geochemistry, mineralogy and petrology. 43. Sofia. 2005. P. 102–107.

Koneev R. I., Seltmann R. South Tien Shan orogenic belt: structure, magmatism and gold mineralization (Uzbekistan) // Geophysical Research Abstracts. 2014. V. 16. EGU2014-7384-1.

Minerals Commodity Summaries, U.S. Geological Survey. Reston, Virginia. 2022. P. 202. <https://doi.org/10.3133/mcs2022>.

Morelli R., Creaser R., Seltmann R., Stuart F., Selby D., Graupner T. Age and source constraints for the giant Muruntau gold deposits, Uzbekistan, from coupled Re-Os-He isotopes in arsenopyrite // Geological Society of America. Geology. 2007. V. 35. № 9. P. 795–798.

Yakubchuk A. S., Shatov V. V., Kirwin D., Edwards A. Tomurtogoo O., Bardach G., Buryak V. A. Gold and Base Metal Metallogeny of the Central Asian Orogenic Supercollage: Society of Economic Geology // Economic Geology 100th Anniversary Volume. 2005. P. 1035–1068.

Received / Поступила в редакцию 31.03.2023



Периодический закон Д. И. Менделеева, космогеохимическая система Ю. Г. Щербакова и перспективы развития минералого-геохимических исследований

А. В. Кокин¹, В. И. Силаев², М. А. Кокин³, А. Ф. Хазов²

¹Южно-Российский институт управления Российской академии народного хозяйства при Президенте РФ, Ростов-на-Дону, Россия; alex@avkokin.ru

²Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

³Даремский университет, Дарем, Великобритания; mathew.kokin@gmail.com

Проанализированы открытый замечательным российским геохимиком Ю. Г. Щербаковым закон космогеохимической дифференциации и сформулированная на его основе геохимическая классификация элементов в масштабе Периодической системы Д. И. Менделеева. На основании новых результатов исследований показано, что в земных геологических и биологических объектах достаточно отчетливо сохраняются признаки фундаментального космического кода распределения химических элементов.

Ключевые слова: Ю. Г. Щербаков, закон космогеохимической дифференциации элементов, открытие сульфидно-индийево-марганцевого месторождения.

D. I. Mendeleev's Yu. periodic law, G. Shcherbakov's cosmogeochemical system and prospects for the development of mineralogical and geochemical investigations

А. В. Кокин¹, В. И. Силаев², М. А. Кокин³, А. Ф. Хазов²

¹South-Russian Institute of Management of the Russian Presidential Academy of National Economy, Rostov-on-Don, Russia; alex@avkokin.ru,

²Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar, Syktyvkar, Russia; silaev@geo.komisc.ru, akhazov@geo.komisc.ru

³Durham University. Durham, UK; mathew.kokin@gmail.com

The law of cosmogeochemical differentiation discovered by the remarkable Russian geochemist Yu. G. Shcherbakov and the geochemical classification of elements formulated on its basis on the scale of the Periodic system of D. I. Mendeleev are analyzed. Based on new research results, it is shown that signs of the fundamental cosmic distribution code of chemical elements are quite clearly preserved in terrestrial geological and biological objects.

Keywords: Yu. G. Shcherbakov, law of cosmogeochemical differentiation of elements, discovery of sulfide-indium-manganese deposit.

Давным-давно окончен бой,
Руками всех друзей
Положен парень в шар земной
Как будто в мавзолей.

С. Орлов, воин и русский поэт

Введение

Есть различные способы движения научной мысли к познанию естественных законов эволюции сложнейших природных систем, какими являются минеральные и геохимические. Один из этих способов — исследование проявлений фундаментальных законов минералообразования в различных геологических обстановках. Результатом таких исследований являются не только совершенствование знаний о рудообразовании, методов поиска и утилизации рудных месторож-

дений, но и стимулирование прогресса в области создания новых научных и научно-экспериментальных технологий. Замечательной иллюстрацией последнего может служить разработка Юрием Гавриловичем Щербаковым современного варианта теории космогеохимической дифференциации, уже широко востребованной специалистами в области геолого-минералогических наук.

На протяжении всей своей научной деятельности Ю. Г. Щербаков в продолжение классических идей В. М. Гольдшмидта, Ф. Кларка, А. Ферсмана, К. Турекяна (Goldschmidt, 1934; Goldschmidt, 1954; Clarke, 1924; Ферсман, 1955; Turekian, Wedepohl, 1961) искал фундаментальные связи между свойствами элементов, определяемыми Периодическим законом Д. И. Менделеева, и закономерностями пространственного распределения элементов в геологической истории, что позволяло бы научно-обоснованно осуществлять про-

Для цитирования: Кокин А. В., Силаев В. И., Кокин М. А., Хазов А. Ф. Периодический закон Д. И. Менделеева, космогеохимическая система Ю. Г. Щербакова и перспективы развития минералого-геохимических исследований // Вестник геонаук. 2023. 6(342). С. 29–36. DOI: 10.19110/geom.2023.6.4

For citation: Kokin A. V., Silaev V. I., Kokin M. A., Khazov A. F. D. I. Mendeleev's Yu. periodic law, G. Shcherbakov's cosmogeochemical system and prospects for the development of mineralogical and geochemical investigations Vestnik of Geosciences, 2023, 6(342), pp. 29–36, doi: 10.19110/geom.2023.6.4



гнозы, поиски и разведки рудных месторождений. Следует подчеркнуть, что, как это случается с такого рода людьми, Юрий Гаврилович был одаренным многообразно, в частности занимался живописью и талантливым сочинительством (рис. 1).



Рис. 1. Автобиографическая книга и автопортрет (Щербаков, 2005)*

Fig. 1. Autobiographical book and self-portrait (Shcherbakov, 2005)

Закон космогеохимической дифференциации

В результате исследований Ю. Г. Щербаковым была открыта фундаментальная закономерность геохимической эволюции Земли с образованием земной коры в ходе деплетирования первичной метеоритоподобной мантии, состав которой был реконструирован еще В. Масоном (Mason, 1962). В качестве геохимической базы Ю. Г. Щербаков использовал систему кларков, рассчитанных А. П. Виноградовым (Виноградов, 1962). Проведенный анализ показал, что по характеру и степени участия в глобальной дифференциации химические элементы образуют четыре группы: 1) центростремительных элементов, преимущественно сохраняющихся в мантии; 2) минимально-центробежных элементов, незначительно участвующих в процессах мантийно-корового разделения вещества; 3) дефицитно-центробежных, более склонных к миграции; 4) центробежных, наиболее подвижных и вследствие этого концентрирующихся в земной коре (Щербаков, 1969; 1976). В итоге оказалось, что выявленное геохимическое разделение элементов замечательно скоррелировалось именно с химическими (менделеевскими) свойствами элементов, что было подме-

* Кроме всего прочего Ю. Г. Щербаков пережил оккупацию гитлеровцами своего родного города — Ростова-на-Дону. в 1942 г. 15-летнего мальчика Юру включили в число заложников, отобранных для расстрела за ликвидацию подпольщиками немецко-фашистского офицера. Чудом остался жив. в 1951 г. окончил учебу в Ростовском госуниверситете, работал в Западной Сибири старшим геологом, начальником геолого-съемочных партий, техническим руководителем поисково-разведочной экспедиции. С 1958 г. до кончины трудился в Институте геологии и геофизики СО АН СССР и РАН.

ченено еще Виктором Морицом Гольдшмидтом, который подразделял элементы на сидерофильные (аналог щербаковских центростремительных), халькофильные (минимально-центробежных) и литофильные (дефицитно-центробежных и центробежных). На основе выявленной закономерности Ю. Г. Щербаков разработал систему оценок степени геохимической дифференцированности магматических, гидротермально-метасоматических пород и оруденений, по которой можно судить и о глубинности первоисточников вещества, и о протяженности путей миграции, и о так называемой металлогенической специализации по Ю. А. Билибину (Щербаков, 1965; 1974; Золото..., 1976; Геохимия рудообразующих систем, 1989). Тем самым создавались предпосылки к суждениям не только об эндогенной рудоносности, но и о геохимической связи магм с вмещающей матрицей осадочных и метаморфических пород, т. е. средой, в которой реализуется магматогенное рудообразование. При этом отклонения концентраций элементов в рудах от геохимически ожидаемого, например смещение относительных концентраций из области центростремительных в область центробежных элементов, Ю. Г. Щербаков связывал именно с влиянием окружающих рудообразующих магматитов осадочных пород. Это очень близко согласовалось с результатами наших исследований в рудных провинциях Южного Верхоянья в Якутии. Оказалось, что пространственная связь масштабных концентраций золота с кислым магматизмом в этом регионе обычно наблюдается там, где в составе вмещающих черносланцевых толщ позднего карбона и ранней перми содержания золота превышали кларк земной коры в 2.5–12 раз (с учётом аномальных концентраций золота в составе пирита-марказита, присутствующего в этих толщах). Ю. Г. Щербаков об этом сообщал следующее: «...любые излишки элементов против эвтектических соотношений специфичным для каждого уровня температур и давлений способом стремятся покинуть расплав. Поэтому развитие, например, гранитоидного очага за счёт субстрата с нескользким больше, чем 1–2 мг/т, содержаниями золота приводит к избыточности этого металла в магме» (Щербаков, 1974). Другими словами, чтобы процесс рудообразования реализовался, необходимо наличие существенных градиентов концентрации элементов на границах магматитов и вмещающих осадочных комплексов. В противном случае рудообразование либо не происходит, либо ведёт к образованию незначительных рудных концентраций.

По щербаковской версии, глобальная геохимическая дифференциация реализуется, с одной стороны, в глобальном масштабе — в виде минералого-геохимической зональности земных оболочек, а с другой — в более локальных масштабах — рудных узлов, рудных полей, отдельных месторождений (Силаев, 1982, 1987). Кроме того, эта дифференциация согласуется с Периодическим законом изменения химических свойств элементов по Д. И. Менделееву. То есть выявленные Ю. Г. Щербаковым геохимические закономерности оказались прежде всего трансляцией на геологическую природу фундаментальных свойств химических элементов.

Как показала практика геохимических исследований в районе юго-восточного обрамления Сибирской платформы (Юго-Восточная Якутия), распределение



Таблица 1. Временная циклично-зональная последовательность локализации точек минерализации, проявлений, месторождений в структурах юго-восточного обрамления Сибирской платформы

Table 1. Temporal cyclic-zonal sequence of localization of mineralization points, manifestations, deposits in the structures of the southeastern framing of the Siberian Platform

Проявления и месторождения, локализованные на различных стратоуровнях земной коры Occurrences and deposits localized at different stratal levels of the earth's crust					
Fe, Au + Cu, Zn, Pb	Pb, Zn+Ge	Fe, Au + Cu	As, Au + Ag	Zn, Pb + Au, Bi, Te + Ag, Sb	Cu, W + Au, Sb + Hg
рифей Riphean	венд Vendian	девон Devonian	поздний карбон – пермь / Late Carboniferous – Permian	пермь Permian	триас Triassic
Кыллахский выступ / Kyllakh ledge				Южно-Верхоянский синклиниорий South Verkhoyansk synclinorium	
Сетте-Дабанский антиклиниорий Sette-Daban Anticlinorium				Сартангский синклиниорий Sartang synclinorium	

химических элементов в разрезе земной коры мощностью свыше 30 км – от рифея до мела – не только согласовалось с принципами глобальной геохимической дифференциации по Ю. Г. Щербакову, но и выражалось в геохимически закономерном пространственном распределении конкретных рудных минерализаций и оруденений (табл. 1).

Прикладной аспект закона космогеохимической дифференциации

Идеи Ю. Г. Щербакова были с энтузиазмом восприняты прежде всего геологами-практиками, поскольку в этих идеях просматривалась перспектива полезной ревизии оценок рудных объектов на новой научной основе (Кокин, 2005; 2009), а не только на основе геологических факторов (Рундквист, Неженский, 1975) и статистических расчетов (Барсуков и др., 1981). Значительную роль в новых прогнозах, поисках и оценках рудоносности стали играть фундаментальные химические закономерности, как это уже случилось, например, в прикладной химии (Stoker, 2007; Kotz et al., 2009; Myers, 2003).

В конце 1980-х годов якутские геологи в рамках обмена опытом пригласили Ю. Г. Щербакова в Аллах-Юньскую геолого-разведочную экспедицию ПГО «Якутскгеология» для проведения трёхдневного семинара по практическому использованию его геохимических идей. Помнится, он был в восторге от такого приглашения. Он щедро делился с геологами своими идеями и практическими наработками. Геологи-практики со своей стороны усматривали в нем пример настоящего учёного-подвижника. В 1985 г. первым автором настоящей статьи был составлен проект на минералого-геохимическое картирование масштаба 1:100000 на часть юго-восточной территории Южно-Верхоянской металлогенической провинции в районе хр. Сунтар-Хаята. К этому времени в соответствующей геологической экспедиции были рассчитаны региональные кларки наиболее распространённых химических элементов (Кокин, Кокина, 1986а, 1986б; Кокин, 1988). На упомянутой территории в составе терригенных пород поздней перми, перекрываемых существенно кислым по составу вулканогенно-осадочным комплексом, уже были выявлены сверхкларковые содержания марганца ($KK > 2.5$), а в составе широко распространённых здесь точек с оловополиметаллической

минерализацией постоянно отмечалась микропримесь алабандина.

В результате минералого-геохимического картирования в современных аллювиальных отложениях был обнаружен обломок с массивным крупнокристаллическим алабандином. На основании этой находки первым автором статьи была выдвинута гипотеза о возможности обнаружения в коренном залегании массивных алабандиновых руд в позднепермских породах с надкларковыми содержаниями марганца. Исследование уже оконтуренных участков таких пород, перекрытых вулканитами кислого состава, привели к открытию Высокогорного месторождения в виде серии протяжённых массивных алабандиновых жил мощностью до 2 м на площади около 7 км² (Кокин, 2006). Позже в алабандиновых рудах обнаружились высокие концентрации индия, обусловленные множеством индивидуальных минералов, и Высокогорное месторождение было переаттестовано из сульфидно-марганцевого в беспрецедентное сульфидно-индиево-марганцевое (Кокин и др., 2010; Silaev et al., 2013; Силаев и др., 2023). В массивных алабандиновых рудах средние содержания марганца по отдельным рудным телам составили 57–59 мас.%; олово+свинец+цинк – около 2 мас.%, серебра и индия – по 300 г/т. В отдельных пробах отмечались содержания золота до 4 г/т. В итоге алабандиновые руды Высокогорного месторождения были отнесены к промышленным и комплексным по составу – с попутным извлечением индия, серебра, олова, свинца, цинка. По результатам предварительной оценки прогнозные ресурсы только марганца на месторождении достигают 3.5 млн т. Разработанная технология его извлечения позволила получить металлический марганец с чистотой 99.99% (Кокин, 2009).

Таким образом, именно на основе теоретических построений Ю. Г. Щербакова удалось обнаружить уникальное рудное месторождение, способное в значительной степени обеспечить Россию весьма промышленно актуальным металлом – индием. В знак признательности учёному, практически предвосхитившему это открытие, была посвящена монография коллектива авторов (Кокин и др., 2011).

Открытие месторождения оказалось, разумеется, неслучайным, поскольку его авторы исходили из научного предсказания о возможности группировки рудообразующих элементов в соответствии с их фундаментальными химическими и геохимическими свойствами.

ствами с последующей дифференцированной локализацией на разнообразных геохимических барьерах, в частности на границах осадочных пород и магматитов. В рассматриваемом нами случае химической первопричиной образования алабандиновых руд являются близкие по свойствам переходные металлы — марганец и железо, расположенные в верхнем полупериоде четвёртого периода Периодической системы. Это наделяет упомянутые элементы способностью к формированию принципиально разных по составу минералов и руд в различных геологических условиях и средах. Известно, что марганец в природе проявляет более сильные окси菲尔ные свойства, концентрируясь преимущественно в форме кислородных соединений, и лишь изредка образует сульфиды, в основном как примесь в сульфидах железа (табл. 2). Железо, в отличие от марганца, концентрируется в рудах, как в оксидных, так и сульфидных формах, но при этом весьма контрастно. То есть марганец и железо как переходные элементы проявляют, хотя и в разной степени, но схожим образом, сродство к разным окислителям — кислороду и сере. Однако в силу значительно большего сродства к сере именно железо, как правило, сильно преобладающее по концентрации, образует сульфиды, в которых марганец лишь рассеивается, почти не образуя собственных сульфидных минералов. И только в условиях сильного преобладания по концентрации над железом марганец получает возможность масово проявить свои халькофильные свойства. Вот так и образовалось Высокогорное месторождение, на котором значительные содержания сульфидов железа обнаружились только на выклиниваниях алабандиновых жил.

В указанной выше связи значительный интерес на Высокогорном месторождении представляет собой распределение основных металлов-примесей в составе сульфидов железа и марганца (рис. 2). Для разных сульфидов железа здесь выявляется близкая к согласованной периодическая зависимость распределения концентраций металлов в составе большинства сульфидов, повторяя такую зависимость в разной степени геохимически дифференцированных субстратах — метеоритах, лунном грунте и земной коре. Лишь для алабандина эта согласованность несколько нарушается —

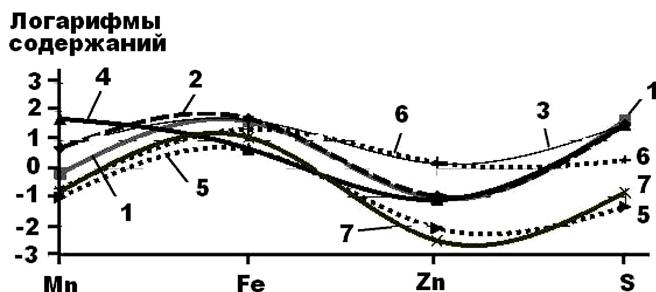


Рис. 2. Характер распределения средних содержаний элементов в составе сульфидов в Высокогорном месторождении и в разной степени геохимически дифференцированных космогеологических субстратах: 1 — пирите, 2 — троилите, 3 — пирротине, 4 — алабандине, 5 — земной коре, 6 — каменных метеоритах, 7 — лунном реголите

Fig. 2. The nature of the distribution of the average contents of elements in the composition of sulfides in the Vysokogornoje deposit and geochemically differentiated cosmogeological substrates to varying degrees: 1 — pyrite, 2 — troilite, 3 — pyrrhotite, 4 — alabandine, 5 — earth's crust, 6 — stony meteorites, 7 — lunar regolith

именно по причине аномально высокого содержания в этом сульфиде марганца.

Таким образом, появление микроколичеств алабандина в составе сульфидных руд месторождений может являться индикатором динамики изменчивости состава рудообразующих растворов в части пропорций между марганцем, железом и серой. Геохимические свойства марганца в ходе изменения состава рудообразующих растворов могут меняться от минимально-центробежных в кислородных условиях до центростремительных в сернистых. В случае значительных концентраций марганец может вставать на место железа.

Анализ показал, что закономерности глобальной геохимической дифференциации, сформулированные Ю. Г. Щербаковым, распространяются не только на горные породы, руды и минералы, но и на другие формы организации вещества, включая организмы и органоминеральные (включая витаминеральные, по Н. П. Юшкину) образования. Примером этого могут служить результаты исследований бактерий (Павлович

Таблица 2. Содержания основных рудообразующих элементов (мас. %) в составе минералов массивных алабандиновых руд в сравнении с кларками земной коры, каменных метеоритов и лунного реголита (Виноградов, 1962)

Table 2. Contents of the main ore-forming elements (wt. %) in the composition of minerals of massive alabandine ores in comparison with clarkes of the earth's crust, stony meteorites and lunar regolith (Vinogradov, 1962), (%)

Элементы Elements	Месторождение Высокогорное Vysokogornoje deposit				Земная кора Earth's crust	Метеориты Meteorites	Лунный грунт Lunar regolith
	пирит Pyrite	троилит Troilite	пирротин Pyrrhotite	алабандин Alabandin			
Mn	0.69	5.44	5.8	58.08	0.1	0.2	0.17
Fe	45.72	59.06	53	5.18	4.65	25	13
Zn	0.08	0.11	1.53	0.09	0.0083	1.7	0.003
S	52.8	35.9	37.6	36.72	0.047	2	0.15

Примечание. Содержания элементов в лунном грунте даны по усреднённым данным образцов, доставленных аппаратами «Аполлон-11», «Аполлон-12» и советским аппаратом «Луна-16».

Note. The contents of elements in the lunar soil are given according to averaged data samples delivered by Apollo 11, Apollo 12 and the Soviet Luna 16.



и др., 2019; Силаев и др., 2021) и конкриментов (Кокин и др., 2020а). Для этих объектов установлено весьма близкое волнообразное распределение микроэлементов, модально совпадающее с космогеохимической классификацией элементов по Ю. Г. Щербакову (рис. 3). Это позволяет сделать вывод о возможной связи образования конкриментов не только с составом потребляемой воды и пищи, как считалось ранее, но и с деятельностью бактерий. Более того, выявляющаяся в микроорганизмах и биоконкриментах закономерность распределения микроэлементов вполне наглядно коррелируется с закономерностью распределения тех же элементов в космогеологических неорганических субстратах (рис. 4). Последнее может свидетельство-

вать о космогеохимическом единстве, пусть и отдаленном, земного неорганического, органического живого и витаминералогического веществ.

Весьма любопытные данные получены Г. Е. Шумаковой (Шумакова, 2017) при изучении распределения содержаний химических элементов в почвах, грунтовых водах и агропродукции юга Ростовской области. Ею были установлены два факта инверсии геохимических свойств марганца и железа в зависимости от состояния среды (рис. 5). Например, в составе водорастворимых соединений реализуется последовательность уменьшения подвижности элементов в направлении от марганца к железу: $Mn > [Co, Ni, Cu, Pb, Cd] > Fe$. Наиболее инертным в этом ряду является железо, а наиболее подвижным — марганец. Валовая концентрация марганца в грунтовых водах превышает концентрацию железа в десятки раз. Ряд миграции подобных форм в составе выращиваемой агропродукции аналогичен. Собственно в почве (рис. 6) ряд подвижности элементов выглядит противоположным образом: $Fe > [Co, Ni, Pb, Cu, Cd] > Mn$. То есть в почвах марганец является наиболее инертным в сравнении с железом, а валовая концентрация марганца в этом случае уступает концентрации железа в десятки раз. Подвижность химических элементов кластера $[Co, Ni, Cu, Pb, Cd]$ в обоих случаях является промежуточной.

Таким образом, судя по данным Г. Е. Шумаковой, миграционная картина марганца и железа в ходе перегруппировок даже в гипергенно-экзогенной об-

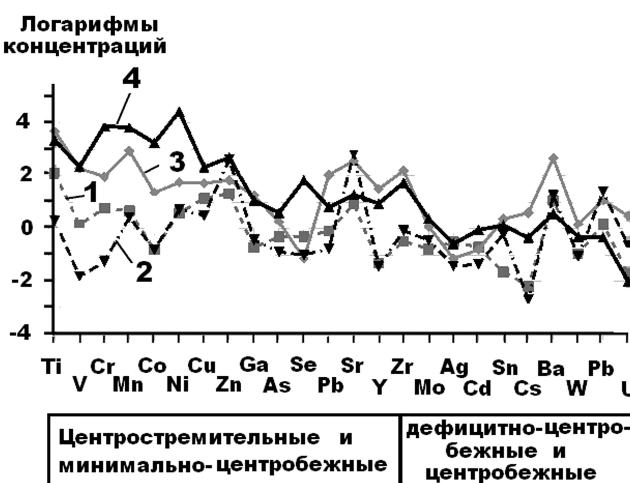


Рис. 3. Согласованное распределение логарифмов содержаний (г/т) элементов в составе бактерий (1) и конкриментов (2) человека

Fig. 3. Consistent distribution of logarithms of the contents (ppm) of elements in the composition of bacteria (1) and concrements (2) of a person

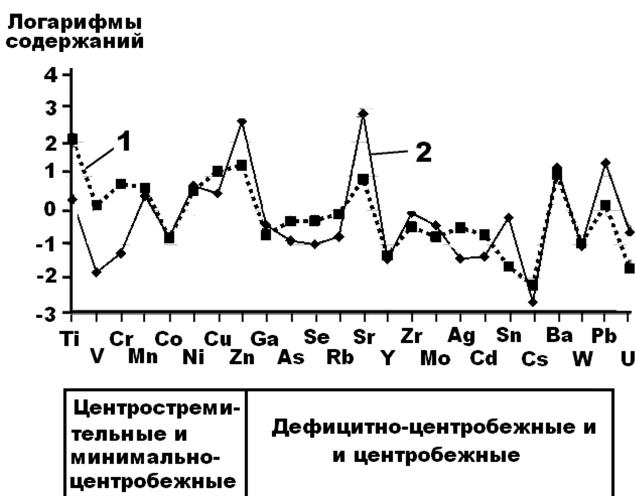


Рис. 4. Близко к согласованному распределение логарифмов содержаний (г/т) элементов в составе бактерий (1), конкриментов человека (2), земной коры (3) и Солнечной системы (4)

Fig. 4. The distribution of the logarithms of the abundances (ppm) of elements in the composition of bacteria (1), human calci (2), the earth's crust (3) and the solar system (4) is close to consistent

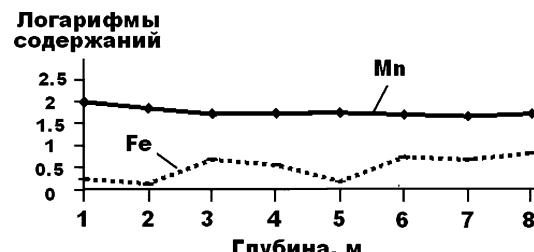


Рис. 5. Вариации содержаний марганца и железа (г/т) в составе водорастворимых соединений по разрезу от поверхности почв до глубины 8 м

Fig. 5. Variations in the contents of manganese and iron (ppm) in the composition of water-soluble compounds along the section from the soil surface to a depth of 8 m

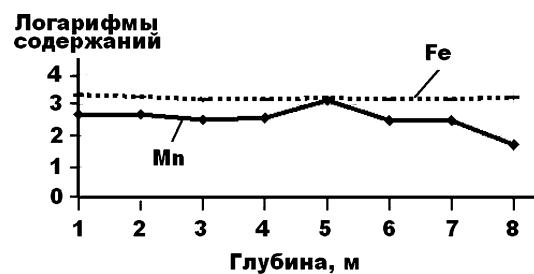


Рис. 6. Вариации содержаний марганца и железа (г/т) в составе почвы и грунтов по разрезу от поверхности почвы до глубины 8 м

Fig. 6. Variations in the content of manganese and iron (ppm) in the composition of soil and soil horizons along the section from the soil surface to a depth of 8 m



становке подчиняется закону геохимической дифференциации по Ю. Г. Щербакову. Это в какой-то степени объясняет и образование, например, железомарганцевых конкреций в морских и океанических сферах. В ходе этого процесса сначала образуются гётит-гидрогётитовые конкреции, затем происходит адсорбция ионов Mn^{2+} поверхностью железных оксид-гидроксидов, потом марганец окисляется и путем ионных замещений вытесняет восстановленные до Fe^{2+} ионы железа (Силаев, 2008). Процесс регулируется ресурсом Mn^{2+} в окружающей среде, который может находиться не только в составе водорастворимых соединений разного генезиса, но и в составеrudовмещающих толщ, как это было показано выше на примере Высокогорного месторождения.

Заключение

Открытие Ю. Г. Щербаковым закона космогеохимической дифференциации элементов было с энтузиазмом воспринято геологами-практиками, занимавшимися геологической съемкой, прогнозом, поисками и оценкой рудных месторождений. В частности, на основе геохимической системы Ю. Г. Щербакова была выдвинута гипотеза о возможности образования в эндогенных геологических условиях промышленных концентраций марганцевых руд в сульфидной форме. В ходе целевого минералого-геохимического картирования м-ба 1:100 000 в пределах развития терригенного верхоянского и вулканогенного охотского комплексов была не только подтверждена универсальность щербаковского принципа космогеохимической дифференциации, но и открыто беспрецедентное до настоящего времени потенциально промышленное сульфидно-индиево-марганцевое месторождение Высокогорное.

Проведенные впоследствии исследования геологических и биологических объектов показали, что никакая степень химической дифференциации вещества в истории Земли не ликвидирует полностью первично-космической периодичности в распределении щербаковских групп элементов, что можно расценивать как сохранение признака фундаментального космического кода распределения химических элементов на всех уровнях организации минерального и живого вещества в истории Земли и Солнечной системы.

Охарактеризованный выше закон космогеохимической дифференциации и соответствующую ему классификацию элементов Периодической системы следовало бы закрепить в геохимии как *принцип Ю. Г. Щербакова*.

Литература/References

- Барсуков В. Л., Григорян С. В., Овчинников Л. Н. Геохимические методы поисков рудных месторождений. М.: Наука, 1981. 319 с.
- Barsukov V. L., Grigoryan S. V., Ovchinnikov L. N. *Geokhicheskiye metody poiskov rudnykh mestorozhdeniy* (Geochemical methods of prospecting for ore deposits). Moscow: Nauka, 1981, 319 p.
- Виноградов А. П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных пород земной коры // Геохимия. 1962. № 7. С. 555–571.
- Vinogradov A. P. *Sredniye soderzhaniya khimicheskikh elementov v glavnnykh tipakh izverzhennykh porod zemnoy kory* (Average contents of chemical elements in the main types of igneous rocks of the earth's crust). *Geochemistry*, 1962, No. 7, pp. 555–571.
- Геохимия рудообразующих систем и металлогенический анализ / Под ред. Ю. Г. Щербакова. Новосибирск: Наука, 1989. 218 с.
- Geokhimiya rudoobrazuyushchikh sistem i metallogenicheskiy analiz* (Geochemistry of ore-forming systems and metallogenetic analysis). Ed. Yu. G. Shcherbakova. Novosibirsk: Nauka, 1989, 218 p.
- Гольдшмидт В. М. Три доклада по геохимии по приглашению Стокгольмской высшей школы и Минералогического общества, 2–3.02. 1934 / Пер. А. А. Саукова // Библиотека Пермского госуниверситета. № 7755.
- Goldshmidt V. M. *Tri doklada po geokhimii po priglasheniyu Stokgol'mskoy vysshey shkoly i Mineralogicheskogo obshchestva* (Three reports on geochemistry at the invitation of the Stockholm Higher School and the Mineralogical Society), 2–3.02. 1934 (translated by A. A. Saukov). Library of Perm State University, No. 7755.
- Золото и редкие элементы в геохимических процессах / под ред. Ю. Г. Щербакова. Новосибирск: Наука, 1976. 314 с.
- Zoloto i redkiye elementy v geokhicheskikh protsessakh* (Gold and rare elements in geochemical processes). Ed. Yu. G. Shcherbakova. Novosibirsk: Science, 1976. 314 p.
- Кокин А. В. Временная циклично-зональная последовательность накопления и рассеяния элементов в осадочных комплексах Якутии // ДАН СССР. 1988. Т. 300. № 1. С. 204–208.
- Kokin A. V. *Vremennaya tsiklichno-zonal'naya posledovatel'nost' nakopleniya i rasseyaniya elementov v osadochnykh kompleksakh Yakutii* (Temporal cyclic-zonal sequence of accumulation and dispersion of elements in sedimentary complexes of Yakutia). *Doklady Earth Sciences USSR*, 1988, V. 300, No. 1, pp. 204–208.
- Кокин А. В. Геологические и минералого-геохимические особенности нового типа марганцевой минерализации // Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2009. № 1. С. 5–14.
- Kokin A. V. *Geologicheskiye i mineralogo-geokhicheskiye osobennosti novogo tipa margantsevoy mineralizatsii* (Geological and mineralogical-geochemical features of a new type of manganese mineralization). *Problems of ferrous metallurgy and materials science*, 2009. No. 1. pp. 5–14.
- Кокин А. В. Оценка перспективности рудных объектов. Ростов н/Д: Ростиздат, 2005. 383 с.
- Kokin A. V. *Otsenka perspektivnosti rudnykh ob'yektov* (Evaluation of the prospects of ore objects). Rostov-on-Don: Rostizdat. 2005. 383 p.
- Кокин А. В. Стереогеохимия Ю. Г. Щербакова и проблемы геохимического картирования // Уральский геологический журнал. 2009. № 6. С. 88–92.
- Kokin A. V. *Stereogeokhimiya Yu. G. Shcherbakova i problemy geokhicheskogo kartirovaniya* (Stereogeochimistry of Yu. G. Shcherbakov and problems of geochemical mapping). *Ural Geological Journal*, 2009, No. 6, pp. 88–92.
- Кокин А. В. Трансляция самоподобия последовательности первичного распределения химических элементов в составе кластеров золоторудных месторождений //



- Современные проблемы геологии, геофизики и геоэкологии Северного Кавказа. М.: ИИЕТ РАН, 2017. Т. VII. Часть 1. С. 441–454.
- Kokin A. V. *Translyatsiya samopodobiya posledovatel'nosti pervichnogo raspredeleniya khimicheskikh elementov v sostave klasterov zolotorudnykh mestorozhdeniy* (Translation of self-similarity of the sequence of primary distribution of chemical elements in the composition of clusters of gold deposits). Modern problems of geology, geophysics and geoecology of the North Caucasus. Volume VII. Part 1. Moscow: IIET RAS, 2017, pp. 441–454.
- Кокин А. В. Уникальный марганцевый объект Якутии // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2006. № 6. С. 20–23.
- Kokin A. V. *Unikal'nyy margantsevyy ob'yekt Yakutii* (Unique manganese object of Yakutia). Mineral Resources of Russia. Economics and Management, 2006, No. 6. pp. 20–23.
- Кокин А. В., Кокина Т. И. Региональные кларки (геофон) осадочных, изверженных пород и минералов как основа геохимических поисков (на примере золотого оруденения Юго-Восточной Якутии) // Повышение эффективности геохимических методов поисков в таежных районах. Иркутск: Изд-во Института геохимии СО РАН. 1986а. С. 36–42.
- Kokin A. V., Kokina T. I. *Regional'nyye klarki (geofon) osadochnykh, izverzhennykh porod i mineralov kak osnova geokhimicheskikh poiskov* (na primere zolotogo orudeneniya Yugo-Vostochnoy Yakutii) (Regional clarks (geophone) of sedimentary, igneous rocks and minerals as a basis for geochemical prospecting (on the example of gold mineralization in South-Eastern Yakutia)). Improving the efficiency of geochemical methods of prospecting in taiga regions. Irkutsk: Publishing House of the Institute of Geochemistry SB RAS, 1986a, pp. 36–42.
- Кокин А. В., Кокина Т. И. Региональные кларки осадочных пород Южного Верхоянья // Математика и ЭВМ в геологии. Якутск: ЯФ СО АН СССР. 1986б. С. 121–123.
- Kokin A. V., Kokina T. I. *Regional'nyye klarki osadochnykh porod Yuzhnogo Verkhoyan'ya* (Regional clarks of sedimentary rocks of the Southern Verkhoyansk). Mathematics and Computers in Geology. Yakutsk: YaF SB AS USSR, 1986б, pp. 121–123.
- Кокин А. В., Силаев В. И., Батурина А. Л. Алабандин Якутии – новый минеральный тип промышленного оруденения марганца. Ростов н/Д: Ростиздат, 2011. 208 с.
- Kokin A. V., Silaev V. I., Baturin A. L. *Alabandin Yakutii novyy mineral'nyy tip promyshlennogo orudeneniya mangantsa* (Alabandin of Yakutia a new mineral type of industrial manganese mineralization). Rostov-on-Don: Rostizdat, 2011, 208 p.
- Кокин А. В., Силаев В. И., Павлович Н. В., Киселёва Д. В., Слюсарь А. В., Слюсарь А. А. О возможной связи мочекаменной болезни с деятельностью бактерий в организме человека // Наука Юга России. 2020а. Т. 16. № 1. С. 77–87.
- Kokin A. V., Silaev V. I., Pavlovich N. V., Kiseleva D. V., Slyusar A. V., Slyusar A. A. *O vozmozhnoy svyazi mочекamennoy bolezni s deyatel'nost'yu bakteriy v organizme cheloveka* (On the possible connection of urolithiasis with the activity of bacteria in the human body). Science of the South Russia, 2020а, V. 16, No. 1, pp. 77–87.
- Кокин А. В., Силаев В. И., Павлович Н. В., Киселёва Д. В., Слюсарь А. В. О соответствии распределения микроэлементов в составе современных бактерий закону периодичности космогеохимической распространенности химических элементов // Вестник геонаук. 2020б. № 7. С. 3–8. DOI: 10.19110/geom.2020.7.1.
- Kokin A. V., Silaev V. I., Pavlovich N. V., Kiseleva D. V., Slyusar A. V. *O sootvetstvii raspredeleniya mikroelementov v sostave sovremennykh bakteriy zakonu periodichnosti kosmogeokhimicheskoy rasprostranennosti khimicheskikh elementov* (On the correspondence of the distribution of microelements in the composition of modern bacteria to the law of periodicity of the cosmogeochimical abundance of chemical elements). Vestnik of Geosciences, 2020b, No. 7, pp. 3–8. DOI: 10.19110/geom.2020.7.1.
- Кокин А. В., Силаев В. И., Киселёва Д. В., Филиппов В. Н. Новый потенциально промышленный тип оруденения // Доклады РАН. 2010. Т. 430. № 3. С. 372–377.
- Kokin A. V., Silaev V. I., Kiselyova D. V., Filippov V. N. *Novyy potentsial'no promyshlennyy tip orudeneniya* (A new potentially industrial type of facility). Report of the Russian Academy of Sciences. 2010. T. 430. No. 3. pp. 372–377.
- Кокин А. В. Сухоруков В. И., Шишигин П. Р. Региональная геохимия. Ростов н/Д: Ростиздат, 1999. 426 с.
- Kokin A. V., Sukhorukov V. I., Shishigin P. R. *Regional'naya geokhimiya* (Regional geochemistry). Rostov-on-Don: Rostizdat, 1999, 426 p.
- Кузнецов В. А., Щербаков Ю. Г. Устойчивые вариации химизма в петро- и магмогенезисе. Новосибирск: Наука, 1986. 255 с.
- Kuznetsov V. A., Shcherbakov Yu. G. *Ustoychivyye variatsii khimizma v petro- i magmogenezise* (Stable variations of chemistry in petro- and magma genesis). Novosibirsk: Science, 1986, 255 p.
- Павлович Н. В., Кокин А. В., Силаев В. И., Аронов Н. В., Цимбалистова М. В., Киселёва Д. В., Слюсарь А. В. Сравнительный анализ микроэлементов у бактерий разных видов // Актуальные вопросы изучения особо опасных и природно-очаговых болезней. Ростов н/Д, 2019. С. 309–313.
- Pavlovich N. V., Kokin A. V., Silaev V. I., Aronov N. V., Tsimbalistova M. V., Kiseleva D. V., Slyusar A. V. *Sravnitel'nyy analiz mikroelementov u bakteriy raznykh vidov* (Comparative analysis of trace elements in bacteria of different species). Topical issues in the study of especially dangerous and natural focal diseases. Rostov-on-Don, 2019, pp. 309–313.
- Силаев В. И. Зональность рудных месторождений и полей как отражение геохимической дифференциации. Сыктывкар, 1987. 24 с. (Научные доклады. Вып. 173)
- Silaev V. I. *Zonal'nost' rudnykh mestorozhdeniy i polей kak otrazheniye geokhimicheskoy differentsiatsii* (Zoning of ore deposits and fields as a reflection of geochemical differentiation). A series of preprints «Scientific reports», Issue 173, Syktyvkar, 1987, 24 p.
- Силаев В. И. Зональность Саурей-Лекынталбейского рудного узла и прогноз рудоносности Полярного Урала. Сыктывкар, 1982. 36 с. (Научные рекомендации – народному хозяйству. Вып. 36)
- Silaev V. I. *Zonal'nost' Saurey-Lekyntal'beyskogo rudnogo uzla i prognoz rudonosnosti Polyarnogo Urala* (Zoning of the Saurey-Lekyntalbey ore cluster and forecast of the ore potential of the Polar Urals). A series of preprint messages «Scientific recommendations for the national economy», Issue 36, Syktyvkar, 1982, 36 p.



Силаев В. И. Механизмы и закономерности эпигенетического минералообразования. Екатеринбург: Наука, 2008. 405 с.

Silaev V. I. *Mekhanizmy i zakonomernosti epigeneticheskogo mineraloobrazovaniya* (Mechanisms and patterns of epigenetic mineral formation). Ekaterinburg: Nauka, 2008, 405 p.

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

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

Силаев В. И., Кокин А. В., Филиппов В. Н., Хазов А. Ф., Кравцов Р. В. Сопутствующая сульфоантимонидная минерализация на уникальном сульфидно-индиево-марганцевом месторождении в России // Проблемы минералогии, петрографии и металлогенеза. Научные чтения памяти П. Н. Чирвинского. Вып. 26. Пермь: ПГНИУ. 2023. С. 236–244.

Silaev V. I., Kokin A. V., Filippov V. N., Khazov A. F., Kravtsov R. V. *Soputstvuyushchaya sul'foantimonidnaya mineralizatsiya na unikal'nom sul'fidno-indiyevo-margantsevom mestorozhdenii v Rossii* (Associated sulfoantimonide mineralization at a unique indium-manganese sulfide deposit in Russia). Problems of Mineralogy, Petrography and Metallogeny. Scientific readings in memory of P. N. Chirvinsky. Issue 26, Perm: PSNIU, 2023, pp. 236–244.

Рундквист Д. В., Неженский И. А. Зональность эндогенных месторождений. М.: Недра, 1975. 182 с.

Rundkvist D. V., Nezhensky I. A. *Zonal'nost' endogennykh mestorozhdeniy* (Zoning of endogenous deposits). Moscow: Nedra, 1975, 182 p.

Ферсман А. Е. Причины зонального распределения химических элементов в земной коре и Земле: избр. труды. М.: Изд-во АН СССР, 1955. Т. III. С. 345–365.

Fersman A. E. *Prichiny zonal'nogo raspredeleniya khimicheskikh elementov v zemnoy kore i Zemle* (Causes of the zonal distribution of chemical elements in the earth's crust and the Earth). Fav. Proceedings. V. III. Moscow: Publishing House of the Academy of Sciences of the USSR, 1955, pp. 345–365.

Шумакова Г. Е. Особенности миграции тяжёлых металлов из водорастворимых соединений почвы в разные части плода кабачков // Научный журнал КубГАУ. 2017. № 125. С. 1–13.

Shumakova G. E. *Osobennosti migratsii tyazholykh metallov iz vodorastvorimykh soyedineniy pochvy v raznye chasti ploda kabachkov* (Features of the migration of heavy

metals from water-soluble soil compounds to different parts of the squash fruit). Scientific journal of KubGAU, 2017, No. 125, pp. 1–13.

Щербаков Ю. Г. Геохимическая эволюция и рудные формации // Проблемы эндогенного рудообразования и металлогенеза. Новосибирск: Наука, 1976. С. 217–229.

Shcherbakov Yu. G. *Geokhimicheskaya evolyutsiya i rudnye formatsii* (Geochemical evolution and ore formations). Problems of endogenous ore formation and metallogeny. Novosibirsk: Nauka, 1976, pp. 217–229.

Щербаков Ю. Г. Геохимия золоторудных месторождений в Кузнецком Алатау и Горном Алтае. Новосибирск: Наука, 1974. 279 с.

Shcherbakov Yu. G. *Geokhimiya zolotorudnykh mestorozhdeniy v Kuznetskom Alatau i Gornom Altaye* (Geochemistry of gold deposits in Kuznetsk Alatau and Gorny Altai). Novosibirsk: Science, 1974, 279 p.

Щербаков Ю. Г. Картинки войны. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. 134 с.

Shcherbakov Yu. G. *Kartinki voyny* (Pictures of the war). Novosibirsk: Publishing house of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 2005, 134 p.

Щербаков Ю. Г. Периодичность кларковых отношений и геохимическая эволюция земной коры // Докл. АН СССР. 1965. Т. 161. № 2. с. 451–455.

Shcherbakov Yu. G. *Periodichnost' klarkovykh otnosheniy i geokhimicheskaya evolyutsiya zemnoy kory* (Periodicity of Clarke Relations and Geochemical Evolution of the Earth's Crust). Dokl. Academy of Sciences of the USSR, 1965, V. 161, No. 2, pp. 451–455.

Щербаков Ю. Г. Распределение элементов в Земле ирудность магм // Вулканализм и рудообразование. Новосибирск: Наука, 1969. С. 44–50.

Shcherbakov Yu. G. *Raspredeleniye elementov v Zemle i rudonosnost' magm* (Distribution of elements in the Earth and ore content of magmas). Volcanism and ore formation. Novosibirsk: Science, 1969, pp. 44–50.

Clarke F. W. The data of Geochemistry, 5, Augus. N. J. U. S. Dep. Interior, geol. Surv. 1924. 841 p.

Goldschmidt V. M. *Geochimistry*. Oxford and the Clarendon Press. Oxford. 1954. P. 730.

Kotz J. C., Treichel P., Townsend J. Chemistry and Chemical Reactivity. V. 2. Belmont: Thomson Brooks/Cole, 2009. 324 p.

Mason B. *Meteorites* New York, «J. W. Ley and Sons». 1962. 274 p.

Myers R. *The basics of chemistry*. Westport, Conn.: Greenwood Press, 2003. P. 61–67.

Silaev V. I., Kokin A. V., Kiseleva D. V., Piskunova N. N., Lutoev V. P. New potentially industrial type of indium sulfide-manganese ore // Indium: Properties, Technological Applications and Health Issues. New York: NOVA publishers, 2013. P. 261–284.

Stoker Stephen H. *General, organic, and biological chemistry*. New York: Houghton Mifflin, 2007. 68 p.

Turekian K. K., Wedepohl K. N. Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. Geol. Sok. America Bull. 1961. V. 72. № 6. P. 175–192.

Received / Поступила в редакцию 07.04.2023



Подготовка тетраэтоксисилана для получения сферических частиц кремнезема.

Часть 2. Примеси и их влияние на размеры формирующихся глобул

Д. В. Камашев

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

Монодисперсные сферические частицы кремнезема как основа для создания надмолекулярных 3D-матриц в настоящее время вызывают растущий интерес в связи с перспективами их широкого применения в синтезе новых нанокомпозитных материалов. При этом одна из основных проблем их широкомасштабного синтеза связана с нестабильным поведением тетраэтоксисилана (ТЭОС) в процессе гидролиза, что приводит как к отклонению самих частиц от заданного размера, так и их формы от сферической. В данной работе на основании исследования тетраэтоксисилана различных производителей нами были продолжены работы по определению основных факторов, способных оказывать влияние на процесс гидролиза тетраэтоксисилана и, как следствие, на монодисперсность и размеры формирующихся частиц, а также тех факторов, влияние которых незначительно. Для этого все образцы ТЭОС были исследованы различными физико-химическими методами анализа, включающими в себя ИК-Фурье и рамановскую спектроскопию, а также газовую хромато-масс-спектрометрию. В результате было показано, что наличие ди- и трисилоксанов в системе не оказывает значительного влияния на размеры формирующихся частиц кремнезема, при этом значительно увеличивая скорость образования сфер кремнезема. Более того, присутствие в исходном силане метоксильных групп и незначительное содержание этанола в системе также не влияет на стабильность размеров формирующихся частиц. В то же время замена части этоксильных групп в исходном ТЭОС на метильные или этильные как не способные участвовать в реакции гидролиза привносит значительный вклад в отклонение размеров формирующихся частиц кремнезема для различных образцов тетраэтоксисилана. Полученные результаты по влиянию примесей на размеры формирующихся глобул кремнезема являются важными, в том числе и для понимания процессов формирования природных надмолекулярных структур кремнезема.

Ключевые слова: монодисперсные сферические частицы кремнезема, надмолекулярные структуры, физико-химические методы анализа.

Preparation of tetraethoxysilane for the production of monodisperse spherical silica particles.

Part 2. Impurities and their influence on the size of the forming globules

D. V. Kamashev

Institute of Geology, Komi SC UB RAS, Syktyvkar

Monodisperse spherical silica particles, as a basis for creating supramolecular 3D matrices, are currently of increasing interest due to the prospects for their wide application in the synthesis of new nanocomposite materials. At the same time, one of main problems of their large-scale synthesis is associated with the unstable behavior of tetraethoxysilane (TEOS) during hydrolysis, which leads both to the deviation of the particles from a given size and their shape from a spherical one. In this paper, on the basis of the study of tetraethoxysilane from various manufacturers, we continued to work on determining factors that can influence the process of hydrolysis of tetraethoxysilane and, as a result, the monodispersity and size of the formed particles, and also other factors. To solve this task, all TEOS samples were studied by various physicochemical methods of analysis, including Fourier IR and Raman spectroscopy, gas chromatography-mass spectrometry. As a result of the studies, we showed that the presence of di- and trisiloxanes in the system did not significantly affect the size of the formed silica particles, while significantly accelerating the rate of formation of silica spheres. Moreover, the presence of methoxyl groups in the initial silane, and an insignificant content of ethanol in the system did not affect the size stability of the formed particles. At the same time, the replacement of part of the ethoxy groups in the initial TEOS by methyl or ethyl groups, as they are not capable of participating in the hydrolysis reaction, largely contribute to the deviation of sizes of the formed silica particles from each other. The results obtained on the effect of impurities on the size of the formed silica globules are important, among other things, for understanding the processes of formation of natural supramolecular structures of silica.

Keywords: monodisperse spherical silica particles, supramolecular structures, physicochemical methods of analysis.

Для цитирования: Камашев Д. В. Подготовка тетраэтоксисилана для получения сферических частиц кремнезема. Часть 2. Примеси и их влияние на размеры формирующихся глобул // Вестник геонаук. 2023. 6(342). С. 37–47. DOI: 10.19110/geov.2023.6.5

For citation: Kamashev D. V. Preparation of tetraethoxysilane for the production of monodisperse spherical silica particles. Part 1. Impurities and their influence on the size of the forming globules. Vestnik of Geosciences, 2023, 6(342), pp. 37–47, doi: 10.19110/geov.2023.6.5



Введение

Получение структурированного в трехмерном пространстве на наноуровне вещества является одной из востребованных задач современной микро- и нанотехнологии, не в последнюю очередь благодаря потенциально возможному широкому применению таких структурных элементов в электронике (Norris et al., 2004; Painter et al., 1999), оптических системах (Joannopoulos et al., 2008; Venditti et al., 2010), фотонике (Pan et al., 1997; Vunck et al., 2006), катализе (Marlow et al., 2009), создании новых нанокомпозитных материалов на их основе (Кувшинова и др., 2008; Ивичева и др., 2009).

В настоящее время существует значительное количество методов, позволяющих получать 2D-наноструктуры, большая часть из которых уже сейчас используется при производстве микро- и наноэлектроники, например различные методы фото- и электронно-лучевой литографии (Wendt et al., 1993), напыления (Bellessa et al., 2001), а также техника голограммии. При этом отдельно можно выделить методы, основанные на самосборке сферических частиц из коллоидных суспензий. Впервые реализованные на частицах латекса (Velev et al., 1997), в настоящее время они широко применяются в связи с их относительной дешевизной и простотой.

В отношении 3D-микро- и наноструктур ситуация значительно более сложная. По-прежнему возможно послойное применение литографических и голограммических методов для создания многослойных (3D) наноструктур, однако сложность и дороговизна подобных установок значительно растет с увеличением необходимого количества слоев. В этом направлении, как и в случае 2D-структур, методы получения надмолекулярных матриц на основе плотно упакованных сферических частиц кремнезема заданного размера (в интервале 100–800 нм) являются одним из наиболее простых и дешевых способов (Сердобинцева, Калинин, 2000). Разработанные во второй половине XX века для синтеза искусственных аналогов благородного опала (Stober et al., 1968), сейчас они находят широкое применение для создания матриц с наноразмерной 3D-структурой (Самойлович, 2004). Отдельно стоит отметить возможность создания оптических фотонных кристаллов. Наличие запрещенных зон в области длины волны видимого света открывает широкие возможности по управлению и контролю роста фотонных кристаллов (Kim et al., 2009; Nair et al., 2012; Amri et al., 2016).

Таким образом, существует значительный запрос на технологию синтеза высокоупорядоченных надмолекулярных 3D-структур, обладающих значительным ($>1 \text{ мм}^3$) пространственным совершенством упаковки монодисперсных (отклонение от среднего размера $<5\%$) сферических частиц кремнезема в интервале от 100 до 800 нм.

В настоящее время основным является метод, основанный на гидролизе тетраэтоксисилана в органическом растворителе в присутствии аммиака в качестве катализирующего и стабилизирующего агента (Stober et al., 1968). За прошедшее время он был значительно модернизирован, повысилась степень монодисперсности получаемых частиц, что в отличие от синтеза искусственных аналогов благородного опала является безусловно важным в электронике и фотонике. Тем не менее одна проблема до сих пор остается не ре-

шенной окончательно, и связана она с нестабильностью поведения тетраэтоксисилана (ТЭОС). Наряду с использованием продукта различных производителей, как импортных, так и российских, различной степени чистоты («х.ч.», «ос.ч.», «ч.д.а.»), в настоящее время применяется ряд методов очистки (подготовки) ТЭОС: методика Рябенко с соавторами (Рябенко и др., 1977), предварительный гидролиз (Stober et al., 1968), фракционная перегонка исходного ТЭОС, обработка ТЭОС аргоном для извлечения остатков воды (Маслов и др., 2022), а также комбинации этих методов. Однако все они не дают стабильных во времени результатов. Это в значительной степени усложняет на первый взгляд простой синтез частиц кремнезема и получение надмолекулярно упорядоченных структур на их основе.

Решение подобной задачи невозможно без определения основных причин, приводящих как к отклонению частиц по размерам, так и нарушению воспроизводимости результатов. Это, в свою очередь, невозможно без определения связи подобных нарушений с наличием тех или иных примесей элементов и различных соединений, являющихся как продуктами предварительного гидролиза ТЭОС, так и следствием технологии его промышленного производства, хранения и транспортировки. Несомненно, что причина подобной нестабильности поведения ТЭОС в реакции гидролиза является комплексной. Именно с этим связано большинство предыдущих, не совсем удачных попыток решить ее с применением только одного метода подготовки. В этой связи является важным не только определение перечня причин, оказывающих подобное комплексное действие, но и оценка степени их влияния на монодисперсность формирующихся сферических частиц. Необходимо знать, влияние каких факторов является критическим и должно быть устранено, а каких – незначительным и им можно пренебречь. Для этого необходим максимально широкий подход в используемых методах и методиках по оценке структуры, состава и наличия примесей в используемых компонентах.

Таким образом, существующая проблема по разработке методики получения сферических частиц кремнезема заданного размера, позволяющей получать воспроизводимые результаты, является одним из основных препятствий по широкому практическому применению надмолекулярных структур на основе монодисперсных сферических частиц кремнезема и новых материалов на их основе, что определяет высокую востребованность и актуальность представленных исследований.

Постановка задачи

В предыдущей части исследований, посвященных подготовке ТЭОС к реакции синтеза монодисперсных частиц (Камашев, 2022), нами была рассмотрена проблема влияния твердофазных примесей на размеры формирующихся в процессе гидролиза ТЭОС частиц кремнезема. Эксперименты, проведенные на различных образцах исходного тетраэтоксисилана при равных условиях, показали значительное содержание твердофазных примесей как в исходном перегнанном этаноле, так и образцах ТЭОС различных производителей. Сформировавшиеся при этом частицы кремнезе-



зема, несмотря на их синтез в одинаковых условиях, ожидали значительные отклонения по размерам (радиус полученных частиц колебался в интервале от 100 до 300 нм). После проведения предложенной нами процедуры ультрафильтрации исходных этанола и ТЭОС через тефлоновые мембранные с диаметром пор 50 нм, наряду со снижением интенсивности светорассеяния исходных компонентов, было отмечено значительное снижение отклонений размеров полученных сферических частиц кремнезема (разброс сократился до интервала 100–140 нм), а также повышение степени их монодисперсности. Основной причиной, по нашему мнению, стало наличие различного рода твердофазных примесей как в самом исходном ТЭОС (частицы состава SiO_2), так и в используемом этаноле (фазы, содержащие в своем составе: Fe, Ca, Mg, Si, реже Al, Zn, Na, Ti, K).

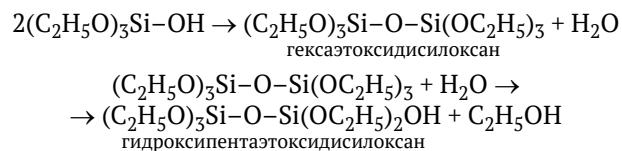
Однако, как нами было отмечено, наличие различных твердофазных примесей, которое может быть легко исправлено, является существенной, но далеко не единственной причиной плохой воспроизводимости размеров частиц кремнезема. Ранее отмечалось (Денискина и др., 1987), что наличие в исходном ТЭОС продуктов его гидролиза, а также продуктов их дальнейшей конденсации с образованием ди- и тримеров является одной из причин, влияющих на монодисперсность синтезируемых частиц. Другим, не менее важным фактором для получения стабильных и воспроизводимых результатов, являлось отсутствие воды в исходном ТЭОС. Наличие же в системе этанола никак не классифицировалось.

В данной работе нами продолжены исследования по выявлению факторов, влияющих на размеры формирующихся в результате гидролиза ТЭОС частиц кремнезема, а также степень их монодисперсности. Для этого исходные образцы тетраэтоксисилана различных производителей были проанализированы методами физико-химического структурного анализа, включающими в себя ИК-Фурье и рамановскую спектроскопию, а также газовую хромато-масс-спектрометрию (MMC). На основании полученных данных был проведен сравнительный анализ размеров частиц, образующихся при одинаковых условиях (температура, соотношение компонентов в реакции гидролиза), с наличием тех или иных примесей в исходных образцах тетраэтоксисилана. На качественном уровне определена степень их влияния на размеры формирующихся глобул кремнезема.

Используемые реагенты

Тетраэтоксисилан

Как известно (Химическая..., 1995), тетраэтоксисилан ($\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$) представляет собой простой эфир-ортокремниевой кислоты и этилового спирта, при этом он хорошо смешивается с органическими растворителями, водой и водными растворами кислот. В присутствии воды и водных растворов минеральных кислот происходит гидролиз тетраэтоксисилана с отщеплением этанола и последующей конденсацией гидроксисиланов согласно следующей схеме:



и так далее. В зависимости от условий гидролиза (температура, тип катализатора, наличие органического растворителя) образование полимера может происходить с различной скоростью. При недостатке воды реакция идет через образование поликремниевых эфиров, которые далее продолжают полимеризоваться с выделением поликремниевой кислоты, в дальнейшем образуя сферические частицы кремнезема, размер которых зависит от условий синтеза (Денискина и др., 1987). В то же время подобные процессы могут самопроизвольным, неконтролируемым образом проходить при любых контактах ТЭОС с воздухом и находящимися в нем парами воды. Все это приводит к тому, что со временем в исходном тетраэтоксисилане появляютсяmono-, ди- и тригидроксисиланы, а также продукты их конденсации: ди- и трисилоксаны. Кроме того, в зависимости от производителя и используемой им технологии синтеза, а также метода подготовки полученного тетраэтоксисилана в нем могут содержаться в различном количестве примеси, где часть этокси-групп ($-\text{OC}_2\text{H}_5$) заменяется на метокси- $(-\text{OCH}_3)$, метильные ($-\text{CH}_3$) или этильные ($-\text{C}_2\text{H}_5$) группы, а именно: тетраметилдиэтоксисилоксан, диэтоксидиметоксисилан, этилтриэтоксисилан, метокситриэтоксисилан, метилтриэтоксисилан и т. д. Все они, по нашему мнению, требуют проверки в качестве факторов, оказывающих влияние на реакцию гидролиза и в конечном счете на размеры и форму частиц кремнезема.

В качестве исследуемых образцов ТЭОС нами были использованы те же самые образцы, что и в первой части нашей работы по ультрафильтрации (Камашев, 2022) до ее проведения (табл. 1). Таким образом, анализу подвергался тетраэтоксисилан без какой-либо предварительной подготовки, чтобы исключить влияние любых подготовительных процедур.

Этанол

Используемый нами этиловый спирт был подготовлен согласно предложенной ранее (Камашев, 2022) методике, а именно перегнан и отфильтрован через фторопластовые мембранные с пористостью 50 нм, с контролем полученного результата методом рамановской спектроскопии. Подобная подготовка исключает возможность влияния твердофазных примесей, содержащихся в этаноле, на синтез частиц кремнезема, а все возможные отличия в их размерах и форме, в таком случае, связаны исключительно с составом исходного тетраэтоксисилана.

Методы исследования

Для исследования различных примесей в исходных образцах тетраэтоксисилана и их возможного влияния на процессы формирования частиц кремнезема в процессе гидролиза ТЭОС были использованы различные методы физико-химического анализа, включающие в себя ИК-Фурье и рамановскую спектроскопию, а также газовую хромато-масс-спектрометрию. Для определения размеров частиц и оценки их моно-

Таблица 1. Характеристики использованных в синтезе частиц кремнезема образцов ТЭОС в соответствии с их паспортом (Камашев, 2022)

Table 1. Characteristics of the TEOS samples used in the synthesis of silica particles, in accordance with their passport (Kamashев, 2022)

№	Дата изготовления Date of manufacture	Производитель Manufacturer	Классификация, содержание, % Classification, content, %	ТУ, код (для импортных производителей) TR, code (for foreign manufacturers)	Коэффициент преломления Refractive index	Содержание примесей, % Content of impurities, %		
						C ₂ H ₅ OH	H ₂ O	NH ₃
1	04.2005	ООО «Кремнийтехпром» Kremniytekhprom	ч.д.а.	ТУ 6-09-11-2153-94				
2	1998	–	–	–	1.3837	–	–	–
3	11.2020	ООО «Компонент реактив» Komponent Reaktiv	ос.ч. 14-5	СТП ТУ КОМП 2-312-11				
4	07.2020	ООО «Медсервис» (Старая Купавна) Medservis (Staraya Kupavna)	ос.ч. 14-5	ТУ 2637-187-44493179-2014				
5	06.2020	ООО «Ангара-реактив» Angara-reaktiv	ч.д.а.	ТУ 6-09-11-2153-94				
6	03.2021	АО «Экос-1» Ekos-1	ос.ч. 16-6 99.9%	ТУ 2637-187-44493179-2014				не более / no more 0.002
7	29.04.2021	Alfa Aesar	99.95%	Code: 40251		0.05	0.0022	0.0001
8	21.06.2021	Acros	99.9%	Code: 157810010	1.3831	менее / less 1		
9	15.03.2021	Aldrich	99.3%	Code: 131903				
10	30.04.2021	Sigma-Aldrich	99.8%	Code: 86578	1.383			

Примечание: По образцу № 2 данных никаких нет, кроме года изготовления. Образец взят для «слепого» сравнения с неизвестными параметрами относительно образцов, исходные параметры которых известны. Коэффициент преломления определен нами на рефрактометре ИРФ-454Б.

Note: Sample 2 has no information except year of manufacture. The sample was taken for a «blind» comparison of a sample with unknown parameters relative to samples with known initial parameters. The refractive index was determined by us on the IRF-454B refractometer.



дисперсности использовалась спектроскопия динамического рассеяния света (спектрометр PhotocorComplex).

Хромато-масс-спектрометрия

Исследования примесей в составе тетраэтоксисилана методом газовой хромато-масс-спектрометрии были проведены на спектрометре GCMS-QP2010Plus (Shimadzu, Япония) в ЦКП «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН. Полученные результаты по их составу и содержанию представлены в табл. 2.

Анализируя полученные данные, можно отметить, что практически во всех образцах, за исключением № 7, 8 и 10, где примеси отсутствуют, в том или ином количестве присутствует гексаэтоксидисилоксан. Действительно, при контакте с воздухом и длительном хранении первое, что происходит с исходным ТЭОС, это его частичный или полный гидролиз с последующим образованием дисилоксанов. Следует лишь отметить их значительное количество в образцах 2 и 5 и значительное в образце 9. При этом если в отношении образца 2 все относительно понятно — значительное (более 17 %) содержание дисилоксанов в нем связано с его длительным сроком хранения, то в отношении образца 5 возникает вопрос о причинах столь высокого содержания димеров. При этом ранее считалось (Денискина и др., 1987), что наличие дисилоксанов не оказывает какого-либо влияния на размеры и монодисперсность формирующихся частиц, негативное влияние оказывают лишь более длинные цепочки — три- и тетрамеры, от которых предлагалось избавляться, в том числе фракционной перегонкой исходного ТЭОС. Значения размеров сферических частиц, полученных с использованием исследованных нами образцов ТЭОС (рис. 1), это подтверждают. Согласно исследованиям, проведенным нами ранее (Камашев, Асхабов, 2017), для образцов ТЭОС, полученных в данных условиях, средний радиус частиц составляет значения ~100 нм.

В случае образца 5 мы видим значительное отклонение размеров частиц от среднего, однако у образца 2 такого отличия нет, несмотря на значительное содержание в нем дисилоксанов. Это может свидетельствовать о том, что отличия в размерах частиц, полученных из образца ТЭОС 5, не связаны с наличием в нем димеров, а имеют другую причину.

Еще один момент, который обращает на себя внимание, связан с наличием в исходном тетраэтоксисилане целого ряда соединений, где одна или несколько этокси-групп ($-\text{OC}_2\text{H}_5$) заменены на метокси ($-\text{OCH}_3$), метильные ($-\text{CH}_3$) или этильные ($-\text{C}_2\text{H}_5$). При этом следует учитывать, что влияние метокси-групп в целом незначительно, их гидролиз идет практически так же, как у этокси-групп. Образующийся при этом метанол не оказывает какого-либо значительного влияния. В то же время по этильным и метильным группам реакция гидролиза не пойдет, что отрицательным образом скажется на конденсации гидроксисиланов, приводя в том числе к обрыву цепи полимеризации. Следовательно, образцы 4, 5 и 9, содержащиеmono- и дисиланы с метильными и этильными группами, должны проявлять большую нестабильность в реакции их гидролиза и приводить к отклонению образующихся частиц кремнезема по размерам. Анализируя размеры частиц кремнезема, полученные из образцов ТЭОС 4, 5 и 9 (рис. 1), можно отметить, что во всех случаях мы имеем отклонения размеров частиц от среднего как в большую (5 и 9), так и меньшую (4) стороны. Более того, в образце 9 помимо значительного содержания дисилоксанов (0.43 %) и наличия метильных и этильных групп содержание тетраэтоксисилана ниже значений, приведенных в его паспорте, что, по нашему мнению, свидетельствует о нарушении либо технологии производства, либо условий и сроков его хранения. Исходя из полученных данных по содержанию дисилоксанов в исходных образцах тетраэтоксисила-

Таблица 2. Содержание основного вещества и примесей в исходном ТЭОС различных производителей согласно данным газовой хромато-масс-спектрометрии

Table 2. The content of the main substance and impurities in the initial TEOS of various manufacturers according to gas chromatomass-spectrometry

№	Тетраэтоксисилан, % Tetraethylsilicate, %	Гексаэтоксидисилоксан, % Hexaethoxydisiloxane, %	Тетраметилдиэтоксидисилоксан, % Tetramethyl-1,3-diethoxydisiloxane, %	Диэтоксидиметоксисилан, % Diethyldimethylorthosilicate, %	Этилтриэтоксисилан, % Ethyltriethoxysilane, %	Метокситриэтоксисилан, % Triethyl methyl orthosilicate, %	Метилтриэтоксисилан, % Methyltriethoxysilan, %
	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{O}_7\text{Si}_2$	$\text{C}_8\text{H}_{22}\text{O}_3\text{Si}_2$	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Si}$	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_3\text{Si}$	$\text{C}_7\text{H}_{18}\text{O}_4\text{Si}$	$\text{C}_7\text{H}_{18}\text{O}_3\text{Si}$
1	99.41	0.28		0.31			
2	75.25	17.64					0.43
3	99.51	0.07					
4	99.33	0.17	0.24	0.32			
5	97.93	1.50	0.35		0.45		
6	99.46	0.08		0.47			
7	100						
8	100						
9	98.85	0.43			0.27	0.20	0.25
10	100						

Примечание: Номера образцов представлены соответственно с таблицей 1.

Notes: The sample numbers are presented in accordance with Table 1.

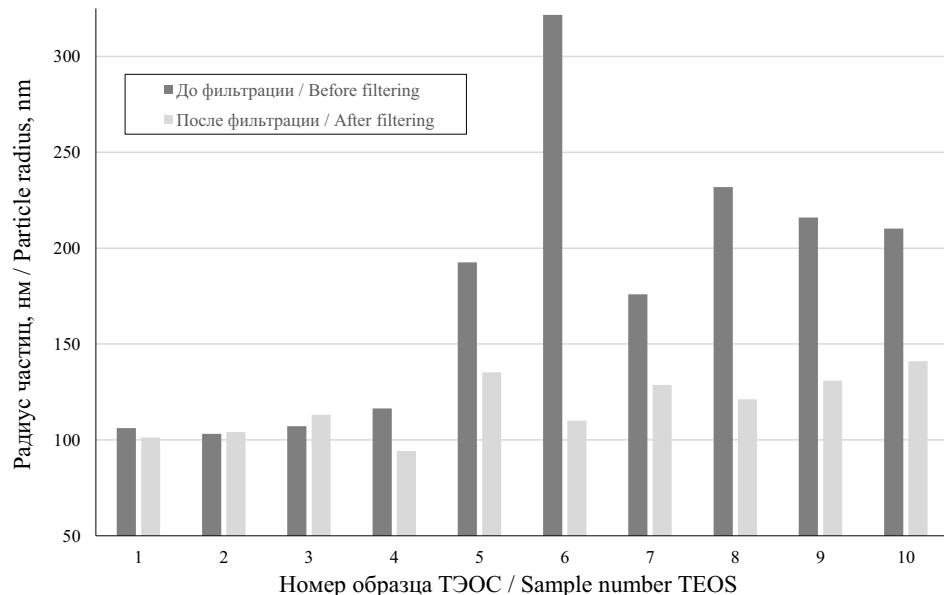


Рис. 1. Сравнение размеров частиц кремнезема, полученных в одинаковых условиях из ТЭОС различных производителей, как исходных, так и прошедших процедуру ультрафильтрации (Камашев, 2022). Номера образцов ТЭОС обозначены в соответствии с табл. 1

Fig. 1. Comparison of the sizes of silica particles obtained under the same conditions from TEOS of different manufacturers, both initial and ultrafiltered (Kamashev, 2022). The numbers of TEOS samples are designated in accordance with Table 1

нов различных производителей, мы сделали вывод о том, что их количество напрямую зависит от условий и времени хранения исследуемых ТЭОС и может служить в качестве критерия оценки относительного времени их производства.

Таким образом, на основании полученных данных нами сделано предположение об отрицательном влиянии этильных и метильных групп в исходном тетраэтоксисилане для получения воспроизводимых результатов в синтезе монодисперсных сферических частиц кремнезема из различных образцов тетраэтоксисилана. При этом незначительное содержание метокси- и этокси-групп наряду с присутствием дисилоксанов в исходном ТЭОС не оказывает значительного влияния на размеры и монодисперсность формирующихся глобул кремнезема.

ИК-спектроскопия

Исследования примесей в составе тетраэтоксисилана методом ИК-спектроскопии были проведены на ИК-Фурье-спектрометре IR Prestige-21 (Shimadzu, Япония) в ЦКП «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН. Ниже (рис. 2, а) представлены полученные результаты.

Согласно существующей интерпретации (Козлова и др., 1971), для ТЭОС характерны следующие основные полосы поглощения ИК-спектров, которые остаются без изменений, с незначительными отклонениями (Арбузова и др., 1967) для всех эфиров (табл. 3).

В исследованных нами образцах (табл. 1) присутствуют все обозначенные полосы с незначительными отличиями по частоте (табл. 2). Однако между ними существуют достаточно значительные различия в области малых длин ИК-спектров (от 500 до 800 см⁻¹), небольшие в области 1500–2700 см⁻¹ и незначительные в коротковолновой области спектра 3100–3800 см⁻¹.

связанные как со структурой исходного ТЭОС, так и с наличием в нем определенных примесей. Они, в свою очередь, и представляют основной интерес.

Согласно имеющимся литературным данным (Лазарев А. Н., 1958), область ИК-спектра в интервале 500–800 см⁻¹ связана с колебаниями остова молекулы ТЭОС, а не органического радикала. В случае чистого мономера ТЭОС для нее характерна единственная полоса в области 658 см⁻¹, для дисилоксана наблюдаются две полосы в области 612 см⁻¹ и 687 см⁻¹, а у трисилоксана три полосы: 589, 643 и 706 см⁻¹ соответственно. Анализируя полученные нами данные ИК-спектров образцов ТЭОС (рис. 2, б), можно утверждать, что исключительно мономером представлен только образец 3. У образца 2 фиксируется значительное количество тримеров, не фиксируемых методом хроматомасс-спектрометрии, а все остальные содержат в разной концентрации дисилоксаны, что вполне согласуется с ХМС. Также у образца 2 присутствует характерная только для него полоса в области 530 см⁻¹ (рис. 2, б), относительно которой какие-либо данные отсутствуют.

Ранее (Денискина и др., 1987) считалось, что наличие димеров (дисилоксанов) благоприятствует образованию монодисперсных частиц кремнезема, но не является обязательным, поскольку иризирующие осадки формировались и из частиц, сформированных на основе мономерной фракции ТЭОС, и это подтверждается данными, приведенными выше. В то же время отмечалось, что наличие более высокополимерных молекул (тримеров и выше) недопустимо. Наряду с этим фиксировался парадоксальный факт, свидетельствующий о том, что сразу после перегонки фракция, идентифицируемая по ИК-спектрам как мономерная (только полоса в области 656 см⁻¹), не давала хорошо иризирующих (монодисперсных) осадков. Однако после выстаивания в течение 2–3 месяцев монодисперс-

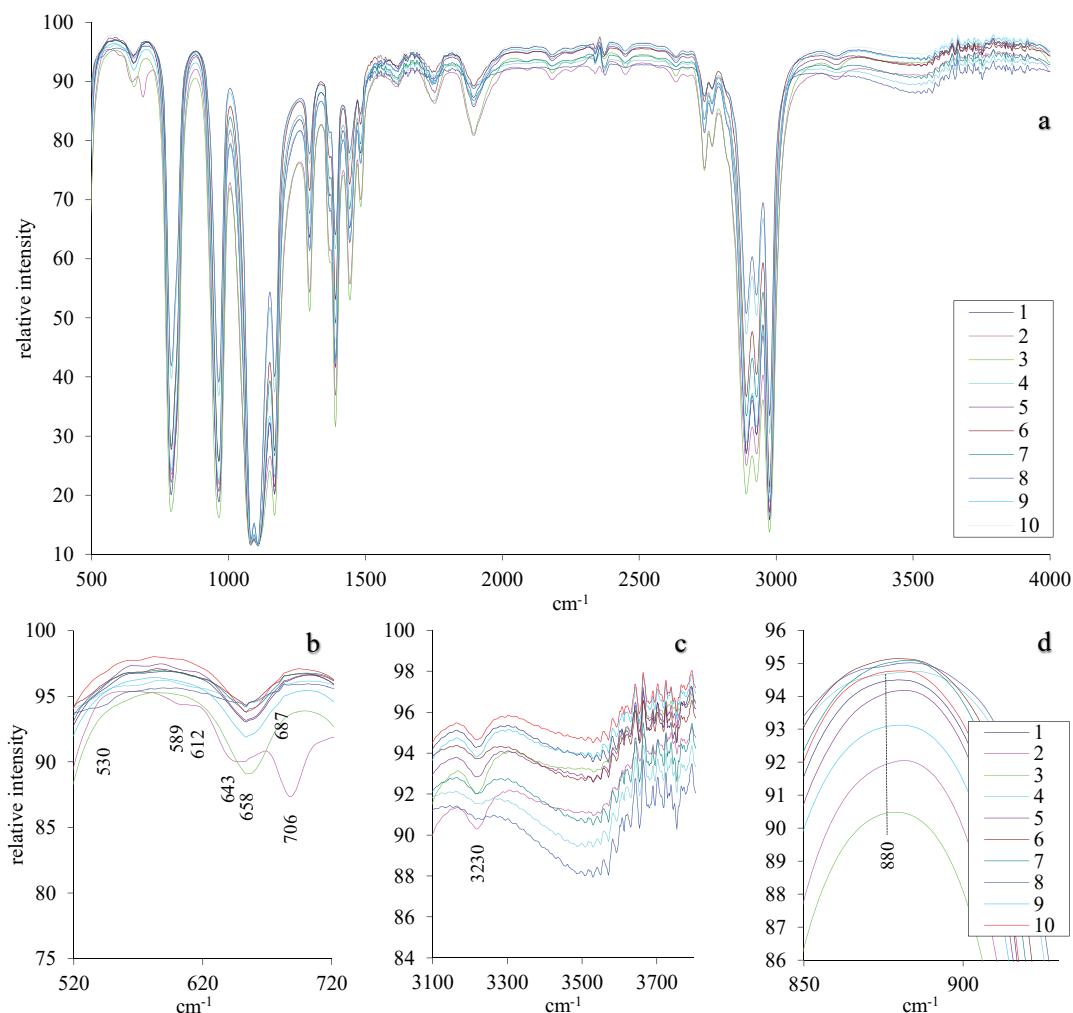


Рис. 2. ИК-спектры исследованных образцов тетраэтоксисилана:

а — общие спектры исходных образцов ТЭОС; б — область колебаний остова молекулы ТЭОС, характеризующая наличие ди- и тримеров в исходном мономере; в — характеристический пик в области 3230 cm^{-1} ; д — область поглощения гидроксильных групп этанола. Номера образцов представлены в соответствии с табл. 1

Fig. 2. IR spectra of the studied TEOS samples:

а — general spectra of the initial TEOS samples, б — vibration region of the TEOS molecule backbone and characterizes the presence of di- and trimers in the initial monomer, в — characteristic peak in the region of 3230 cm^{-1} , д — absorption region of ethanol hydroxyl groups. The sample numbers are presented in accordance with Table 1

Таблица. 3. Основные частоты ИК-спектров ТЭОС
Table 3. The main frequencies of the IR spectra of the TEOS

Частота (наши данные (рис. 2)), см^{-1} Frequency (our data (Fig. 2)), cm^{-1}	Частота (Козлова и др., 1971), см^{-1} Frequency (Kozlova et al, 1971), cm^{-1}	Тип колебания Type of oscillation
474	476	δ (Si — OC)
654	658	ν_s (Si — O)
791	793	(Si — O); ν_{as} (Si — O)
964	964	γ (CH_2)
1082, 1107	1083, 1106	ν_s (C — O)
1296	1295	γ (CH_2)
1382, 1390	1364, 1389	(Si — C_2H_5), δ_s (CH_3)
1442, 1483	1441, 1481	δ_{as} (CH_3), δ (CH_2)
2877, 2891	2876, 2890	ν_s (CH_3), ν (CH_2)
2931, 2976	2930, 2976	ν (CH_3), ν_{as} (CH_2)

Примечание: ν_s — симметричные колебания, ν_{as} — асимметричные, δ_s — ножничные, δ_{as} — деформационные асимметричные.

Notes: ν_s — symmetric oscillations, ν_{as} — asymmetric, δ_s — scissor oscillations, δ_{as} — deformation asymmetric.



ность сформированных из такого ТЭОС осадков значительно увеличивалась, несмотря на то, что полоса в области 656 см^{-1} не менялась значительным образом. Исходя из проведенных нами в первой части работы исследований (Камашев, 2022), данный факт может быть интерпретирован как следствие наличия в ТЭОС (сразу после перегонки) частиц кремнезема, образующихся в процессе контакта паров ТЭОС с парами воды в воздухе. Их присутствие в процессе дальнейшего синтеза и является основной причиной низкой монодисперсности формирующихся глобул кремнезема. По прошествии же 2–3 месяцев они оседают, что приводит к более стабильным результатам. Такого же эффекта, по нашему мнению, можно добиться без какого-либо ожидания, используя предложенную нами ультрафильтрацию.

Таким образом, наличие не только димеров, но и тримеров в исходном ТЭОС (образец 2), которые оказывают значительное влияние на скорость реакции образования частиц (определенное по времени изменения интенсивности светорассеяния), не отражается на монодисперсности (стандартное отклонение меняется незначительно, яркая иризация осадков) и размерах (рис. 1) сферических частиц. Увеличение степени предварительной полимеризации исходного ТЭОС лишь стабилизирует воспроизводимость получаемых размеров за счет увеличения скорости образования и роста частиц. Следовательно, имеющиеся отличия в ИК-спектрах исследованных нами различных образцов ТЭОС в области $500\text{--}800\text{ см}^{-1}$ являются лишь свидетельством наличия в их составе ди- или тримеров, но не могут быть использованы для объяснения наблюдавшегося (рис. 1) значительного отклонения размеров формирующихся частиц кремнезема от среднего значения.

Коротковолновая область ИК-спектра ($3100\text{--}3800\text{ см}^{-1}$) соответствует $-\text{OH}$ группам в различном окружении (вода, этиловый спирт, гидроксисиланы, водородные связи и т. д.). Согласно имеющимся литературным данным, значительное наложение большинства полос осложняет их интерпретацию (Корякин, Кривенцова, 1973). Небольшой интерес вызывает отдельно стоящий широкий пик в области 3230 см^{-1} (рис. 2, с), согласно которому образцы № 4 и 8 незначительно отличаются от всех остальных. Однако данных по его отнесению к тому или иному типу колебаний связи в ТЭОС нет. Поскольку качество иризации опаловых матриц, полученных из этих образцов ТЭОС, значительно не отличается от остальных, то этот пик также не может служить в качестве диагностического для получения монодисперсных частиц с воспроизведенными размерами.

Наиболее значительные различия в ИК-спектрах исследованных образцов ТЭОС проявляются в области $1500\text{--}2700\text{ см}^{-1}$, однако в литературе отсутствуют варианты по идентификации данных полос поглощения. В целом в интервале $1500\text{--}1900\text{ см}^{-1}$ все образцы ведут себя одинаково за исключением образцов 2 и 3, которые обладают здесь более «стяженной» структурой. Характерные полосы присутствуют во всех образцах, причем с очень незначительными отклонениями, не более 1 см^{-1} . Лишь одна полоса поглощения имеет значительные отклонения в интервале $2366\text{--}2374\text{ см}^{-1}$. Ее интерпретация может дать дополнительные сведения

о структуре исходного ТЭОС и, как следствие, о ее влиянии на монодисперсность образующихся частиц кремнезема. У образцов 4 и 8 присутствует незначительная асимметрия в области 880 см^{-1} (рис. 2, д), что свидетельствует о наличии некоторого количества гидроксильных групп этанола (Жданов, 1975).

Рамановская спектроскопия

Исследования примесей в составе тетраэтоксисилана методом рамановской спектроскопии были проведены на спектрометре ДФС-24 (ЛОМО, Россия) в ЦКП «Геонаука» Института геологии Коми НЦ УрО РАН. На рис. 3, а представлены полученные результаты.

Обращает на себя внимание очень сильная флуоресценция у образца 3 с максимумом в области 1900 см^{-1} (рис. 3, д). Также флуоресценция присутствует у образцов 1 и 4, но значительно меньшей интенсивности. В оставшихся образцах минимальной флуоресценцией обладают образцы 9 и 10. Как мы показали в первой части работы (Камашев, 2022), флуоресценция в подавляющей своей части связана с наличием твердофазных примесей в исходном ТЭОС и может быть практически полностью снята применением ультрафильтрации.

В области 610 см^{-1} у образца 2 (рис. 3, б) присутствует незначительный пик, предположительно связанный с группой $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, тем самым подтверждающий наличие в данном образце дисилоксанов. У образцов 1 и 2 фиксируется пик этанола в области 880 см^{-1} и незначительный пик в области 3250 см^{-1} (рис. 3, с), характерный для OH^- -групп. Наличие этанола следует отметить отдельно. Он у нас не зафиксирован методом газовой ХМС, однако подтверждается методом ИК-Фурье-спектроскопии. Наличие в этих образцах OH^- -групп вполне объяснимо, поскольку оба они являются самими «старыми», и в них возможно накопление значительных количеств этанола вследствие процессов гидролиза. Следует отметить, что OH^- -группы этанола разными методами фиксируются в различных образцах ТЭОС, и если методом газовой хромато-масс-спектрометрии этанол не фиксируется нигде, то ИК-Фурье-спектроскопия определяет его в образцах 4 и 8, а рамановская спектроскопия — в образцах 1 и 2. Таким образом, приведенные методы исследований в значительной степени дополняют друг друга.

То же самое касается ди- и трисилоксанов. Методом газовой ХМС фиксируются только дисилоксаны, а ИК-Фурье-спектроскопия однозначным образом (образец 2) фиксирует значительное количество трисилоксанов. Каких-либо отличий в исследованных образцах тетраэтоксисилана методом рамановской спектроскопии нами не выявлено. Результаты получены с использованием оборудования ЦКП УрО РАН «Геонаука» и ЦКП «Химия» ИХ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

Заключение

В предыдущей части работы по получению монодисперсных сферических частиц кремнезема (Камашев, 2022) нами было показано, что наличие посторонних твердых фаз различного состава как в исходном тетраэтоксисилане, так и в этаноле является одним из наиболее значимых факторов, влияющих на воспроизведенность размеров образующихся частиц кремнезема

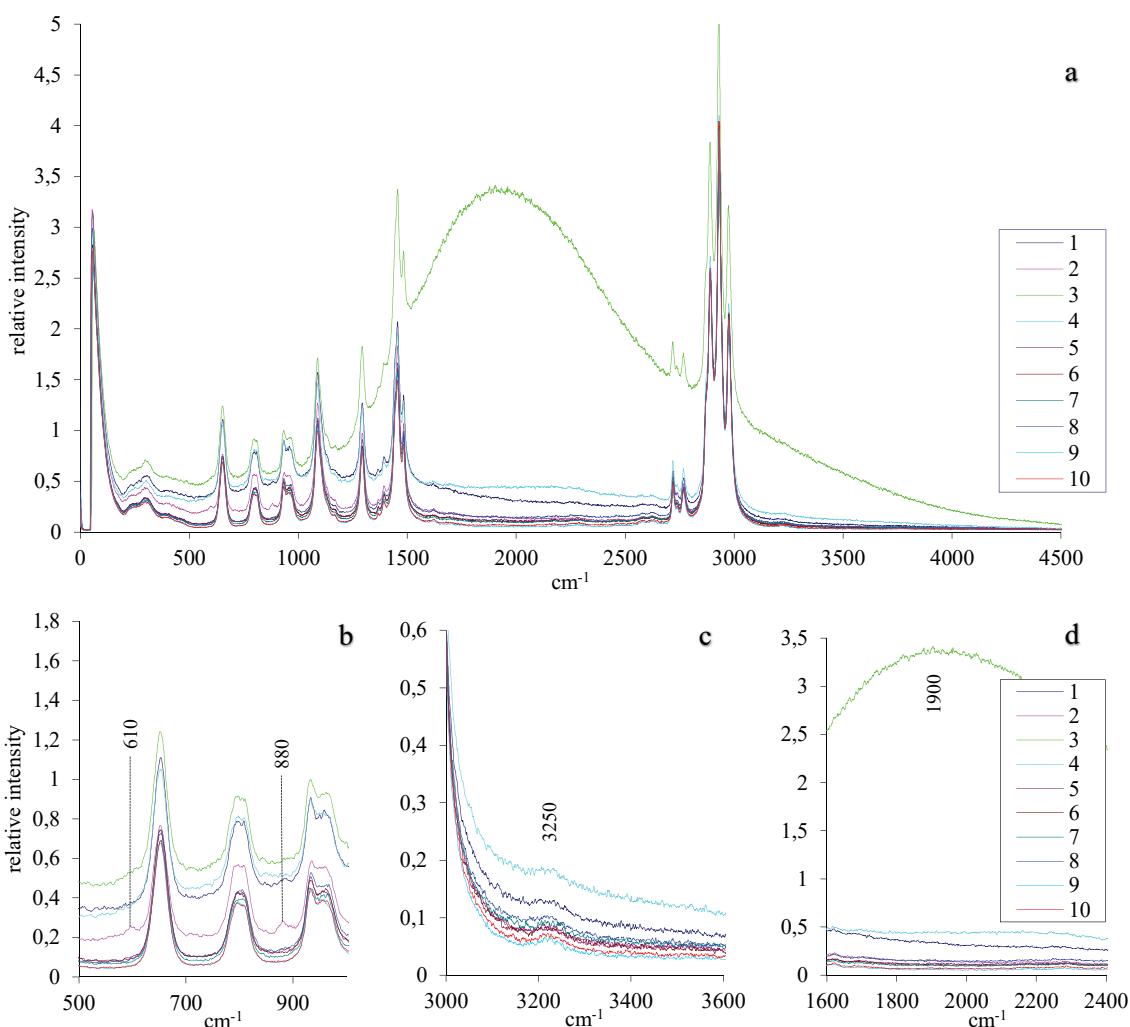


Рис. 3. Рамановские спектры использованных образцов исходного ТЭОС различных производителей:

а — общий спектр исходных образцов ТЭОС; б — пик этанола в области 880 cm^{-1} и предположительно пик связи Si—O—Si в области 610 cm^{-1} , свидетельствующий о содержании ди- и тримеров в исходном ТЭОС; в — область спектра, характеризующая наличие OH^- -групп; д — сравнение флуоресценции исходных образцов тетраэтоксисилана. Номера образцов ТЭОС обозначены в соответствии с табл. 1

Fig. 3. Raman scattering spectra of the used samples of the initial TEOS of various manufacturers:

а — general spectrum of the initial TEOS samples, б — ethanol peak in the region of 880 cm^{-1} , and presumably the Si—O—Si bond peak in the region of 610 cm^{-1} characterizing the presence of OH-groups, в — comparison of the fluorescence of the initial samples of tetraethoxysilane. Sample numbers are presented in accordance with Table 1

при заданных условиях гидролиза тетраэтоксисилана, который может быть достаточно легко устранен с применением предложенной нами процедуры ультрафильтрации. В то же время было отмечено, что наличие примесей твердой фазы является не единственной причиной подобной нестабильности.

В результате проведенных в данной работе исследований содержания примесей, составляющих с исходным тетраэтоксисиланом гомогенные растворы, нами было показано, что наличие в исходном ТЭОС ди- и трисилоксанов не оказывает значительного влияния на воспроизводимость размеров образующихся частиц кремнезема, как и незначительное содержание метокси($-\text{OCH}_3$) групп. В этом случае происходит лишь значительное увеличение скорости образования частиц. В то же время присутствие метильных ($-\text{CH}_3$) или этильных ($-\text{C}_2\text{H}_5$) групп в исходном ТЭОС влияет на гидролиз исходного силана, приводя к возможности об-

рыва цепи полимеризации и, как следствие, к отклонению размеров образующихся частиц кремнезема. Зафиксированные в значительной части образцов ТЭОС следы этанола также не оказывают влияния на процесс гидролиза и конденсации. Следы воды в исследуемых образцах ТЭОС не обнаружены.

Для получения воспроизводимых результатов по синтезу сферических частиц кремнезема заданного размера при определенных условиях необходимо в первую очередь обратить внимание на содержание твердых примесей в исходном ТЭОС (при необходимости проводя процедуру его ультрафильтрации), затем определить содержание в нем метильных ($-\text{CH}_3$) или этильных ($-\text{C}_2\text{H}_5$) групп, а при их наличии искать методы для исключения этих групп либо замены исходного ТЭОС. Наличием примесей метоксильных ($-\text{OCH}_3$) групп, а также содержанием ди- и трисилоксанов можно пренебречь.



Литература / References

- Арбузова В. А., Ковалев И. Р., Тихомирова Е. Н. и др. Интегральные интенсивности и ИКС поглощения метилэтоксисиланов $(\text{CH}_3)_n\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{4-n}$ // Докл. АН СССР. 1967. Т. 174. № 2. С. 320–322.
- Arbuzova V. A., Kovalev I. R., Tikhomirova E. N. et al. *Integralnye intensivnosti i IK pogloshcheniya metile'toksisilanov $(\text{CH}_3)_n\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{4-n}$* (Integral intensities and IR absorption of methylethoxysilanes $(\text{CH}_3)_n\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{4-n}$). Dokl. Earth Sciences, 1967, V. 174, No. 2, pp. 320–322.
- Денисикна Н. Д., Калинин Д. В., Казанцева Л. К. Благородные опалы (природные и синтетические) / Ред. Н. В. Соболев. Новосибирск: Наука, 1987. 184 с.
- Deniskina N. D., Kalinin D. V., Kazantseva L. K. *Blagorodnye opaly (prirodnye i sinteticheskie)* (Noble opals (natural and synthetic)). Ed. N. V. Sobolev, Novosibirsk: Nauka, 1987, 184 p.
- Жданов Б. В., Жукова Л. А., Штрамбрандт Ю. М. Определение степени гидролиза тетраэтоксисилана методом ИК-спектроскопии // Тр. ВНИИХимреактивов и особо чистых хим. веществ. 1975. Вып. 37. С. 230–234.
- Zhdanov B. V., Zhukova L. A., Shtrambrandt Yu. M. *Opredelenie stepeni gidroliza tetaetoksisilana metodom IK-spektroskopii* (Determination of the degree of hydrolysis of tetraethoxysilane by IR spectroscopy). Proc. VNIikhimreaktiv and extra pure chemical. Substances, 1975, Issue 37, pp. 230–234.
- Ивичева С. Н., Каргин Ю. Ф., Ляпина О. А., Юрков Г. Ю., Куцев С. В., Шворнева Л. И. Наночастицы TiO_2 в опаловой матрице // Неорганические материалы. 2009. Т. 45. № 11. С. 1337–1348.
- Ivicheva S. N., Kargin Yu. F., Lyapina O. A., Yurkov G. Yu., Kutsev S. V., and Shvorneva L. I. *Nanochasticy TiO_2 v opalovoy matrice* (TiO_2 nanoparticles in an opal matrix). Inorg, 2009, V. 45, No. 11, pp. 1337–1348.
- Камашев Д. В. Кинетические особенности образования надмолекулярных структур на основе монодисперсных сферических частиц кремнезема // Вестник Института геологии Коми НЦ УРО РАН. 2016. № 6. С. 18–23.
- Kamashov D. V. *Kineticheskie osobennosti obrazovaniya nadmolekulyarnykh struktur na osnove monodispersnykh sfericheskikh chasticz kremnezema* (Kinetic features of the formation of supramolecular structures based on monodisperse spherical particles of silica), 2016, No. 6, pp. 18–23.
- Камашев Д. В., Асхабов А. М. Кинетика роста и строение монодисперсных сферических частиц кремнезема по данным динамического светорассеяния // Зап. РМО. Ч. CXLVI. 2017. № 2. С. 46–57.
- Kamashov D. V., Ashabov A. M. *Kinetika rosta i stroenie monodispersnyh sfericheskikh chasticz kremnezema po dannym dinamicheskogo svetorassseyaniya* (Growth kinetics and structure of monodisperse spherical silica particles according to dynamic light scattering data). Zap. RMO. Ch. CXLVI, 2017, No. 2, pp. 46–57.
- Камашев Д. В. Подготовка тетраэтоксисилана для получения монодисперсных сферических частиц кремнезема. Часть 1. Ультрафильтрация // Вестник геонаук. 2022. № 11. С. 25–34.
- Kamashov D. V. *Podgotovka tetaetoksisilana dlya polucheniya monodispersnyh sfericheskikh chasticz kremnezema. Chast 1. Ultrafiltraciya* (Preparation of tetraethoxysilane to obtain monodisperse spherical silica parti-
- cles. Part 1. Ultrafiltration). Vestnik of Geosciences, 2022, No. 11, pp. 25–34.
- Козлова Н. В., Базов В. П., Ковалев И. Ф., Воронков М. Г. Корреляция частот в колебательных спектрах метокси- и этоксисиланов и их дейтерозамещенных // Изв. АН Латвийской ССР, серия хим. 1971. № 4. С. 604–615.
- Kozlova N. V., Bazov V. P., Kovalev I. F., Voronkov M. G. *Korrelaciya chastot v kolebatelnyh spektrax metoksi- i ehtoksisilanov i ih dejterozameshennyh* (Frequency correlation in the vibrational spectra of methoxy- and ethoxysilanes and their deuterio-substituted ones). Proc. Academy of Sciences of the Latvian SSR, a series of Chem., 1971, No. 4, pp. 604–615.
- Корякин А. В., Кривенцова Г. А. Состояние воды в органических и неорганических соединениях. М.: Наука, 1973. 174 с.
- Koryakin A. V., Kriventsova G. A. *Sostoyanie vody v organiceskikh i neorganicheskikh soedineniyakh* (State of water in organic and inorganic compounds), Moscow: Nauka, 1973, 174 p.
- Кувшинова Т. Б., Буслеева Е. Ю., Егорышева А. В., Володин В. Д., Скориков В. М., Кожбахтеев Е. М. Синтез нанокомпозитов на основе опаловой матрицы и халькогенидов висмута // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 12. С. 1441–1445.
- Kuvshinova T. B., Buslaeva E. Yu., Egorysheva A. V., Volodin V. D., Skorikov V. M., Kozhbakhteev E. M. *Sintez nanokompozitov na osnove opalovoj matricy i halkogenidov vismuta* (Synthesis of nanocomposites based on opal matrix and bismuth chalcogenides). Inorganic Materials, 2008, V. 44, No. 12, pp. 1441–1445.
- Лазарев А. Н., Воронков М. Г. Колебания цепей кремнекислотных тетраэдров в спектрах полиалкоксисилоксанов // Химия и практическое применение кремний-органических соединений: Материалы техн. совещания. Л., 1958. Вып. 3. С. 52–58.
- Lazarev A. N., Voronkov M. G. *Kolebaniya cepej kremnekislotnyh tetaedrov v spektrah polialkoksilosanov* (Vibrations of the chains of silicic acid tetrahedra in the spectra of polyalkoxysiloxanes). Chemistry and practical application of organosilicon compounds. Materials tech. Meetings, Leningrad, 1958, issue 3, pp. 52–58.
- Маслов В. А., Кравцов С. Б., Новиков И. А., Усачев В. А., Федоров П. П., Цветков В. Б., Яроцкая Е. Г. Особенности формирования регулярной опаловой структуры из сферических частиц кремнезема в различных коллоидных растворах // Конденсированные среды и межфазные границы. 2022. Т. 24. № 1. С. 69–75.
- Maslov V. A., Kravtsov S. B., Novikov I. A., Usachev V. A., Fedorov P. P., Tsvetkov V. B., Yarotskaya E. G. *Osobennosti formirovaniya reguljarnoj opalovoj struktury iz sfericheskikh chasticz kremnezema v razlichnyh kolloidnyh rastvorah* (Features of the formation of a regular opal structure from spherical silica particles in various colloidal solutions). Condensed media and interphase boundaries, 2022, V. 24, No. 1, pp. 69–75.
- Рябенко Е. А., Кузнецов А. И., Шалумов Б. З. и др. О распределении примесей между фазами при глубокой очистке тетраэтоксисилана раствором аммиака // ЖПХ. 1977. № 7. С. 1625–1627.
- Ryabenko E. A., Kuznetsov A. I., Shalumov B. Z., et al. *O raspredelenii primesej mezdu fazami pri glubokoj ochistke tetaetoksisilana rastvorom ammiaka* (On the distribution of impurities between phases in the deep cleaning of tetraethoxysilane with ammonia solution). Zhurnal po Khimii i Prakticheskom Primenenii Organosilicikonov, 1977, No. 7, pp. 1625–1627.



- bution of impurities between phases during deep purification of tetraethoxysilane with an ammonia solution). Zh. 1977, No. 7, pp. 1625–1627.
- Самойлович М. И., Клещева С. М., Белянин А. Ф., Житковский В. Д., Цветков М. Ю. Трехмерные нанокомпозиты на основе упорядоченных упаковок наносфер кремнезема. Ч. III // Микросистемная техника. 2004. № 8. С. 9.
- Samoilovich M. I., Kleshcheva S. M., Belyanin A. F., Zhitkovsky V. D., Tsvetkov M. Yu. *Trehmernye nanokompozity na osnove uporyadochennyh upakovok nanosfer kremnezema* (Three-dimensional nanocomposites based on ordered packing of silica nanospheres). Part III. Microsystem Technology, 2004, No. 8, pp. 9.
- Сердобинцева В. В., Калинин Д. В. Кинетика надмолекулярной кристаллизации при образовании структур благородного опала // Геология и геофизика. 2000. Т. 41. № 2. С. 188–193.
- Serdobintseva V. V. and Kalinin D. V. *Kinetika nadmolekulyarnoj kristallizacii pri obrazovanii struktur blagorodnogo opala* (Kinetics of supramolecular crystallization during the formation of noble opal structures). Geol. 2000, V. 41, No. 2, pp. 188–193.
- Химическая энциклопедия: в 5 т. Т. 4. Пол – Три / Под ред. Н. С. Зефирова. М., 1995. 639 с.
- Chemical Encyclopedia: in 5 Volumes. V. 4. Pol – Tri. Ed. N. S. Zefirov. Moscow, 1995, 639 p.
- Amri R., Sahel S., Manaa C., Bouaziz L., Gamra D., Lejeune M., Clin M., Zellama K., Bouchriha H. Experimental evidence of the photonic band gap in hybrid one-dimensional photonic crystal based on a mixture of (HMDSO, O₂) // Superlattices and Microstructures. 2016. V. 96. P. 273–281.
- Bellessa J., Rabaste S., Plenet J. C., Dumas J., Mugnier J., Marty O. Eu³⁺-doped microcavities fabricated by sol-gel process // Applied Physics Letters. 2001. V. 79. P. 2142–2144.
- Joannopoulos J. D., Winn J. N., Meade R. D. Photonic crystals: molding the flow of light. Second edition. Princeton University Press, Princeton. 2008.
- Kim H., Kim S., Jeong W. C., Yang S. Low-Threshold lasing in 3D dye-doped photonic crystals derived from colloidal self-assemblies // Chemistry of Materials. 2009. V. 21. P. 4993–4999.
- Marlow F., Muldarisnur M., Sharifi P., Brinkmann R., Mendive C. Angew Opals: status and prospects // Angewandte Chemie International Edition. V. 48, Issue 34. P. 6212–6233.
- Nair R. V., Tiwari A. K., Mujumdar S., Jagatap B. N. Photonic-band-edge-induced lasing in self-assembled dyeactivated photonic crystals // Physical Review. A 85. 2012. 023844.
- Norris D. J., Arlinghaus E. G., Meng L. L., Heiny R., Scriven L. E. Opaline photonic crystals: how does self-assembly work? // Advanced Materials. 2004. V. 16. P. 1393–1399.
- Painter O., Lee R. K., Scherer A., Yariv A., Brien J. D. O., Dapkus P. D., Kim I. Two-dimensional photonic band-gap defect mode laser // Science. 1999. V. 284. P. 1819.
- Pan G., Kesavamoorthy R., Asher S. A. Optically nonlinear Bragg diffracting nanosecond optical switches // Physical Review Letters. 1997. V. 78. P. 3860–3863.
- Stober W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range // J. Colloid and Interface Sci., 1968. V. 26. P. 62–69.
- Velev O. D., Jede T. A., Lobo R. F., Lenhoff A. M. Porous silica via colloidal crystallization // Nature. 1997. V. 389. N. 6650. P. 447–448.
- Venditti I., Fratoddi I., Palazzi C., Prospisito P., Casalboni M., Cametti C., Battocchio C., Polzonetti G., Russo M. V. Self-assembled nanoparticles of functional copolymers for photonic applications // Journal of Colloids and Interface Science. 2010. V. 348. P. 424–430.
- Vynck K., Cassagne D., Centeno E. Superlattice for photonic band gap opening in monolayers of dielectric spheres // Optics Express. 2006. V. 14. P. 6668–6674.
- Wendt J. R., Vawter G. A., Gourley P. L., Brennan T. M., Hammons B. E. Nanofabrication of photonic lattice structures in GaAs/AlGaAs // Journal of Vacuum Science & Technology. 1993. P. 2637–2640.

Received / Поступила в редакцию 28.04.2023



Из опыта преподавания. XII. Зарождение кристалла и принцип равного ближайшего окружения

Ю. Л. Войтеховский

Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена

Российское минералогическое общество, Санкт-Петербург

vojtehovskij@herzen.spb.ru

Статья посвящена поиску лаконичного ответа на вопрос: как возникает зародыш кристалла? Хотя простой и одновременно полный ответ невозможен, сделана попытка прояснить проблему в трех аспектах: согласно какому принципу частицы объединяются в зародыш, какой зародыш имеет шанс стать кристаллом, с какой атомной конфигурацией он узнается. Для моделирования малых полиздрических кластеров предложен принцип равного ближайшего окружения. Показано, что такие кластеры с нечетным числом атомов невыгодны. Малые полиздрические кластеры должны расти, присоединяя пары атомов. Ранее это было известно для фуллеренов из-за специфики их геометрии. Тема важна ввиду охвата кристаллографией и минералогией новых квази- и некристаллических структур.

Ключевые слова: кристаллография, минералогия, зародыш, кристалл, симметрия, полиздрический кластер, принцип равного ближайшего окружения.

From teaching experience. XII. The origin of the crystal and the principle of equal immediate environment

Yu. L. Voytekhevsky

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

The article is devoted to the search for a concise answer to the question: how does the nucleus of a crystal arise? Although a simple and complete answer is impossible at the same time, an attempt has been made to clarify the problem in three aspects: according to which principle particles are combined into a nucleus, which nucleus have a chance to become crystal, and from which atomic configuration it can be recognized. To model the small polyhedral clusters, the principle of equal immediate environment is proposed. It is shown that such clusters with an odd number of atoms are impossible. Small polyhedral clusters should grow by attaching pairs of atoms. Previously, this was known for fullerenes because of their specific geometry. The topic is important because of the coverage of various quasi- and non-crystalline structures by crystallography and mineralogy.

Keywords: crystallography, mineralogy, nucleus, crystal, symmetry, polyhedral cluster, principle of equal immediate environment.

Введение

Иногда студенты задают неудобные вопросы. Проблема преподавателя состоит в том, что ответ должен быть убедительным и лаконичным. Длинный не пройдет: долго объясняете — знать, неясно мыслите. Что вообще означает — «объяснить»? Этимологически — сделать ясным, по сути — свести сложное к простому, непонятное — к уже понятому. Но кого-то убеждают расчеты, другого — геометрические образы. Да и сам преподаватель имеет предпочтения. Здесь есть педагогическая проблема. Вот вопрос студента-геолога на излете 2-го курса: «Согласно какому наглядному принципу рождается кристалл, если коротко? У Ч. Банна я ответа не нашел». Вопрос обескураживает. Книга (Банн, 1970), рекомендованная мной, — хороший ориентир. Значит, некогда популярная, она уже не обладает нужной строгостью. Укажем во избежание недоразумений, что фундаментальное объяснение зарождению, росту и превращениям кристаллов может дать

только термодинамика (Темкин и др., 1980) в альянсе с кристаллохимией (Филатов, Пауфлер, 2019). Система (расплав, раствор) всякий раз замыкает химические связи в узилище кристаллической решетки ради минимизации свободной энергии. Далее речь пойдет о наглядном образе, иллюстрирующем физический принцип при образовании зародышей.

Принцип равного ближайшего окружения

Поищем образ в геометрии. При этом будем иметь в виду, что в себе самой она движения не содержит. В сценарий рождения кристалла его приходится вводить как смену атомных конфигураций, выражавших на каждом шаге некую целесообразность. Но в чем она? Суть кристалла — в трансляционной упорядоченности, точнее — в суперпозиции правильных систем точек, по которым распределены кристаллохимически эквивалентные атомы. Более строго — точеч-

Для цитирования: Войтеховский Ю. Л. Из опыта преподавания. XII. Зарождение кристалла и принцип равного ближайшего окружения // Вестник геонаук. 2023. 6(342). С. 48–51. DOI: 10.19110/geov.2023.6.6

For citation: Voytekhevsky Yu. L. From teaching experience. XII. The origin of the crystal and the principle of equal immediate environment . Vestnik of Geosciences, 2023, 6(342), pp. 48–51, doi: 10.19110/geov.2023.6.6



ная (r, R)-система Делоне будет кристаллом, если она орбита некоторого конечного множества по пространственной группе G . Система Делоне называется правильной, если она G -орбита одной точки. В этом случае все точки равно окружены другими (Галиулин, 1984).

Для дальнейшего кажется разумным принцип равного ближайшего окружения. Но как он реализуется в конечной структуре? Пусть куб с ребром n сложен единичными кубиками. Их число N распределено по позициям: $N = n^3 = (n-2)^3 + 6(n-2)^2 + 12(n-2) + 8$, где первое слагаемое — число центральных, второе — центральных граневых, третье — центральных реберных, последнее — вершинных кубиков. С n быстрее всего растет число центральных, но даже для $n = 10$ их всего 512, т. е. чуть больше половины. «Почти все» (95 %) кубики станут центральными при $n = 118$, когда в кубе их будет $N = 1\,643\,032$, т. е. более 1.64 миллиона. Принцип, принимаемый в целом, проявляется себя далеко не сра-

зу. Тем более интересно, что для совсем малых кластеров он дает нетривиальные результаты.

Рост малых кластеров из сферических частиц смоделирован в работе (Дубов и др., 1995). Для полиэдрических форм ее превосходят лишь компьютерные каталоги выпуклых 4 ... 12- и простых (3-валентных) 13 ... 16-эдротов (Войтеховский, Степенщиков, 2008а, 2008б). Дуальным переходом из них получаются полиакроны (поливершинники). Рисунок 1 показывает сложность моделирования — быстро нарастающее разнообразие кластеров. Выявление трендов упрощается, если учесть принцип равного ближайшего окружения. В идеале ему удовлетворяют лишь платоновы и архимедовы полиэдры, призмы и антипризмы. (Нас не интересует квазидвумерный случай, для которого годятся кольца и зигзаги — тренд вверху справа на рис. 1.) Это условие принимают и другие авторы (Aslanov, Markov, 1989; Aslanov, 1991).

Перечислим подходящие конфигурации малых кластеров: мономер ($N = 1$), димер (2), треугольник (3),

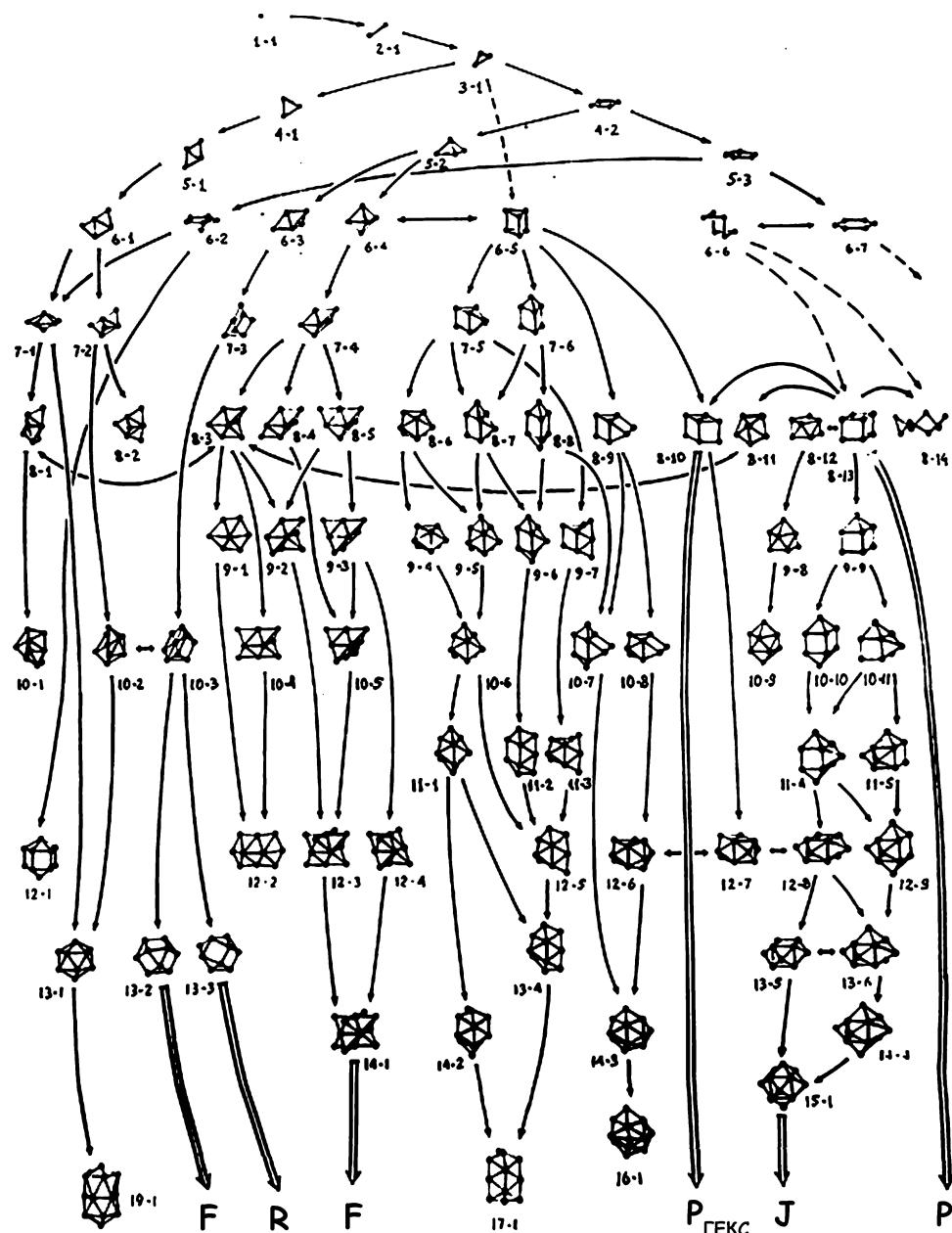


Рис. 1. Схема формирования кластеров с ростом N (Дубов и др., 1995, рис. 1.7)

Fig. 1. Scheme of cluster formation with increasing N (Dubov et al., 1995, Fig. 1.7)



тетраэдр (4), октаэдр и 3-гональная призма (6), куб и 4-гональная антипризма (8), 5-гональные призма и антипризма (10), усеченный тетраэдр, архимедов кубооктаэдр и икосаэдр (12). Они отсутствуют для нечетных $N = 5, 7, 9, 11$. Для $N = 5$ есть всего два полиэдрических кластера — 3-гональная бипирамида и 4-гональная пирамида (5-1 и 5-2 на рис. 1). В статье (Войтеховский, 2022) для сравнения выпуклых полиэдров дополнительно к точечной группе симметрии (т. г. с.) и порядку группы автоморфизмов (п. г. а.) предложено использовать статистические энтропии разнообразия вершин H_v и ребер H_e . Для 3-гональной бипирамиды (т. г. с. * $L_{16}3L_23P = L_33L_24P = L_33L_23P\bar{P} = D_{3h} = \bar{b}m2$, п. г. а. 12, $H_v = 41.8\%$ от max*, $H_e = 29\%$ от max) и 4-гональной пирамиды ($L_44P = L_42P2P' = C_{4v} = 4mm$, п. г. а. 8, $H_v = 31.1\%$ от max, $H_e = 33.34\%$ от max) они показывают двойственную ситуацию. У 3-гональной бипирамиды выше п. г. а. и ниже H_e у 4-гональной пирамиды ниже H_v . Что выгоднее? Легко представить, как 5-атомный кластер колеблется, выбирая между ними. По сути, он находится с некоторыми вероятностями сразу в двух состояниях.

Возникает догадка: 5-атомный кластер присоединяет еще 1 атом и принимает самую симметричную (из кристаллографических) 8-эдрическую конфигурацию ($3L_44L_56L_29P\bar{C} = O_h = \bar{m}3m$, $H_v = H_e = 0$). Иначе говоря, он переходит из 4-эдрической ($N = 4$) сразу в 8-эдрическую ($N = 6$). Так же преодолеваются конфигурации с $N = 7, 9, 11$. И в этих случаях выбор идет между кластерами в виде бипирамид и пирамид: $N = 7$ — 5-гональная бипирамида ($10m2$, п. г. а. 20) и 6-гональная пирамида ($6mm$, п. г. а. 12), $N = 9$ — 7-гональная бипирамида ($\bar{1}4m2$, п. г. а. 28) и 8-гональная пирамида ($8mm$, п. г. а. 16), $N = 11$ — 9-гональная бипирамида ($\bar{1}8m2$, п. г. а. 36) и 10-гональная пирамида ($10mm$, п. г. а. 20). Для $N = 7$ (34 кластера) и $N = 9$ (2606 кластеров) все H_v и H_e даны в статье (Войтеховский, 2022).

Возможно, уже здесь, в зародыше, отчасти содержится ответ на вопрос, почему кристалл прирастает не только отдельными атомами, но и группами. Эта гипотеза Д. Баларева *** активно обсуждалась (Юшкин, 1971; Юшкин, Баларев, 1993; Асхабов, 2022). Высокая симметрия как критерий отбора и перескоки невозможных атомных конфигураций известны для фуллеренов C_n . У них n может быть только четным из-за особенностей геометрии (Kroto, 1987). Их рост возможен лишь присоединением пар атомов. При этом стабильные формы требуют высоких т. г. с. (C_{60} , C_{80} : $\bar{5}3m$; C_{70} : $\bar{1}0m2\dots$). Как показано выше, малые полиэдрические кластеры с нечетным числом атомов противоречат принципу равного ближайшего окружения. Но здесь мы должны остановить чисто геометрическое рассуждение, т. к. для больших кластеров следует учитывать виды атомов и особенности химических связей.

* Здесь и далее для удобства т. г. с. даны в обозначениях разных научных школ.

** Здесь и далее энтропии берутся не в абсолютных значениях, а в % от максимума, т. е. в одной шкале.

*** В личном архиве Д. П. Григорьева, хранящемся в Российском минералогическом обществе, нами обнаружено фото Д. Баларева. Возможно, это оно использовано Н. П. Юшкиным на обложке книги (рис. 2).

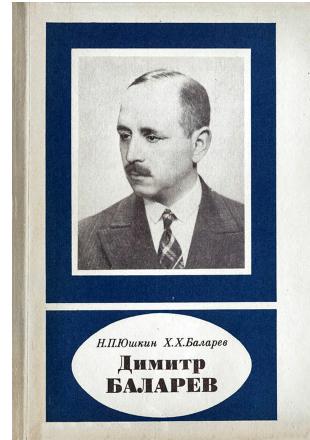


Рис. 2. Баларев Д., 1935 (архив Д. П. Григорьева) и обложка книги (Юшкин, Баларев, 1993)

Fig. 2. Balarev D., 1935 (D. P. Grigoriev's archive) and the cover of the book (Yushkin, Balarev, 1993)

Протозародыши

Сферическая частица может быть с касанием окружена 12 такими же. А вот задача 13-го шара решалась несколько столетий, в том числе И. Кеплером и И. Ньютона. Ряд доказательств приводит Ф. Тот (1958). Переход к кластеру из 13 частиц означает важный рубеж — он и все последующие могут быть допированы атомами, проколзнувшими внутрь оболочки. Появляются внутренние и наружные атомы. И это прекращает действие принципа равного ближайшего окружения в прежней форме.

На рис. 3 (слева) показана частица А, окруженная шестью такими же, задающими слой плотной шаровой упаковки. Добавление частиц снизу и сверху (по 3) в позициях В и/или С (рис. 3, справа) порождает множество периодических кристаллических, непериодических (ортогонально слоям) квазикристаллических и некристаллических структур. Возможность последних обеспечена тем, что 12 частиц первой координационной сферы могут довольно свободно скользить по поверхности частицы А (что и породило задачу 13-го шара), нарушая в растущем кластере кристаллографический порядок. Так, синтезированы оболочечные икосаэдрические кластеры Pd_N с $N = 13, 55, 147, 309, 561, 923\dots$, в каждой оболочке $10n^2 + 2$ частиц, n — порядковый номер оболочки (Дубов и др., 1995).

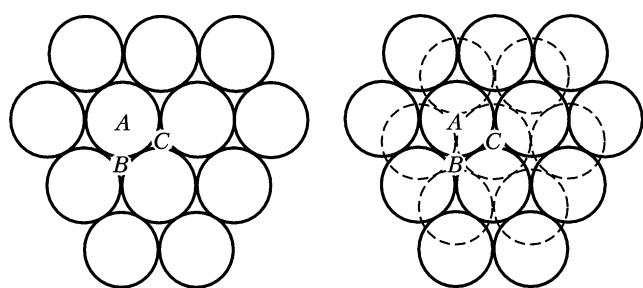


Рис. 3. Окружение шара А шестью другими и перспективы роста кластера

Fig. 3. Surrounding ball A with six others and the growth prospects of the cluster



В каком кластере может быть опознан будущий кристалл? Это вопрос, на который нет простого ответа. Если иметь в виду узнавание с помощью методов рентгеновской дифракции, то в кластере с несколькими сотнями или тысячами атомов, образующих плоские сетки. Если речь идет о кластере, в котором различим принцип, дающий шанс стать кристаллом, то с 13 атомами. В нем уже узнаем фрагмент плотной шаровой упаковки.

Заключение

Как же возникает протозародыш кристалла, если «коротко и наглядно»? Он возникает в результате отбора самых симметричных полиэдрических атомных кластеров, устроенных по принципу равного ближайшего окружения; их рост состоит в присоединении пар атомов ради преодоления нечетных конфигураций. Фрагмент плотной шаровой упаковки, дающей шанс стать кристаллом, узнаем в 13-атомном кластере.

Здесь судьбы кластеров расходятся. Принцип равного ближайшего окружения заработает снова для внутренних атомов больших кластеров, выбравших путь кристаллического роста. Это их структуры определят внешние формы согласно принципу: т. г. с. есть фактор-группа пространственной г. с. по подгруппе трансляций. До того он не работает, структуры и внешние формы флуктуирующих зародышей еще не определены и между собой не связаны.

Автор благодарит рецензентов за весьма профессиональные рекомендации.

Литература / References

- Асхабов А. М. Проблема строительных единиц при росте кристаллов и становление неклассических концепций кристаллообразования // Вестник геонаук. 2022. № 11. С. 20–24. doi: 10.19110/geov.2022.11.3.
- Askhabov A. M. Problema stroitelnykh edinits pri roste kristallov i stanovleniye neklassicheskikh kontseptsii kristalloobrazovaniya (Problem of building units in crystal growth and genesis of non-classical concepts of crystal formation). Vestnik of Geosciences, 2022, No. 11, pp. 20–24.
- Банн Ч. Кристаллы. Их роль в природе и науке. М.: Мир, 1970. 312 с.
- Bunn Ch. Kristally. Ikh rol v prirode i nauke (Crystals. Their role in nature and in science). Moscow: Mir, 1970, 312 p.
- Войтеховский Ю. Л. Из опыта преподавания. IX. Энтропия выпуклого полиэдра // Вестник геонаук. 2022. № 1. С. 44–53. doi:10.19110/geov.2022.1.4.
- Voytekhovsky Yu. L. Iz opyta prepodavaniya. IX. Entropiya vypuklogo poliedra (From teaching experience. IX. Entropy of a convex polyhedron). Vestnik of Geosciences, 2022, No. 1, pp. 44–53.
- Войтеховский Ю. Л., Степенщиков Д. Г. Комбинаторная кристалломорфология. Кн. IV: Выпуклые полиэдры. Т. I: 4- ... 12-эдры. Апатиты: КНЦ РАН, 2008а. 833 с.
- Voytekhovsky Yu. L., Stepenshchikov D. G. Kombinatornaya kristallomorfologiya. Kniga IV: Vypuklye poliedry. Tom I: 4- ... 12-edry (Combinatorial crystal morphology. Book IV: Convex polyhedra. Vol. I: 4- to 12-hedra). Apatity: Geol. Inst. Kola Sci. Centre RAS, 2008a, 833 p.
- Войтеховский Ю. Л., Степенщиков Д. Г. Комбинаторная кристалломорфология. Кн. IV: Выпуклые полиэдры. Т. II: Простые 13- ... 16-эдры. Апатиты: КНЦ РАН, 2008b. 828 с.
- Voytekhovsky Yu. L., Stepenshchikov D. G. Kombinatornaya kristallomorfologiya. Kniga IV: Vypuklye poliedry. Tom II: Prostye 13- ... 16-edry (Combinatorial crystal morphology. Book IV: Convex polyhedra. Vol. II: Simple 13- to 16-hedra). Apatity: Geol. Inst. Kola Sci. Centre RAS, 2008b, 828 p.
- Галиулин Р. В. Кристаллографическая геометрия. М.: Наука, 1984. 135 с.
- Galiulin R. V. Kristallograficheskaya geometriya (Crystallographic geometry). Moscow: Nauka, 1984, 135 p.
- Дубов П. Л., Корольков Д. В., Петрановский В. П. Кластеры и матрично-изолированные кластерные сверхструктуры. СПб.: СПбГУ, 1995. 192 с.
- Dubov P. L., Korolkov D. V., Petranovsky V. P. Klastery i matrichno-izolirovannye klasternye sverkhstrukturny (Clusters and matrix-isolated cluster superstructures). Saint Petersburg: State University Press, 1995, 192 p.
- Темкин Д. Е., Чернов А. А., Гиваргизов Е. И. и др. Современная кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов. М.: Наука, 1980. 408 с.
- Temkin D. E., Chernov A. A., Givargizov E. I. et al. Sovremennaya kristallografiya. Tom 3. Obrazovaniye kristallov (Modern crystallography. Vol. 3. Crystal formation). Moscow: Nauka, 1980, 408 p.
- Том Л. Ф. Расположения на плоскости, на сфере и в пространстве. М.: Физматлит, 1958. 364 с.
- Toth L. F. Raspolozheniya na ploskosti, na sfere i v prostранstve (Locations on the plane, on the sphere and in space). Moscow: Fizmatlit, 1958, 364 p.
- Филатов С. К., Пауфлер П. Систематика полиморфных превращений кристаллов, обобщенная на основе критерии Бюргера // Зап. РМО. 2019. № 5. С. 1–23.
- Filatov S. K., Paufler P. Sistemmatika polimorfnykh prevrashcheniy kristallov, obobschennaya na osnove kriteriev Buergera (The systematics of crystal polymorphic transformations, generalized on the basis of Buerger's criteria). Proc. Rus. Mineral. Soc., 2019, No. 5, pp. 1–23.
- Юшкин Н. П. Теория микроблочного роста кристаллов в природных гетерогенных растворах. Сыктывкар: ИГ Коми фил. АН СССР, 1971. 52 с.
- Yushkin N. P. Teoriya mikroblockhnogo rosta kristallov v prirodnnykh geterogennykh rastvorakh (Theory of microblock growth of crystals in natural heterogeneous solutions). Syktyvkar: Geol. Inst. Komi Branch Acad. Sci. USSR, 1971, 52 p.
- Юшкин Н. П., Баларев Х. Х. Димитр Баларев. 1885–1964. М.: Наука, 1993. 115 с.
- Yushkin N. P., Balarev H. H. Dimitr Balarev. 1885–1964 (Dimitr Balarev. 1885–1964). Moscow: Nauka, 1993, 115 p.
- Aslanov L. A. Crystal-chemical model of atomic interactions. 5. Quasicrystal structures // Acta Cryst. 1991. A47. P. 63–70.
- Aslanov L. A., Markov V. T. Crystal-chemical model of atomic interactions. 3. Convex polyhedra with regular faces // Acta Cryst. 1989. A45. P. 661–671.
- Kroto H. W. The stability of the fullerenes C_n with $n = 24, 28, 32, 36, 50, 60$ and 70 // Nature. 1987. No. 329. P. 529–531.

Received / Поступила в редакцию 16.02.2023



Среднеюрский плезиозавр из Мезенской синеклизы. Экспедиция-2023

Middle Jurassic plesiosaur from the Mezen Synecclise.

Expedition-2023

In June, a joint field crew of the Institute of Geology of the Komi Scientific Center and the Geological Institute of the Russian Academy of Sciences (Moscow) dug out an 80 % complete semi-articulated skeleton of a new plesiosaur. The marine reptile lived in the Bathonian age of the Jurassic period (ca. 168–165 Ma). This is a unique paleontological find for this age, and already the second one in the region. Last summer, another nearly complete plesiosaur skeleton was collected from the Pechora Synecclise.

В июне этого года Институтом геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (Сыктывкар) и Геологическим институтом РАН (Москва) были организованы совместные полевые работы, направленные на изучение среднеюрских отложений Мезенской синеклизы. В результате этих работ в бассейне р. Вычегды был обнаружен и извлечен частично сочлененный скелет плезиозавра — морского ящера, жившего в батском веке юрского периода (примерно 168–165 млн лет назад). Найдка представляет большой научный интерес.

Местонахождение, на котором проводились раскопки, было обнаружено еще в 2018 г. Вскрытие костеносного слоя началось годом позже, однако продолжению работ помешала пандемия. Когда в этом году удалось возобновить раскопки, была надежда, что найдутся еще кости, но обнаружение сочлененного скелета — это большая удача.

Эта находка уникальна в двух аспектах. Во-первых, это довольно полный скелет плезиозавра с черепом, шеей, ластами и другими костями. Всего сохранилось около 80 % от всех скелетных элементов одной особи. Во-вторых, она происходит из батского яруса средней юры — стратиграфического интервала, во всем мире крайне скучно охарактеризованного остатками морских рептилий. До настоящего времени из отложений этого возраста были известны лишь редкие находки отдельных костей и мы почти ничего не знали о том, какие формы морских рептилий обитали на нашей планете в это время.

Нынешняя находка стала уже вторым сочлененным скелетом плезиозавра, найденным в регионе за последнее время. Годом ранее скелет другого средне-



Начальный этап раскопок. Фото П. Безносова, 2023 г.

The initial stage of digging. Photo by P. Beznosov, 2023



Палеонтолог Н. Зверьков (ГИН РАН, г. Москва) за preparаторской работой. Фото П. Безносова, 2023 г.

Paleontologist N. Zverkov (GIN RAS, Moscow) at preparatory work. Photo by P. Beznosov, 2023

юрского плезиозавра, жившего чуть ранее — в байосском веке (около 171–168 млн лет назад), был обнаружен школьниками в бассейне р. Ижмы (Печорская синеклиза). Таким образом, эти две находки представляют собой единственные в мире сочлененные скелеты плезиозавров из байос-батского интервала средней юры.

Плезиозавры — вымершие пресмыкающиеся, морские ящеры. Эти рептилии обитали на нашей планете с триасового по меловой периоды (227–66 млн лет назад). Расцвет их существования пришелся на юру — ранний мел. Некоторые представители отряда достигали размера 10–13 м. Плезиозавры были прекрасно приспособлены к жизни в водной среде, хотя им приходилось выныривать на поверхность, чтобы вдохнуть воздуха. Они имели четыре конечности, преобразованные в ласты, и бочкообразное тело. У одних были длинные шеи и маленькие головы, у других — короткие шеи и огромные головы. Обитали плезиозавры в морях и океанах, а питались рыбой и моллюсками.

К. г.-м. н. Н. Зверьков, н. с. П. Безносов



Плезиозавр, реконструкция.

Рисунок А. Атучина

Plesiosaurus, reconstruction.

Drawing by A. Atuchin

Произведения живописи

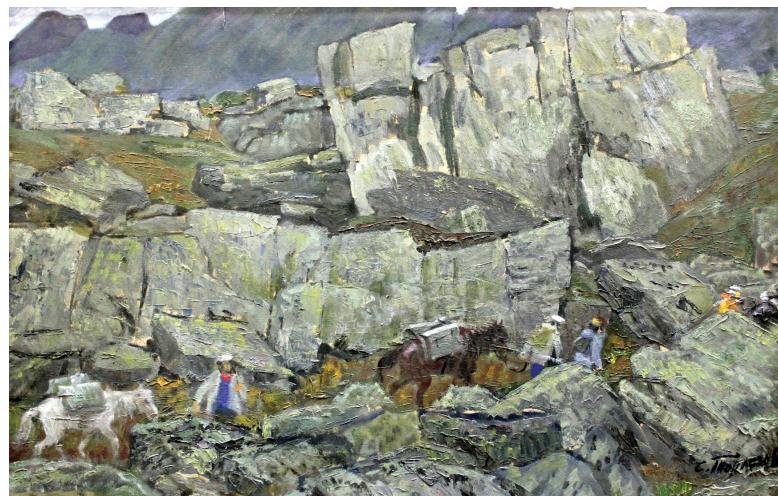
в стенах Института геологии*

Paintings within the walls of the Institute of Geology*



Торлопов Станислав Анфимович. Полярный Урал. 1986. Холст, масло

Torlopov Stanislav Anfimovich. Polar Urals. 1986. Oil on canvas



Торлопов Станислав Анфимович.

Перевал на Лимбек-Ю. 1987. Картон, масло

Torlopov Stanislav Anfimovich.

Pass to Limbek-Yu. 1987. Oil on cardboard



Торлопов Станислав Анфимович. Геологи. 1971. Картон,

темпера

Torlopov Stanislav Anfimovich. Geologists. 1971. Tempera

on cardboard

Торлопов Станислав Анфимович (1936–2015), живописец.

Учился в Костромском художественно-педагогическом училище на отделении живописи. Народный художник России (2006), заслуженный художник Коми АССР (1980), народный художник Коми АССР (1980), действительный член Петровской академии наук и искусств (1999). Начиная с 1960 года С. А. Торлопов в составе геологических экспедиций побывал в различных районах Крайнего Севера – на Полярном Урале, на побережье Баренцева и Карского морей.

Torlopov Stanislav Anfimovich (1936–2015). Artist.

He studied at the Kostroma Art and Pedagogical School in the Department of Painting. People's Artist of Russia (2006), Honored Artist of the Komi ASSR (1980), People's Artist of the Komi ASSR (1980), full member of the Petrovsky Academy of Sciences and Arts (1999). Since 1960 S. A. Torlopov, as a member of geological expeditions, visited various regions of the Extreme North – in the Polar Urals, on the coast of the Barents and Kara Seas.



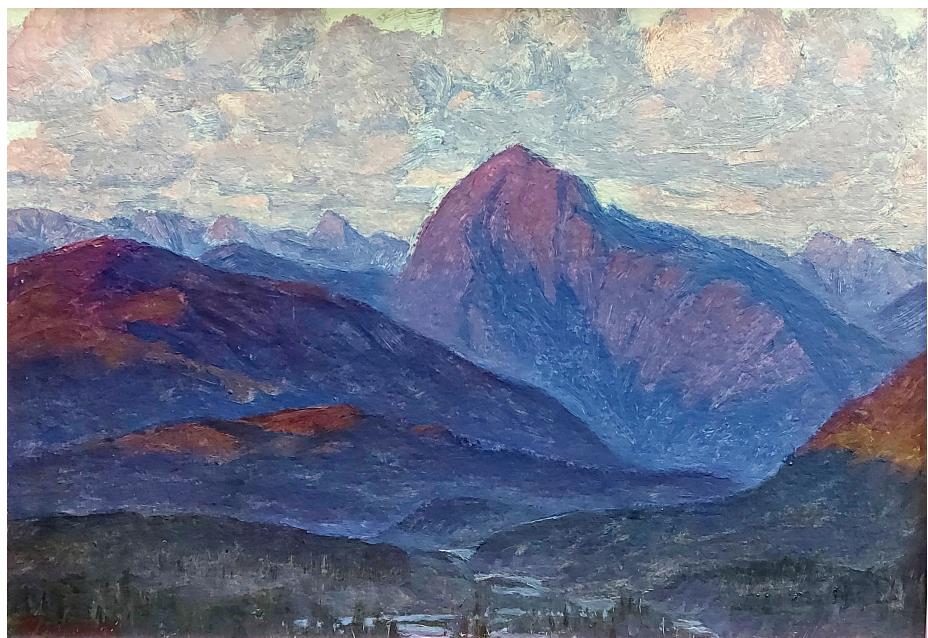
Торлопов Станислав Анфимович.
Ветер дальних дорог (этюд). 1989. Холст, масло
Torlopov Stanislav Anfimovich.
Wind of distant roads (sketch). 1989. Oil on canvas



Торлопов Станислав Анфимович. Кировский рудник. 1989. Холст, масло
Torlopov Stanislav Anfimovich. Kirov mine. 1989. Oil on canvas



Торлопов Станислав
Анфимович.
Северные дороги.
1987.
Картон, масло
Torlopov Stanislav
Anfimovich.
Northern roads.
1987.
Oil on cardboard

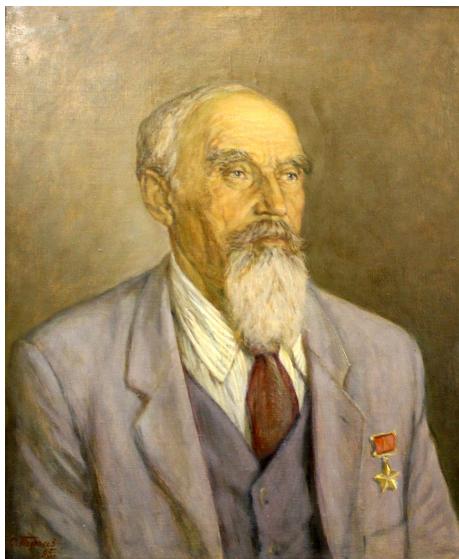


Торлопов Станислав Анфимович.
Угасающий день. 1976. Картон, темпера
Torlopov Stanislav Anfimovich. Fading day.
1976. Tempera on cardboard



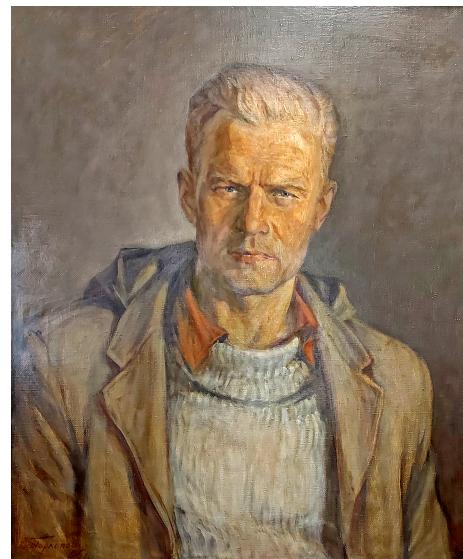
Торлопов Станислав Анфимович. Портрет Веры Александровны Варсанофеевой. 1995. Холст, масло (Работа написана с фотографии)

Torlopov Stanislav Anfimovich. Portrait of Vera Alexandrovna Varsanofyeva. 1995.
Oil on canvas



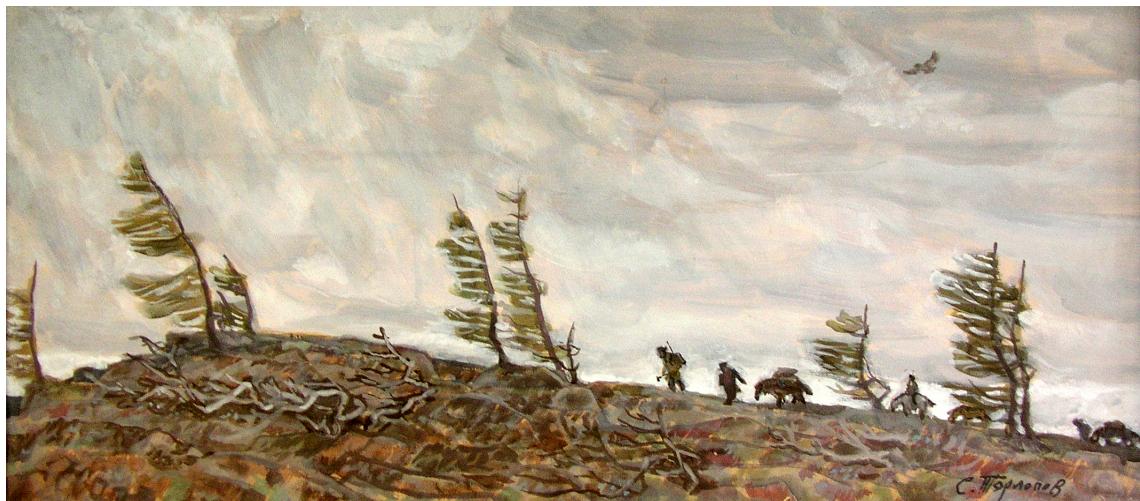
Торлопов Станислав Анфимович. Портрет Александра Александровича Чернова. 1995. Холст, масло (Работа написана с фотографии)

Torlopov Stanislav Anfimovich. Portrait of Alexander Aleksandrovich Chernov. 1995.
Oil on canvas



Торлопов Станислав Анфимович. Портрет Василия Ивановича Чалышева. 1995. Холст, масло (Работа написана с фотографии)

Torlopov Stanislav Anfimovich. Portrait of Vasily Ivanovich Chalyshev. 1995.
Oil on canvas

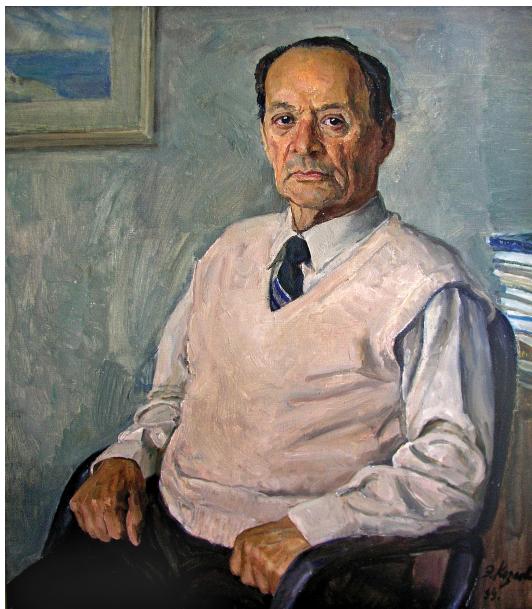


**Торлопов
Станислав Анфимович.**
Шугор. Шор-Кырта.
1999.
Холст, масло
**Torlopov
Stanislav Anfimovich.**
Shchugor. Shor-Kyrtta.
1999.
Oil on canvas

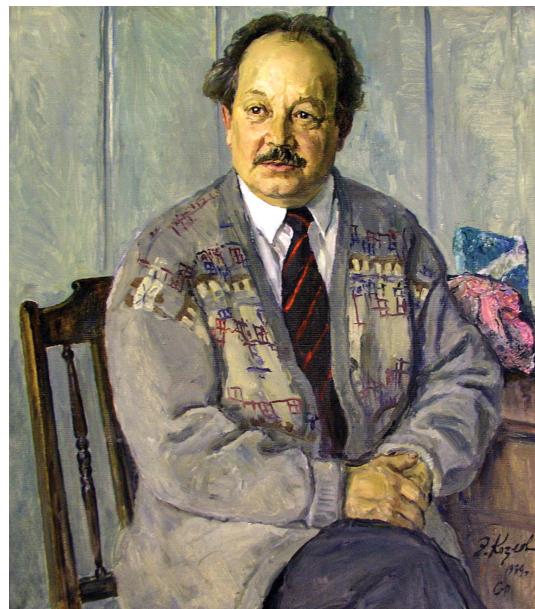


Торлопов Станислав Анфимович.
Е. П.Калинин на фоне столбов выветривания. 2009.
Холст, масло

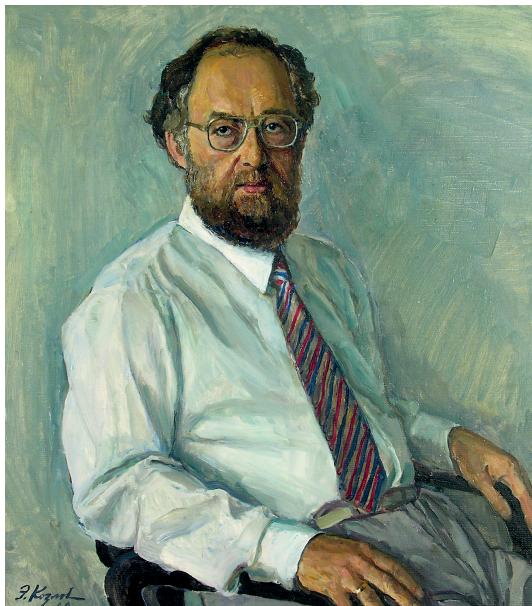
Torlopov Stanislav Anfimovich.
E. P. Kalinin in front of weathering pillars. 2009.
Oil on canvas



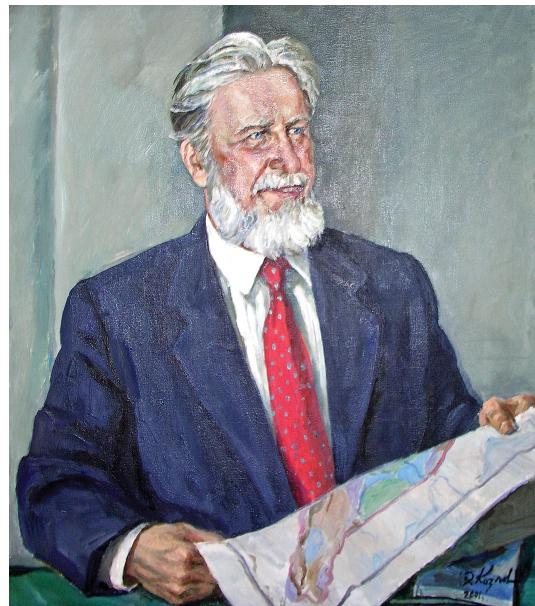
Козлов Энгельс Васильевич.
Портрет профессора М. В. Фишмана. 1999. Холст, масло
Kozlov Engels Vasilyevich.
Portrait of Professor M. V. Fishman. 1999. Oil on canvas



Козлов Энгельс Васильевич.
Портрет академика Н. П. Юшкina. 1999. Холст, масло
Kozlov Engels Vasilievich.
Portrait of Academician N. P. Yushkin. 1999. Oil on canvas



Козлов Энгельс Васильевич.
Портрет академика А. М. Асхабова. 1999. Холст, масло
Kozlov Engels Vasilievich.
Portrait of Academician A. M. Askhabov. 1999. Oil on canvas



Козлов Энгельс Васильевич.
Портрет профессора В. А. Дедеева. 2001. Холст, масло
Kozlov Engels Vasilyevich.
Portrait of Professor V. A. Dedeev. 2001. Oil on canvas

Козлов Энгельс Васильевич 1926–2007. Живописец. Портретист. Окончил Ленинградский институт живописи, скульптуры и архитектуры им. И. Е. Репина. Народный художник РСФСР (1987), Коми АССР (1982), заслуженный деятель искусств Коми АССР (1971).

Kozlov Engels Vasilyevich (1926–2007). Artist. Portraitist. He graduated from the Leningrad Institute of Painting, Sculpture and Architecture named after I. E. Repin. People's Artist of the RSFSR (1987), Komi ASSR (1982), Honored Artist of the Komi ASSR (1971), People's Artist.

Редакторы издательства:

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

Компьютерная верстка

А. Ю. Перетягина

Свид. о рег. средства массовой информации ПИ № ФС77-75435 от 19.04.2019, выданное Роскомнадзором. Отпечатано: 31.07.2023. Формат бумаги 60 × 84 1/8. Печать RISO. Усл. п. л. 5,5. Тираж 140. Заказ 1204. Учредитель: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук» (ФИЦ Коми НЦ УрО РАН). Редакция, издательство, типография: издательско-информационный отдел Института геологии имени академика Н. П. Юшкina Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук» (ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН).

Адрес: 167982, Республика Коми, Сыктывкар, Первомайская, 54. Тел.: (8212) 24-51-60. Эл. почта: vestnik@geo.komisc.ru

На обложке использованы фото А. Перетягина, Р. Шайбекова, С. Исаенко, Н. Уляшевой, Ю. Голубевой

На обложке: индукционные грани кварца на золоте.
Пай-Хой. Фото Р. И. Шайбекова

On the cover: induction facets of quartz on gold.
Pay-Khoy. Photo by R. I. Shaybekov

Журнал включен в международные базы цитирования, базы данных ВИНИТИ,
а также имеет статус журнала ВАК. Распространяется бесплатно

The Journal is included in Russian and International information databases
and in the list of Higher Attestation Commission. Free of charge