



Главный редактор

А. М. Асхабов

Chief Editor

A. M. Askhabov

Редакционный совет

А. И. Антошкина, Сыктывкар, Россия
М. А. Т. М. Брокманс, Тронхейм, Норвегия
И. Н. Бурцев, Сыктывкар, Россия
Д. А. Бушнев, Сыктывкар, Россия
Ю. Л. Войтеховский, Санкт-Петербург, Россия
А. Д. Гвишиани, Москва, Россия
И. В. Козырева, Сыктывкар, Россия
М. Комак, Любляна, Словения
О. Б. Котова, Сыктывкар, Россия
С. В. Кривовичев, Санкт-Петербург, Россия
С. К. Кузнецов, Сыктывкар, Россия
М. Мартинс, Ору-Прету, Бразилия
Т. П. Майорова, Сыктывкар, Россия
Ж. К. Мелгарехо, Барселона, Испания
Ф. Мон, Пекин, Китай
П. Мянник, Таллин, Эстония
А. М. Пыстин, Сыктывкар, Россия
К. М. Соджа, Гамильтон, Нью-Йорк, США
О. В. Удоратина, Сыктывкар, Россия
М. А. Федонкин, Москва, Россия

Editorial Board

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

Редакционная коллегия

А. И. Антошкина, Т. М. Безносова (ответственный секретарь), И. Н. Бурцев, Д. А. Бушнев, И. В. Козырева, О. Б. Котова (заместитель главного редактора), С. К. Кузнецов, Т. П. Майорова, А. М. Пыстин, О. В. Удоратина

Editorial team

A. I. Antoshkina, T. M. Beznosova (Executive Secretary), I. N. Burtsev, D. A. Bushnev, I. V. Kozyreva, O. B. Kotova (Deputy Chief Editor), S. K. Kuznetsov, T. P. Mayorova, A. M. Pystin, O. V. Udoratina

Технический редактор

Г. Н. Каблис

Technical Editor

G. N. Kablis

Заведующий редакцией

Т. А. Некучаева

Managing Editor

T. A. Nekuchaeva

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

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

Прежнее название:

Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН

Пятилетний импакт-фактор
РИНЦ журнала (2020) – 0,532



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 (2020) – 0.532

Содержание

Content

Вступая в 2022 год.....3 Entering 20223

Научные статьи

Scientific articles

U-Pb (LA-ICP-MS) изотопные возрасты и вероятные
источники детритового циркона
в кварцитопесчаниках хобейнской свиты
(Приполярный Урал)
*А. А. Соболева, В. Л. Андреичев,
Ю. В. Михайленко, В. Б. Хубанов*4

U-Pb (LA-ICP-MS) isotopic ages and probable
sources of detrital zircon in quartzite sandstone
of the Khobeyu Formation
(the Subpolar Urals)
*A. A. Soboleva, V. L. Andreichev,
Yu. V. Mikhailenko, V. B. Khubanov*.....4

Золото и минералы тяжелой фракции
аллювиальных отложений р. Покью (западный
склон Вольско-Вымской гряды, Средний Тиман)
К. Г. Пархачева21

Gold and minerals of the heavy fraction of alluvial
sediments in the Pokyu river (western slope
of the Volsko-Vymskaya ridge, Middle Timan)
K. G. Parhacheva.....21

Получение нанокompозитных материалов путем
восстановления соединений металлов I группы
периодической системы Au, Ag
в пустотах опаловой матрицы
Д. В. Камашев, А. А. Кряжев33

Synthesis of nanocomposite materials
by reduction of Group I metals
of the periodic table Au, Ag
in the voids of the opal matrix
D. V. Kamashev, A. A. Kryazhev33

Из опыта преподавания.
IX. Энтропия выпуклого полиэдра
Ю. Л. Войтеховский.....44

From teaching experience.
IX. Entropy of the convex polyhedron
Yu. L. Voytekhovskiy.....44

Фотокаталитический нанореактор
на основе низкоразмерных
структур оксидов титана
А. В. Понарядов, О. Б. Котова, Шиенг Сан54

Photocatalytic nanoreactor based
on low-dimensional
titanium oxide structures
A. V. Ponaryadov, O. B. Kotova, Shiyong Sun54

Правила
оформления
статей



Vestnik
article
Formatting



Вступая в 2022 год

История нашего журнала насчитывает уже более четверти века. Много лет он выходил под названием «Вестник института геологии Коми НЦ УрО РАН». Под этим названием он завоевал репутацию как одно из интересных научно-информационных изданий в Российской академии наук. В 1998 году *Вестник* был награждён Президиумом РАН за лучшую работу по популяризации науки. Уже два года он выходит под новым названием — *Вестник геонауки* — и теперь позиционирует себя как полноценный рецензируемый научный журнал, который входит в список ВАК, индексируется в различных базах данных. Мы надеемся, что рейтинг журнала в ближайшие месяцы ещё больше поднимется и он займёт достойное место в базе Scopus, включение в которую мы рассматриваем как вполне достижимую цель этого года.

Ещё одно из нерядовых обстоятельств, на которое мы должны обратить внимание: 2022 год в продолжение уходящего года науки и технологий объявлен ЮНЕСКО годом фундаментальных наук. А Международная минералогическая ассоциация объявила его годом минералогии. Эта инициатива призвана подчеркнуть важность минералогии в науках о Земле и нашей повседневной жизни. Отсюда мой призыв к минералагам и специалистам смежных областей: активнее публиковаться в нашем журнале. Замечу, что минералогия всегда занимала ключевое место *Вестнике*, что было заложено ещё его основателем – академиком Н. П. Юшкиным.

Я благодарю членов редакционной коллегии и редакции за их самоотверженную работу. Хочу напомнить, что журнал открыт для публикаций статей по широкому кругу вопросов геологической науки не только российских, но и зарубежных авторов. Статьи печатаются на русском и английском языках. Мы продолжим свои традиции активной работы с авторами статей, признательны нашим рецензентам за их бескорыстный труд. С благодарностью примем предложения, направленные на улучшение работы журнала.

В заключение поздравляю вас с наступившим 2022 годом! Пусть этот год станет успешным во всех отношениях! Здоровья, удачи всем, творческого вдохновения, плодотворной работы и, конечно же, хороших статей!

Главный редактор академик А. М. Асхабов

Entering 2022

The history of our journal spans more than a quarter of a century. For many years it was published under the title «Vestnik of Institute of Geology of Komi SC UB RAS». Under this title the journal gained a reputation as one of interesting scientific information periodicals in the Russian Academy of Sciences. In 1998 *Vestnik* was awarded by the Presidium of the Russian Academy of Sciences for the best popularization of science. For two years now the journal has been published under a new title — *Vestnik of Geosciences* — and now it is as a comprehensive peer-reviewed scientific journal, which is included in the list of the Higher Attestation Commission and indexed in various databases. We hope that the rating of the journal will rise even more in the coming months, and it will take its well-deserved place in the Scopus database — a worthy goal for this year.

Another unusual circumstance that we should pay attention to is that 2022, in continuation of the outgoing year of science and technology, has been declared by UNESCO as the year of fundamental sciences. The International Mineralogical Association declared it the Mineralogy Year. This initiative aims to highlight the importance of mineralogy in geosciences and our daily life. Hence, I appeal to mineralogists and experts in related fields: publish in our journal more actively. I would note that mineralogy has always occupied a key place in *Vestnik*, which was laid down by its founder — Academician N. P. Yushkin.

I am thankful to the members of the Editorial Board for their selfless work. I would like to remind that the journal is open for publication of articles on a wide range of issues of geological science, not only by Russian but also by foreign authors. Articles are published in Russian and English. We will continue our tradition of active work with authors of articles, and we are grateful to our reviewers for their selfless work. We will gratefully accept suggestions to improve the journal.

In conclusion, I congratulate you on New 2022 Year! May this year be successful in all respects, health! Good luck to everyone! I wish you creative inspiration, fruitful work and, of course, good articles!

Chief Editor Academician A. M. Askhabov



U-Pb (LA-ICP-MS) изотопные возрасты и вероятные источники детритового циркона в кварцитопесчаниках хобеинской свиты (Приполярный Урал)

А. А. Соболева¹, В. Л. Андреичев¹, Ю. В. Михайленко², В. Б. Хубанов³

¹Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

²ВСЕГЕИ, Санкт-Петербург

³Геологический институт СО РАН, Улан-Удэ

aa_soboleva@mail.ru

В результате U-Pb (LA-ICP-MS) изотопного датирования зерен детритового циркона из кварцитопесчаников хобеинской свиты Приполярного Урала установлен их возрастной диапазон 862–2656 млн лет. Наиболее часто встречаются зерна циркона с ранне-среднерифейскими возрастными, а средневзвешенный возраст трех наиболее молодых зерен — 927 ± 54 млн лет — свидетельствует о позднерифейском возрасте свиты. По характеру распределения U-Pb изотопных возрастов цирконы из кварцитопесчаников хобеинской свиты наиболее сопоставимы с цирконами из метатерригенных пород нижележащей пуйвинской свиты. Преобладание в хобеинской и пуйвинской свитах зерен циркона с раннерифейскими–среднерифейскими возрастными сближает эти свиты с одновозрастными метапесчаниками и метаалевролитами барминской серии Северного Тимана, четлаской и вымской серий Среднего Тимана, для которых главными источниками зерен детритового циркона предполагаются комплексы Фенноскандии и Среднерусского орогена.

Ключевые слова: детритовый циркон, U-Pb-датирование, поздний рифей, хобеинская свита, Приполярный Урал.

U-Pb (LA-ICP-MS) isotopic ages and probable sources of detrital zircon in quartzite sandstone of the Khobeyu Formation (the Subpolar Urals)

A. A. Soboleva¹, V. L. Andreichev¹, Yu. V. Mikhailenko², V. B. Khubanov³

¹ Institute of Geology, FRC Komi Science Center, UB RAS, Syktyvkar

²VSEGEI, St. Petersburg

³Geological Institute SB RAS, Ulan-Ude

The article presents the first U-Pb data on the age of detrital zircon from clastic sediments of Khobeyu Formation in the Subpolar Urals. Age data for 102 zircon grains (LA-ICP-MS) cover the range of 862–2656 Ma. Weighted average age of the three youngest grains yields the age of 927 ± 54 Ma which provides grounds to assume that sediment deposition took place in Late Riphean. Significant similarity of the ages of detrital zircon grains from the terrigenous rocks of the Khobeyu Formation and underlying Puyva Formation indicates that the rocks were formed in the same sedimentary basin, and the detrital material came from source areas similar in age. In terms of the prevalence of zircon grains of Middle–Late Riphean age, the Khobeyu and Puyva Formations are comparable to the Upper Precambrian sandstones and siltstones of the Barmin Group of the Northern Timan, and Chetlas and Vym Groups of the Middle Timan. It is assumed that the sources of detrital zircon in all these stratigraphic units were igneous and metamorphic rocks of Fennoscandia and the Central Russian Belt.

Keywords: detrital zircon, U-Pb dating, Late Riphean, Khobeyu Formation, Subpolar Urals.

Введение и постановка проблемы

В геологическом строении Урала установлено два главных структурных яруса, свидетельствующие о двух самостоятельных циклах тектонического развития. Их выделение было сделано Н. П. Херасковым [36] сначала для Южного Урала, а затем распространено на весь Урал [37]. С этого времени они называются доуралидами (предуралидами — по Н. П. Хераскову) или протоуралидами [11] и уралидами. К нижнему ярусу — доуралидам, слагающим Центрально-Уральскую мегазону, относятся образования допозднекембрийского воз-

раста [11], а верхний ярус представлен уралидами, включающими палеозойские породы, начиная с верхнекембрийско-нижнеордовикских. Некоторые геологи выделяют также дорифейский структурный этаж [24].

Стратиграфическому расчленению доуралид Приполярного Урала всегда уделялось повышенное внимание со стороны исследователей, не всегда одинаково трактовавших их происхождение, возраст, взаимоотношения между структурными подразделениями и по-разному проводивших их стратиграфическое расчленение. В основе первых стратиграфиче-

Для цитирования: Соболева А. А., Андреичев В. Л., Михайленко Ю. В., Хубанов В. Б. U-Pb (LA-ICP-MS) изотопные возрасты и вероятные источники детритового циркона в кварцитопесчаниках хобеинской свиты (Приполярный Урал) // Вестник геонаук. 2022. 1(325). С. 4–20. DOI: 10.19110/geov.2022.1.1.

For citation: Soboleva A. A., Andreichev V. L., Mikhailenko Yu. V., Khubanov V. B. U-Pb (LA-ICP-MS) isotopic ages and probable sources of detrital zircon in quartzite sandstone of the Khobeyu Formation (the Subpolar Urals). Vestnik of Geosciences, 2022, 1(325), pp. 4–20, doi: 10.19110/geov.2022.1.1.



ских схем лежали популярны в России в середине XX века фиксистские представления о том, что интенсивно метаморфизованные породы образовались на большей глубине и их осадочные протолиты являются более древними. Первая такая схема с посвитным делением метаморфических толщ дана К. А. Львовым [14]. Позднее ее неоднократно уточняли [6, 9, 32, 35 и др.] в части обоснования возраста и объема отдельных стратонов, но принципиальный подход к стратиграфии Приполярного Урала оставался тем же. Обоснование возраста пород производилось на основании их положения в разрезе, степени метаморфизма и немногочисленных и неоднозначных палеонтологических данных.

Следуя этому подходу, глубокометаморфизованные образования, выходящие на поверхность в ядре Ляпинского антиклинория (рис. 1), относили к протерозою, а обрамляющие их преимущественно метаосадочные породы считали кембрийскими [14], позднедокембрийско-кембрийскими [35] или рифей-вендскими [6, 32]. Согласно стратиграфической схеме, принятой при последних геолого-съёмочных работах [9], в Ляпинском антиклинории выше нижнепротерозойской (нижнерифейской — по [10]) няртинской свиты с размывом [6, 35] или, согласно другому мнению, с тектоническим контактом [21, 27, 28] залегают среднерифейские (?) маньхобейнская, щокурьинская и пуйвинская свиты и верхнерифейские хобейнская и мороинская свиты. В работах [25, 49] пуйвинская свита перемещена в верхний рифей. Завершают разрез доуралид существенно вулканогенная саблегорская (верхний рифей–нижний венд) и молассовая лаптопайская (верхний венд–нижний кембрий) свиты (рис. 1). Немногочисленные находки микрофоссилий, микрофитолитов и строматолитов, по которым обосновывают возраст отложений, имеются только в пуйвинской и мороинской свитах [9].

Уровень регионального метаморфизма, достигающий в ядре антиклинория гранулитовой, или амфиболитовой [20, 33], или, по другой точке зрения, эпидот-амфиболитовой [19] фации, снижается к периферии антиклинория и на его крыльях соответствует зеленосланцевой фации (рис. 1). Предполагается, что породы Ляпинского антиклинория были метаморфизованы несколько раз. Наиболее интенсивные преобразования, которые привели к формированию метаморфитов дорифейского структурного этажа, включающих образования няртинского метаморфического комплекса, маньхобейнской и щокурьинской свит, относят к раннему протерозою [23, 24].

Другой подход к докембрийской стратиграфии Приполярного Урала основан на предположении о том, что различный уровень метаморфизма среднерифейских(?)–верхнерифейских осадочных толщ, слагающих ядро Ляпинского антиклинория, обусловлен формированием в венд-кембрийское время, в орогенную фазу байкальского тектогенеза (коллизийный этап формирования орогена Протоуралид-Тиманид [12]) термального купола — Няртинской купольной структуры, сопровождающимся региональным зональным метаморфизмом пород ядерной части и частично периферии этой структуры [10].

Проблема стратиграфии докембрийских толщ Приполярного Урала не имеет простого решения, по-

скольку породы испытали метаморфические преобразования как в докембрийское, так и в палеозойское время, а многие породы ядерной части Ляпинского антиклинория еще и гранитизацию. Для того чтобы составить более полное представление о докембрийской истории геологического развития рассматриваемого региона, в последние годы стало широко применяться U-Pb-датирование циркона локальными методами, с помощью которых можно получить информацию о возрасте зерен детритового циркона из немых терригенных толщ, уровень метаморфизма которых не превышал высокотемпературную биотит-хлоритовую субфацию зеленосланцевой фации. Эти данные могут быть использованы для целей стратиграфии, а также для предположения о вероятных источниках обломочного материала. Для глубокометаморфизованных парапоряд ядерной части Ляпинского антиклинория информация о возрасте зерен детритового циркона протолита тоже может частично сохраняться, но здесь важны также возрасты метаморфогенных кристаллов циркона, которые позволят увязать историю преобразований пород с тектоническим развитием региона.

Первые результаты были получены при ориентировочном датировании микропроб циркона из пород няртинского комплекса и его рифейского обрамления по отношению радиогенных изотопов свинца $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ методом термоионной эмиссии [27]. На основе этих результатов с привлечением K-Ar и Rb-Sr изотопных данных была предпринята попытка создания геохронологической модели метаморфизма доуралид Приполярного Урала в интервале 2.2–0.25 млрд лет [1, 2]. В этой модели самый древний возраст, относящийся к циркону «гранулитового» типа из гнейсов няртинского комплекса, рассматривался как свидетельство раннепротерозойского возраста этого стратона.

Более детальные исследования циркона из гранат-слюдяных гнейсов няртинского комплекса позволили определить возраст их различных морфотипов. Для окатанных зерен детритового циркона была получена термоизохронная Pb-Pb-датировка 2210 ± 25 млн лет [27]. Возраст изометричных слабозональных или незональных (шаровидных) кристаллов циркона с обилием граней (т. н. гранулитового типа) тем же методом составил 2125 ± 25 млн лет [27], а методом SIMS для них было определено три возрастных интервала 1746–1722, 960–942 и 752–662 млн лет [22]. Применение LA-ICP-MS для большого количества зерен «гранулитового» типа позволило установить их возраст по верхнему пересечению дискордии с конкордией — 2127 ± 31 млн лет [29], что практически совпадает с Pb-Pb-датировкой. Для отчетливо зональных призматических кристаллов циркона магматического или «мигматитового» типа термоионная эмиссия дала цифры 700 ± 20 и 665 ± 25 млн лет [27], а методом SIMS был получен широкий диапазон возрастов 1748–498 млн лет с наиболее часто встречающимися датировками в интервалах 1748–1574, 1284–1204 и 782–634 млн лет [22].

Из биотит-мусковитового кварцита маньхобейнской свиты были продатированы окатанные зерна детритового циркона (2.6–2.5 млрд лет) и несколько групп «мигматитовых» (или магматических) кристаллов циркона с возрастными группами 1797–1529, 1395–1046 и 768–421 млн лет. Эти возрастные группы оказались очень близки к

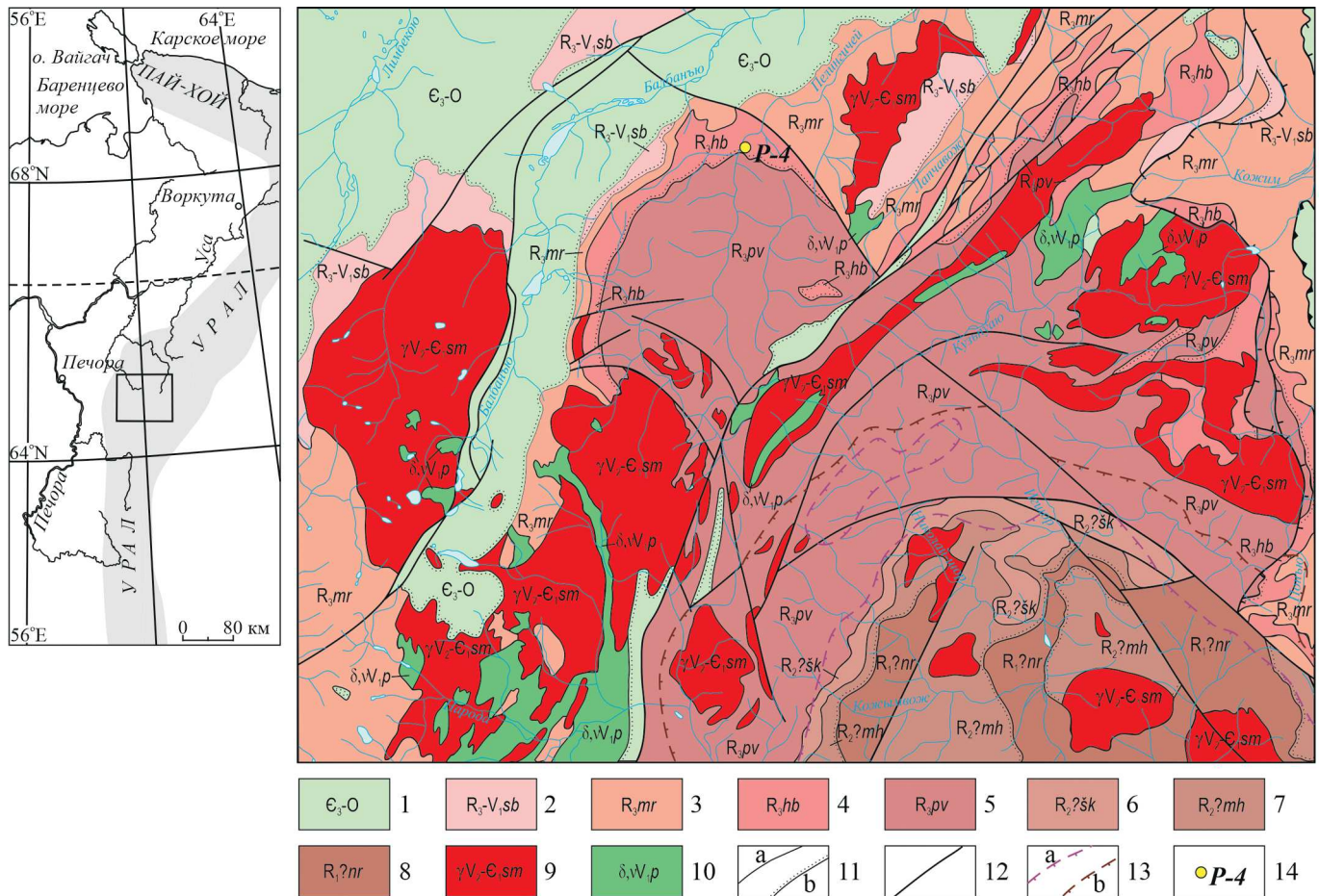


Рис. 1. Схема геологического строения северной части Приполярного Урала (по [10] с изменениями):

1 — верхнекембрийско-ордовикские конгломераты, гравелиты, песчаники, алевролиты, глинистые и известковистые сланцы, известняки; 2 — верхнерипейская-нижневендская саблегорская свита: лавы, кластолавы и туфы риодацитов и риолитов, базальты, андезиты и их туфы, в подошве — линзы конгломератов; 3 — верхнерипейская мороинская свита: сланцы хлорит-серцит-альбит-кварцевые, алевросланцы, метаалевролиты; 4 — верхнерипейская хобейнская свита: кварциты, метапесчаники аркозовые, метаалевролиты, сланцы серцит-хлорит-кварцевые и мусковит-альбит-хлорит-кварцевые, в приподшошвенной части — линзы метапесчаников и мраморов, в подошве — линзы и пластовые тела метаконгломератов и метагравелитов; 5 — верхнерипейская пуйвинская свита: сланцы (биотит) хлорит-серцит (мусковит)-альбит-кварцевые филлитовидные, в том числе графит-, гранат-содержащие, линзы мраморизованных доломитов, прослои кварцитов, сланцы и кристаллосланцы альбит-эпидот-хлорит-актинолитовые, (эпидот)-слюдяно-полевошпат-роговообманковые, эпидот-альбит-роговообманковые, амфиболиты; 6 — среднерипейская (?) шокурьинская свита: сланцы (слюдяно) серцит-(хлорит)-кварцевые, в том числе известковистые, филлитовидные, мраморы, кварциты, метагравелиты, метаконгломераты; 7 — среднерипейская (?) маньхобейнская свита: сланцы и кристаллосланцы слюдяно-альбит-кварцевые, слюдяно-полевошпат-кварцевые, гнейсы лейкократовые двуслюдяные, кварциты, кварцитопесчаники, метагравелиты, метаконгломераты; 8 — нижнерипейская (?) няртинская свита: сланцы и кристаллосланцы слюдяно-(гранат)-альбит-кварцевые, биотит-хлорит-актинолит-альбитовые и роговообманковые, гнейсы биотитовые и двуслюдяные, кварциты, амфиболиты; 9 — поздневендско-раннекембрийский сальнерско-маньхамбовский комплекс: лейкограниты, граниты, гранодиориты, тоналиты, кварцевые диориты, гнейсограниты; 10 — ранневендский парнукский комплекс: диориты, габбро, габбро-долериты; 11 — геологические границы: согласные и границы интрузивных тел (а), несогласные (б); 12 — главные разломы; 13 — границы метаморфических фаций и субфаций: эпидот-амфиболитовой фации (а), хлорит-эпидот-биотитовой субфации зеленосланцевой фации (б); 14 — место отбора пробы

Fig. 1. Schematic geological map of the northern part of the Subpolar Urals, after [10], with changes:

1 — Upper Cambrian-Ordovician conglomerate, gridstone, sandstone, siltstone, clay and calcareous shale, limestone; 2 — Upper Riphean-Low Vendian Sablegor Formation: lava, clastolavas and tuffs of rhyodacite and rhyolite, basalt, andesite and their tuffs, conglomerate lenses in the bottom part; 3 — Upper Riphean Moroya Formation: chlorite-sericite-albite-quartz schist, silty schist, siltstone; 4 — Upper Riphean Khobeyu Formation: quartzite, arkose sandstone, siltstone, sericite-chlorite-quartz and muscovite-albite-chlorite-quartz schist, in the bottom part — lenses of sandstone and marble, in the bottom — lenses and layers of conglomerate and gritstone; 5 — Upper Riphean Puyva Formation: (biotite) chlorite-sericite (muscovite)-albite-quartz phyllite-like schist, including graphite-, garnet-bearing schist, lenses of marbled dolomite, quartzite interlayers, albite-epidote-chlorite-actinolite, (epidote)-mica-feldspar-hornblende, epidote-albite-hornblende schist and crystalline schist, amphibolite; 6 — Middle Riphean (?) Shchokurya Formation: (mica) sericite-(chlorite)-quartz schist, including calcareous and phyllite-like schist, marble, quartzite, gritstone, conglomerate; 7 — Middle Riphean (?) Man'khobeyu Formation: mica-albite-quartz, mica-feldspar-quartz schist and crystalline schist, leucocratic two-mica gneiss, quartzite, quartzite sandstone, gritstone, cglomerate; 8 — Low Riphean (?) Nyartin Formation: mica-(garnet)-albite-quartz, biotite-chlorite-actinolite-albite and hornblende schist and crystalline schist, biotite and two-mica gneiss, quartzite, amphibolite; 9 — Late Vendian-Early Cambrian Salner-Mankhambo Complex: leucogranite, granite, granodiorite, tonalite, quartz diorite, gneissose granite; 10 — Early Vendian Parnuk Complex: diorite, gabbro, gabbro-dolerite; 11 — geological boundaries: between units with conformable bedding, and boundaries of intrusive bodies (a), unconformity (b); 12 — main faults; 13 — boundaries of metamorphic facies and subfacies: epidote-amphibolite facies (a), chlorite-epidote-biotite subfacies of greenschist facies (b); 14 — sampling site



полученным для няртинского комплекса [23]. Для кварцитов щокурьинской свиты был определен возраст зерен детритового циркона (2.9–2.2 млрд лет), циркона «гранулитового» типа (2.2–1.9 млрд лет) и выделено несколько групп циркона «мигматитового» (или магматического) типа с возрастными 2026–1750, 1234–1159 и 740–410 млн лет [24].

Присутствие похожих морфотипов циркона с близкими возрастными в метатерригенных породах няртинского комплекса, маньхобеинской и щокурьинской свит может говорить о том, что терригенные толщи накапливались при разрушении близких по составу кристаллических пород. В то же время наличие большого количества зерен циркона с сохранившимися гранями может свидетельствовать о том, что при формировании этих обломочных отложений не было дальнего переноса и рециклинга кластического материала. Вторым возможным объяснением является предположение о том, что рассматриваемые породы испытали несколько повторяющихся этапов метаморфизма, достаточно интенсивного для кристаллизации новых генераций циркона, но при этом не уничтожавшего информацию о предыдущих этапах. Эта точка зрения лежит в основе «полиметаморфической» трактовки получаемых датировок циркона из древних толщ Приполярного Урала [23, 24].

В залегающих с размывом на породах маньхобеинской и щокурьинской свит отложениях пуйвинской свиты, метаморфизованной в условиях зеленосланцевой фации, присутствуют только хорошо окатанные зерна детритового циркона [25]. Диапазон их возрастов от раннего протерозоя до позднего рифея — 1959–867 млн лет с главным максимумом плотности вероятности в 1066 млн лет и второстепенными — 1405 и 1520 млн лет. Наличие большого числа зерен с позднерифейскими датировками (29 % от общего числа проанализированных цирконов) свидетельствует о позднерифейском возрасте свиты [25]. До этой работы возраст пуйвинской свиты при картировании считался среднерифейским [10]. Очень хорошая окатанность зерен свидетельствует о значительном перемещении (транспортировке) продуктов эрозии разрушавшихся пород и вероятном рециклинге более древнего кластического материала.

Таким образом, U-Pb-датирование метаморфогенного и детритового циркона оставило множество вопросов о возрасте и времени метаморфизма няртинского комплекса, маньхобеинской и щокурьинской свит, но позволило конкретизировать возраст пуйвинской свиты и перевести ее из среднего в верхний рифей. Однако этот перевод поставил вопрос о возрасте расположенной выше хобеинской свиты, которая в стратиграфической схеме также относится к верхнему рифею.

Геологическая позиция хобеинской свиты

Хобеинская свита, выделенная К. А. Львовым в 1937 г. [14], распространена на периферии Хобеизской брахиянтиклинали — структуре Ляпинского антиклинория. Породы залегают с размывом на пуйвинских сланцах [9, 15]. Участками (р. Понью и г. Поньиз) в основании свиты отмечают линзы и прослои кварцевых конгломератов. Свита представлена преимущественно

но светло-серыми и белыми кварцитами, образующими пласты и линзовидные тела мощностью от первых десятков сантиметров до 75–100 м. Наиболее мощные их прослои залегают в верхней части разреза. В составе свиты присутствуют также полосчатые сланцы мусковит-хлорит-кварцевого и мусковит-альбит-хлоритового состава с примесью тонкораспыленного углеродистого вещества, кварцитосланцы, известковистые сланцы и кварцитопесчаники. Мощность свиты 200–1000 м. Верхняя граница с существенно карбонатными породами мороинской свиты — согласная [10]. Палеонтологические остатки отсутствуют, поэтому позднерифейский возраст свиты определяется по положению между фаунистически датированными пуйвинской и мороинской свитами.

Хобеинская свита представляет собой мощную терригенную толщу верхней части разреза доуралид, и исследование ее обломочного материала весьма важно для характеристики терригенного осадконакопления на Приполярном Урале в позднем рифее. Один из наиболее полных разрезов свиты можно наблюдать на р. Пелингичей, где породы выходят на поверхность в береговых обнажениях высотой до 5–10 м (аз. пад. СЗ 330–350°, угол падения изменяется от 25 до 65°). Свита представлена белыми и светло-серыми кварцитопесчаниками, метаалевролитами и контрастно-полосчатыми кварц-серицитовыми алевросланцами. Для корректировки возраста свиты и выяснения возможных источников обломочного материала на правом берегу р. Пелингичей, в 150 м вниз по течению от устья руч. Еркусей, из коренного выхода (65°13'20" с. ш. 60°25'07" в. д.) отобрана проба Р-4 светло-серых кварцитопесчаников, из которых выделены и продатированы зерна детритового циркона.

Кварцитопесчаники равномерно-мелкозернистые (0.04–0.2 мм), массивные, сложенные плотно прилегающими друг к другу зернами кварца (90 %), кислого плагиоклаза с полисинтетическими двойниками и шахматного альбита (5 %), мелкими чешуйками серицита (4 %), изометричными, неправильной формы зернами и ромбоэдрами карбоната, вероятно доломита (~1 %). В породе присутствуют немногочисленные зерна серицитизированного плагиоклаза с альбитовыми каймами и калиевого полевого шпата с микроклиновой решеткой или пертитами. Акцессорные минералы представлены монацитом, цирконом, апатитом и единичными окатанными зернами сульфида. По породе равномерно распределено пылевидное углеродистое вещество, концентрирующееся в зернах карбоната, плагиоклаза и в межзерновом пространстве в виде тонких линзочек и нитевидных прожилков, подчеркивающих наличие в кварцитопесчанике легкой сланцеватости.

Методика исследования

Проба кварцитопесчаников была измельчена вручную в стальной ступе до размера обломков < 0.25 мм и отмучена в проточной водопроводной воде. Из тяжелой неэлектромагнитной фракции, отделенной с применением бромформа и лабораторного электромагнита, под бинокляром беспристрастно отобраны зерна циркона, которые затем помещены в эпоксидную шашку. Шашка сошлифована примерно до сере-

дины толщины зерен циркона и отполирована. Изображения зерен циркона в проходящем и отраженном свете получены на стереомикроскопе «ЛабОстеми-4», оснащенном камерой DCM 310 и программой ScorePhoto 3.0. Исследования кристаллов циркона в режиме вторичных (SE) и упругоотраженных (BSE) электронов проведены на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 3 LMN с энергодисперсионной приставкой Instruments X-Max (аналитик А. С. Шуйский). SE- и BSE-изображения совместно с фотографиями зерен циркона в проходящем свете использованы для выбора участков, наиболее пригодных для датирования — не содержащих дефектов и включений. Все процедуры проводились в ЦКП «Геонаука» Института геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (г. Сыктывкар).

U-Pb изотопное датирование зерен циркона выполнено в Аналитическом центре минералого-геохимических и изотопных исследований ГИН СО РАН (г. Улан-Удэ) методом лазерной абляции и магнитно-секторной масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (LA-ICP-MS). Лазерный пробоотбор проведен с помощью устройства лазерной абляции UP-213, а масс-спектрометрический анализ выполнен на одноколлекторном магнитно-секторном масс-спектрометре с ионизацией в индуктивно связанной плазме Element XR [38]. В качестве внешнего стандарта использовался цирконовый эталон 91500 [55], в качестве контрольных образцов — Plešovice с аттестованным возрастом 337.13 ± 0.37 млн лет [51] и GJ-1 с аттестованным возрастом 608.5 ± 0.4 млн лет [45]. При анализе циркона из кварцитопесчаников хобеинской свиты конкордантный возраст 12 зерен Plešovice составил 336.9 ± 1.4 млн лет, а 12 зерен GJ-1 — 601.0 ± 2.5 млн лет.

Обработка аналитических данных проведена с помощью программы Glitter [43, 52]. Для статистического анализа и построения U-Pb-диаграмм использовано приложение Isoplot 3.75 [48] для программы Microsoft Excel.

Характеристика цирконов

Зерна циркона, выделенные из кварцитопесчаников хобеинской свиты, имеют светло-розовую, розовую или светло-желтую окраску, присутствуют единичные малиновые зерна. Все зерна окатанные, лишь в некоторых удлиненных розовых и светло-розовых зернах видны реликты граней призмы. Величина коэффициента удлинения зерен обычно 1–3.5, иногда до 4. Зерна цирконов прозрачные и полупрозрачные, со слаженными, чуть шероховатыми матовыми или блестящими поверхностями. Некоторые зерна во внутренних частях или вблизи поверхности содержат мелкие черные включения.

Результаты датирования

Из пробы P-4 проанализировано 110 зерен циркона (табл. 1, рис. 2). Их возраст оценивался по отношению $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, поскольку все цирконы оказались древнее 800 млн лет, а большая часть датировок превышает 1000 млн лет. При аналитических измерениях интенсивность фонового сигнала ртути ^{202}Hg была на уровне (304 ± 75) имп./с, что соответствует нормаль-

ному фону ($^{202}\text{Hg} \sim 200\text{--}400$ имп./с [42]), поэтому коррекция на содержание нерадиогенного ^{204}Pb не проводилась. Отсутствие значимых содержаний обыкновенного примесного свинца подтверждается диаграммой Тера – Вассербурга. Точки состава почти всех исследуемых зерен циркона на этой диаграмме группируются на конкордии и вблизи нее (рис. 2, а), что свидетельствует об отсутствии нерадиогенного свинца или его присутствии в малых количествах, не влияющих на оценку возраста. Фигуративные точки, не лежащие на конкордии, соответствуют анализам, не прошедшим принятые фильтры, и поэтому исключены из рассмотрения. Это семь зерен циркона с дискордантностью $-10\% \leq D \leq 10\%$ (зерна № 4, 11, 56, 85, 99, 106, и 109) и одно зерно (№ 108) с погрешностью $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -возраста, превышающей 15% (2σ). $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -возрасты по оставшимся 102 зернам попадают во временной интервал 862–2656 млн лет (рис. 2, б). Наиболее часто встречаются зерна с возрастaми 950–

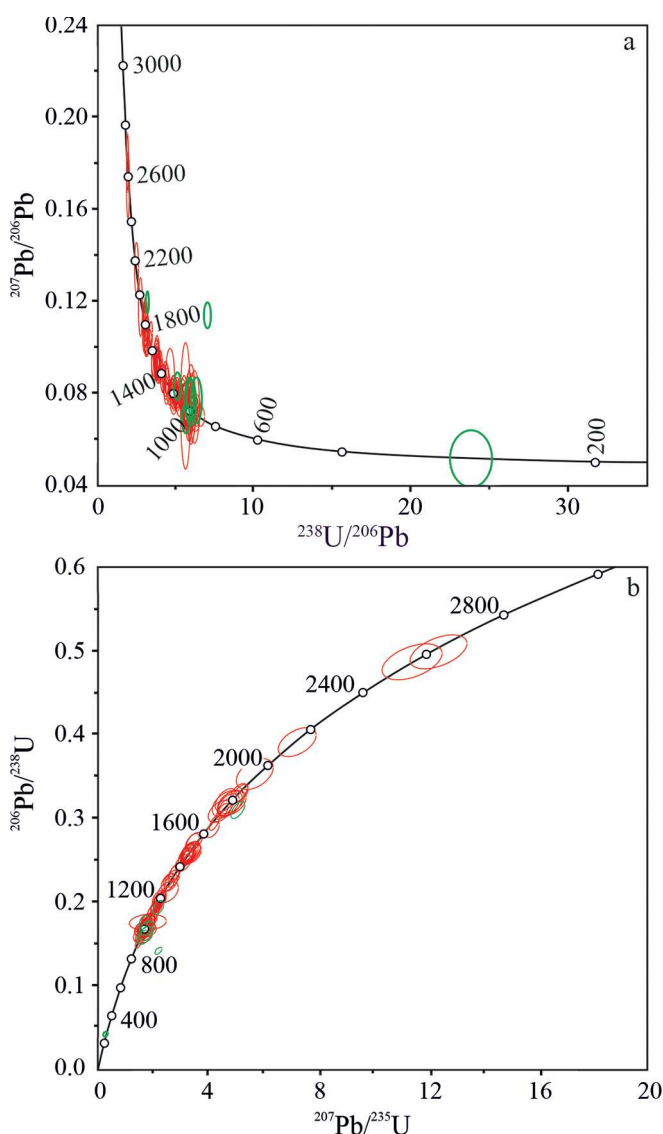


Рис. 2. Диаграммы Тера – Вассербурга (а) и Аренса – Везерилла (б) с конкордией. Нанесены все анализы детритовых цирконов из обр. P-4. Центры эллипсов погрешностей (2σ) — координаты аналитических точек

Fig. 2. Tera–Wasserburg (a) and Ahrens–Wetherill (b) concordia diagrams for detrital zircons, sample P-4. The analysis values are the centers of the error ellipses (2σ)



Таблица 1. Результаты U-Pb-датирования детритовых цирконов из хобейнской свиты, проба P-4

Table 1. U-Pb dating of detrital zircons from Khobeyu Formation, P-4 sample

Номер Зерна Grain No.	Th, мг/г	U, мг/г	Th/U	Изотопные отношения / Isotope ratios						Rho	Возраст, млн лет / Age, Ma				D, %
				$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$	$\pm 1\sigma$, %	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}}$	$\pm 1\sigma$, %	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}$	$\pm 1\sigma$, %		$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}$	$\pm 1\sigma$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$	$\pm 1\sigma$	
1	174	478	0.36	0.07071	1.80	1.57182	1.86	0.16117	1.22	0.65	963	11	949	36	-1
2	577	402	1.44	0.10429	1.70	4.23585	1.77	0.29448	1.21	0.68	1664	18	1702	31	2
3	72	210	0.34	0.07492	1.95	1.79464	2.00	0.17369	1.24	0.62	1032	12	1066	39	3
4	69	102	0.68	0.11940	2.01	5.10336	2.05	0.30990	1.28	0.62	1740	20	1947	35	12
5	18	53	0.34	0.08116	2.75	2.27784	2.76	0.20349	1.37	0.50	1194	15	1225	53	3
6	51	122	0.42	0.09195	2.73	3.20997	2.77	0.25310	1.29	0.47	1454	17	1466	51	1
7	96	344	0.28	0.08293	2.09	2.36717	2.14	0.20696	1.24	0.58	1213	14	1268	40	5
8	195	420	0.46	0.07830	1.83	2.10273	1.90	0.19471	1.23	0.65	1147	13	1154	36	1
9	153	191	0.80	0.09280	1.88	3.18127	1.94	0.24854	1.24	0.64	1431	16	1484	35	4
10	53	99	0.54	0.07908	2.34	2.12379	2.37	0.19471	1.30	0.55	1147	14	1174	46	2
11	57	190	0.30	0.11385	2.39	2.22069	2.41	0.14142	1.35	0.56	853	11	1862	42	-99
12	25	49	0.51	0.07199	3.75	1.63122	3.76	0.16427	1.40	0.37	980	13	986	75	1
13	99	261	0.38	0.07200	2.08	1.63391	2.14	0.16452	1.27	0.59	982	12	986	42	0
14	23	317	0.07	0.10660	1.81	4.52926	1.90	0.30805	1.24	0.66	1731	19	1742	33	1
15	74	202	0.37	0.08058	2.07	2.27202	2.14	0.20443	1.28	0.60	1204	15	1211	40	1
16	458	807	0.57	0.08089	1.89	2.16287	1.97	0.19387	1.25	0.64	1142	13	1219	37	7
17	120	344	0.35	0.08150	1.99	2.35379	2.06	0.20942	1.27	0.62	1226	14	1234	38	1
18	67	292	0.23	0.07970	2.27	2.21522	2.33	0.20158	1.30	0.56	1184	14	1190	44	1
19	48	176	0.27	0.07870	2.27	2.13859	2.33	0.19705	1.31	0.56	1160	14	1164	44	0
20	40	121	0.33	0.07236	4.17	1.63481	4.20	0.16384	1.37	0.33	978	12	996	83	2
21	32	93	0.34	0.07936	3.39	2.12458	3.42	0.19416	1.40	0.41	1144	15	1181	66	3
22	145	346	0.42	0.07181	2.24	1.67347	2.31	0.16901	1.31	0.57	1007	12	981	45	-3
23	83	100	0.83	0.09338	2.87	3.28991	2.92	0.25553	1.37	0.47	1467	18	1496	53	2
24	152	437	0.35	0.09530	2.14	3.31550	2.22	0.25234	1.30	0.58	1450	17	1534	40	6
25	33	51	0.65	0.07423	5.19	1.69226	5.19	0.16535	1.58	0.30	986	14	1048	101	6
26	101	212	0.48	0.11426	2.23	5.19207	2.31	0.32962	1.32	0.57	1836	21	1868	40	2
27	54	173	0.31	0.07258	2.63	1.69179	2.67	0.16911	1.37	0.51	1007	13	1002	52	-1
28	41	74	0.55	0.07422	3.19	1.67254	3.21	0.16350	1.46	0.46	976	13	1047	63	7
29	505	1814	0.28	0.07717	2.12	2.12482	2.21	0.19976	1.30	0.59	1174	14	1126	42	-4
30	14	32	0.44	0.07293	3.99	1.60194	3.99	0.15938	1.56	0.39	953	14	1012	79	6
31	153	173	0.88	0.10787	2.38	4.65846	2.46	0.31342	1.37	0.55	1758	21	1764	43	0
32	162	342	0.47	0.10255	2.25	4.18857	2.35	0.28643	1.34	0.57	1674	20	1671	41	0
33	43	87	0.49	0.07391	8.28	1.67904	8.29	0.16489	1.57	0.19	984	14	1039	159	6
34	118	328	0.36	0.07539	2.77	1.85343	2.82	0.17846	1.41	0.50	1058	14	1079	55	2
35	50	108	0.46	0.07305	3.61	1.65885	3.64	0.16484	1.48	0.41	984	14	1015	71	3
36	70	243	0.29	0.11257	2.40	5.11821	2.50	0.33009	1.37	0.55	1839	22	1841	43	0
37	66	229	0.29	0.07145	2.94	1.64227	3.46	0.16688	1.44	0.48	995	13	970	59	-3
38	136	474	0.29	0.07110	2.57	1.64637	2.66	0.16816	1.38	0.52	1002	13	960	52	-4
39	47	107	0.44	0.07527	3.16	1.77930	3.21	0.17168	1.48	0.46	1021	14	1076	62	5
40	143	184	0.78	0.07261	2.92	1.76504	2.98	0.17654	1.44	0.48	1048	14	1003	58	-4
41	17	35	0.49	0.07417	8.44	1.72629	8.45	0.16909	1.89	0.22	1007	18	1046	162	4
42	60	287	0.21	0.08252	2.81	2.56015	2.90	0.22543	1.45	0.50	1310	17	1258	54	-4
43	9	59	0.15	0.07365	5.58	1.67891	5.60	0.16566	1.65	0.30	988	15	1032	109	4
44	15	26	0.58	0.07337	6.50	1.70838	6.48	0.16923	1.91	0.30	1008	18	1024	126	2
45	17	39	0.44	0.07535	9.70	1.72033	9.72	0.16594	1.92	0.20	990	18	1078	183	9
46	16	15	1.07	0.13486	3.77	7.25607	3.83	0.39115	1.83	0.48	2128	33	2288	76	8
47	35	111	0.32	0.07549	3.43	1.76490	3.50	0.16997	1.54	0.44	1012	14	1082	67	7
48	73	70	1.04	0.07668	6.20	1.88705	6.24	0.17894	1.67	0.27	1061	16	1113	119	5
49	83	220	0.38	0.08536	2.92	2.60431	3.03	0.22186	1.47	0.48	1292	17	1324	56	2
50	55	68	0.81	0.07499	5.53	1.84694	5.58	0.17912	1.67	0.30	1062	16	1068	107	1
51	85	215	0.40	0.07963	3.33	2.21354	3.42	0.20227	1.55	0.45	1188	17	1188	64	0
52	13	32	0.41	0.07478	15.22	1.80235	15.24	0.17539	2.21	0.15	1042	21	1063	279	2
53	155	194	0.80	0.09460	3.45	3.37034	3.55	0.25931	1.60	0.45	1486	21	1520	64	3
54	37	31	1.19	0.11070	3.93	4.85993	4.00	0.31956	1.78	0.44	1788	28	1811	70	1
55	37	156	0.24	0.07383	5.11	1.68106	5.19	0.16576	1.60	0.31	989	15	1037	100	5
56	46	100	0.46	0.08302	3.48	2.21190	3.51	0.19326	1.69	0.48	1139	18	1270	66	12
57	64	186	0.34	0.07805	3.16	1.89707	3.22	0.17630	1.65	0.51	1047	16	1148	62	10
58	126	499	0.25	0.07967	2.87	2.16415	2.94	0.19705	1.59	0.54	1159	17	1189	56	3



Окончание таблицы 1 / End of Table 1

Номер Зерна Grain No.	Th, мг/г	U, мг/г	Th/U	Изотопные отношения / Isotope ratios						Rho	Возраст, млн лет / Age, Ma				D, %
				$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$	$\pm 1\sigma$, %	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}}$	$\pm 1\sigma$, %	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}$	$\pm 1\sigma$, %		$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}$	$\pm 1\sigma$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$	$\pm 1\sigma$	
59	75	202	0.37	0.07182	3.27	1.72415	3.32	0.17414	1.66	0.50	1035	16	981	65	-5
60	167	596	0.28	0.07015	2.92	1.45471	2.99	0.15043	1.59	0.53	903	14	933	59	3
61	147	581	0.25	0.06777	2.94	1.47810	3.00	0.15821	1.59	0.53	945	14	862	60	-9
62	36	72	0.50	0.07898	3.99	1.97797	3.99	0.18168	1.78	0.44	1076	18	1172	77	9
63	78	68	1.15	0.10468	3.35	4.63879	3.39	0.32147	1.72	0.51	1797	27	1709	60	-5
64	112	417	0.27	0.09180	2.88	3.42982	2.95	0.27105	1.59	0.54	1546	22	1463	54	-5
65	26	84	0.31	0.07256	4.23	1.56578	4.23	0.15654	1.78	0.42	938	16	1002	84	7
66	113	148	0.76	0.07801	3.63	1.88772	3.66	0.17558	1.69	0.46	1043	16	1147	70	10
67	138	378	0.37	0.09157	2.98	3.25625	3.05	0.25800	1.62	0.53	1480	21	1458	56	-1
68	56	207	0.27	0.07340	3.31	1.70974	3.36	0.16902	1.67	0.50	1007	16	1025	66	2
69	95	485	0.20	0.08654	3.07	2.80019	3.14	0.23477	1.64	0.52	1359	20	1350	58	-1
70	22	56	0.39	0.08640	4.07	2.70845	4.09	0.22747	1.82	0.45	1321	22	1347	77	2
71	84	134	0.63	0.09323	3.38	3.25954	3.43	0.25370	1.69	0.49	1458	22	1493	63	2
72	35	133	0.26	0.07526	4.93	1.69452	4.96	0.16338	1.75	0.35	976	16	1076	96	10
73	58	138	0.42	0.07973	4.13	2.13190	4.16	0.19404	1.74	0.42	1143	18	1190	79	4
74	112	368	0.30	0.09373	3.22	3.51396	3.29	0.27205	1.57	0.51	1551	23	1503	60	-3
75	93	115	0.81	0.09320	3.51	3.30582	3.56	0.25739	1.72	0.48	1476	23	1492	65	1
76	54	97	0.56	0.07288	4.46	1.73005	4.46	0.17229	1.86	0.42	1025	18	1011	88	-1
77	149	270	0.55	0.08642	3.36	2.78034	3.42	0.23351	1.70	0.50	1353	21	1348	63	0
78	59	112	0.53	0.07383	4.08	1.74887	4.11	0.17192	1.80	0.44	1023	17	1037	80	1
79	60	80	0.75	0.10472	3.74	4.44713	3.80	0.30823	1.79	0.47	1732	27	1709	67	-1
80	1972	4172	0.47	0.07472	3.20	1.65824	3.28	0.16108	1.66	0.51	963	15	1061	63	10
81	106	254	0.42	0.09139	3.45	3.20885	3.52	0.25486	1.72	0.49	1464	22	1455	64	-1
82	112	251	0.45	0.10906	3.41	4.74623	3.49	0.31588	1.72	0.49	1770	27	1784	61	1
83	230	471	0.49	0.18037	3.31	12.4041	3.39	0.49919	1.70	0.50	2610	36	2656	54	2
84	27	41	0.66	0.07423	8.97	1.63043	8.96	0.15944	2.20	0.25	954	20	1048	171	10
85	37	53	0.70	0.07744	5.42	1.79618	5.42	0.16837	2.02	0.37	1003	19	1133	104	13
86	106	276	0.38	0.07451	3.95	1.69747	4.00	0.16540	1.79	0.45	987	16	1055	78	7
87	346	392	0.88	0.09154	3.64	3.10870	3.72	0.24656	1.76	0.48	1421	22	1458	68	3
88	68	132	0.52	0.07498	4.64	1.77175	4.68	0.17155	1.87	0.40	1021	18	1068	90	5
89	565	1238	0.46	0.07172	3.71	1.68725	3.79	0.17082	1.77	0.47	1017	17	978	74	-4
90	43	78	0.55	0.09474	4.40	3.37166	4.45	0.25841	1.94	0.44	1482	26	1523	81	3
91	42	127	0.33	0.08029	4.31	2.23684	4.35	0.20228	1.89	0.43	1188	20	1204	82	1
92	38	81	0.47	0.17060	3.83	11.44905	3.91	0.48731	1.85	0.47	2559	39	2564	63	0
93	54	70	0.77	0.07493	5.34	1.69036	5.34	0.16381	2.04	0.38	978	18	1067	104	9
94	311	349	0.89	0.09684	3.98	3.43464	4.05	0.25754	1.85	0.46	1477	24	1564	73	6
95	55	248	0.22	0.09467	4.02	3.39087	4.10	0.26010	1.86	0.45	1490	25	1522	74	2
96	63	124	0.51	0.07790	4.57	2.01017	4.62	0.18742	1.96	0.42	1107	20	1144	88	3
97	9	51	0.18	0.08712	6.30	2.54223	6.26	0.21195	2.37	0.38	1239	27	1363	117	10
98	38	127	0.30	0.07943	4.68	2.22501	4.74	0.20346	1.99	0.42	1194	22	1183	90	-1
99	468	1639	0.29	0.06910	4.10	1.67180	4.19	0.17574	1.87	0.45	1044	18	902	82	-14
100	38	60	0.63	0.07558	5.76	1.82069	5.77	0.17496	2.17	0.38	1039	21	1084	111	4
101	75	152	0.49	0.11087	4.36	4.85705	4.45	0.31823	1.95	0.44	1781	30	1814	77	2
102	197	765	0.26	0.07156	4.30	1.68952	4.40	0.17151	1.92	0.44	1020	18	973	85	-5
103	237	349	0.68	0.08395	4.54	2.58068	4.61	0.22332	1.98	0.43	1299	23	1291	86	-1
104	68	90	0.76	0.11775	4.82	5.71575	4.88	0.35263	2.11	0.43	1947	35	1922	84	-1
105	120	314	0.38	0.07106	4.64	1.61012	4.73	0.16460	1.99	0.42	982	18	959	92	-2
106	35	87	0.40	0.07711	5.63	1.66894	5.67	0.15724	2.17	0.38	941	19	1124	108	19
107	102	251	0.41	0.10750	4.66	4.69478	4.76	0.31732	2.04	0.43	1777	32	1757	83	-1
108	187	188	0.99	0.05168	9.96	0.29853	9.96	0.04197	2.29	0.23	265	6	271	213	2
109	30	95	0.32	0.07636	5.75	1.74519	5.80	0.16608	2.18	0.38	990	20	1104	111	12
110	33	133	0.25	0.07393	5.25	1.75373	5.32	0.17236	2.13	0.40	1025	20	1040	121	1

Примечание: Rho — коэффициент корреляции между ошибками определения изотопных отношений $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ и $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$. D — дискордантность: $D = 100 \times [\text{возраст} (^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}) / \text{возраст} (^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}) - 1]$. Серым фоном выделены анализы, исключенные из рассмотрения.

Note: Rho — correlation coefficient between errors of isotope ratios $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ and $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$. D — discordancy: $D = 100 \times [\text{age} (^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}) / \text{age} (^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}) - 1]$. Grey background — excluded analyzes



1200 млн лет с максимумом плотности вероятности (МПВ) 1018 млн лет, второстепенные МПВ — 1486 и 1731 млн лет (рис. 3, а).

Для сравнения, по аналитическим данным из приложения к статье [49] нами построены гистограмма и кривая плотности вероятности распределения $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -возрастов 93 зерен детритовых цирконов из хлорит-мусковит-альбит-кварцевых сланцев пуйвинской свиты, залегающей стратиграфически ниже хобеинской свиты. Возрасты зерен циркона лежат в пределах 867–1959 млн лет, с главным МПВ около 1066 млн и второстепенными — 1405 и 1520 млн лет (рис. 3, б).

Обсуждение результатов

Высокая устойчивость циркона к процессам выветривания и транспортировки, его способность выдерживать несколько циклов осадконакопления позволяет использовать циркон как геохронометр и не только предполагать с помощью его датирования вероятное время накопления осадочной толщи, но и выявлять спектр возрастов, характеризующих разрушавшиеся кристаллические комплексы, вносящие свой вклад в образование обломочных пород.

Распределение возрастов зерен детритового циркона из кварцитопесчаников хобеинской свиты свидетельствует, что в составе циркона резко преобладают (64 %) зерна из разрушавшихся ранне-среднерифейских кристаллических комплексов с возрастными 1032–1564 млн лет. Зерен циркона с позднерифейскими (862–1025 млн лет) и раннепротерозойскими (1671–2288 млн лет) возрастными заметно меньше — 20 и 14 % соответственно. Зерен с позднерифейскими возрастными в выборке всего два (2564 ± 63 и 2656 ± 54 млн лет), они составляют около 2 %. Средневзвешенный возраст трех наиболее молодых зерен циркона (№ 1, 60 и 61) составляет 927 ± 54 млн лет (95 %, СКВО = 0.78).

Статистическое распределение цирконовых возрастов в хлорит-мусковит-альбит-кварцевых сланцах пуйвинской свиты [49] в целом похожее. Здесь также подавляющую часть (70 %) составляют зерна с ранне-рифейско-среднерифейскими возрастными, но соотношение зерен с позднерифейскими и раннепротерозойскими датировками другое, первых намного больше, чем вторых — 29 и 1 % соответственно. Зерна циркона с архейскими возрастными в исследованном образце отсутствуют. Минимальный возраст, рассчитанный по трем самым молодым зернам, составляет 883 ± 76 млн лет (95 %, СКВО = 0.035). Он сопоставим с минимальным цирконовым возрастом кварцитопесчаников хобеинской свиты и свидетельствует о том, что оба стратона сформировались не ранее начала позднего рифея.

Применение теста Колмогорова – Смирнова (KS-теста) к полученным спектрам возрастов показывает сходство распределений для хобеинской и пуйвинской свит. Величина KS-коэффициента составляет 0.28, превышая пороговое значение 0.05, отвечающее стандартному уровню значимости KS-теста, равному 95 %. Такое сходство возрастных наборов (рис. 4, а) свидетельствует о том, что обе свиты накапливались в едином осадочном бассейне, в который обломочный материал поступал из близких по возрастному спектру разрушав-

шихся породных комплексов питающих провинций.

Породные комплексы, служившие поставщиками зерен детритового циркона для хобеинской и пуйвинской свит, были не только близки по возрасту, но и имели похожий состав. В частности, для зерен детритового циркона различного возраста из рассматриваемых свит характерны очень похожие вариации Th/U (рис. 5). В большинстве зерен его величина находится в интервале 0.2–1.0. Преобладают зерна с Th/U 0.2–0.6, и меньшее количество имеют Th/U выше 0.6. Известно, что низкие Th/U-отношения свойственны цирконам метаморфического происхождения. Пороговым значением обычно считают 0.1 [например, 44, 50], хотя для циркона из некоторых высокометаморфизованных пород эта величина может превышать 10 [54]. Для магматического циркона наиболее обычны величины Th/U > 0.1, при этом циркон из магматических пород разного состава статистически различается. Так, по результатам обобщения [53], наиболее часто встречающиеся Th/U в гранитоидах составляют 0.4–0.5 при диапазоне 0.1–3.8, а в магматических породах основного и среднего состава — 0.7–0.8 при разбросе 0.02–6.8. Можно предположить, что источниками зерен детритового циркона в породах хобеинской и пуйвинской свит в основном были магматические породы преимущественно кислого и в меньшей степени основного и среднего состава.

Большое количество зерен циркона с рифейскими возрастными в терригенных породах хобеинской и пуйвинской свит позволяет предположить, что значительная часть обломочного материала поступала из источников, одновозрастных с магматическими и метаморфическими породами, известными в пределах фенноскандинавской части Восточно-Европейской платформы (ВЕП). Из трех коровых блоков палеоконтинента Протобалтика (раннедокембрийского остова ВЕП, окончательно сформировавшегося в период 1.8–1.7 млрд лет в результате коллизии Фенноскандии и Волго-Сарматии и образования Среднерусского орогена) — Сарматии, Волго-Уралии и Фенноскандии — только в последней были представлены магматические комплексы, сформированные в конце раннего протерозоя (1.95–1.75 млрд лет) и связанные со свекофеннской орогенцией и аккреционными событиями, синхронными с формированием Среднерусского орогена [7, 8, 30, 39–41]. Зерна детритового циркона с такими возрастными составляют 8 % в кварцитопесчаниках хобеинской свиты и 1 % в сланцах пуйвинской свиты.

В фенноскандинавской части ВЕП широко развиты магматические комплексы, свидетельствующие о масштабных аккреционных и коллизионных событиях (1.73–1.42 млрд лет), внутриплитной магматической активности, сопровождавшейся формированием анортозит-мангерит-чарнокит-гранитных интрузий (1.67–1.44 млрд лет), базитов и бимодальных ассоциаций (1.4–1.2 млрд лет). Кроме этого региона, магматические комплексы с возрастными 1.29–1.39 млн лет известны в пределах ВЕП еще в Камско-Бельской магматической провинции, где их связывают с мантийным плюмом [16 и ссылки в этой работе] или с рифтогенезом на окраине Волго-Уралии [18]. Зерна детритового циркона с датировками 1.7–1.2 млрд лет составляют в породах хобеинской и пуйвинской свит 32 и 31 % соответственно.

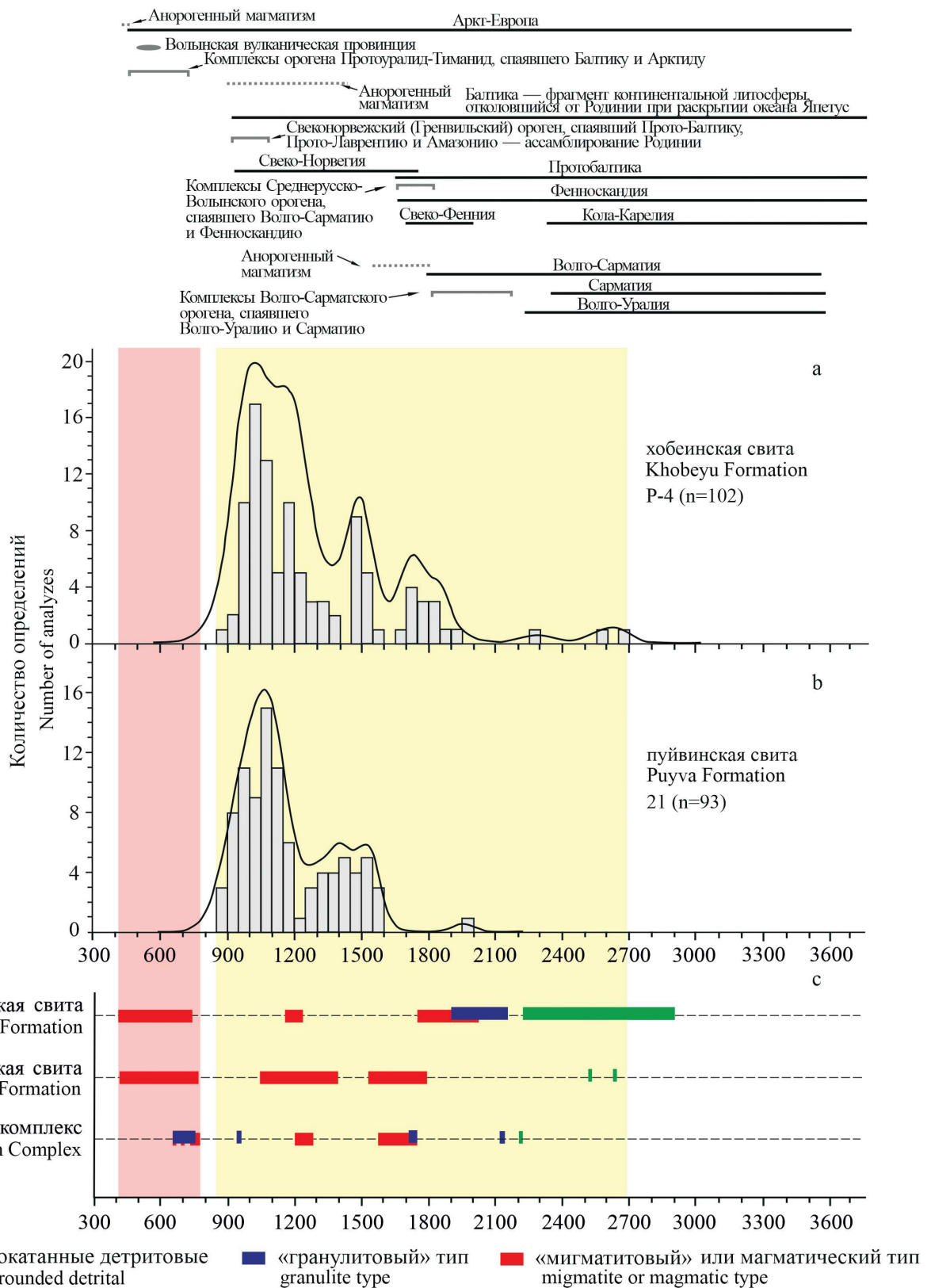


Рис. 3. Сводные графики (гистограммы и кривые плотности вероятности) распределения $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -возрастов зерен детритового циркона из кварцитопесчаников хобейнской свиты (а) и хлорит-мусковит-альбит-кварцевых сланцев пуйвинской свиты (б). Для сравнения приведены возрасты циркона различных морфотипов шокуринской, маньхобеинской свит и няртинского метаморфического комплекса (с). Для (б) использованы данные [49], (с) — [22–24, 27, 29]. Над графиками отрезками отмечены временные диапазоны основных фаз тектогенеза и проявления магматической активности в пределах Балтики [13]

Fig. 3. Summary plots (histograms and probability density curves) of the distribution of $^{207}\text{Pb} / ^{206}\text{Pb}$ ages of detrital zircons from quartzite sandstone of the Khibeyu Formation (a) and chlorite-muscovite-albite-quartz schist of the Puuva Formation (b). For comparison, the ages of zircon of various morphological types from the rocks of the Shchokurya, Mankhobeyu Formations, and the Nyartin metamorphic complex are plotted (c). For (b), we used data from [49], (c) — [22–24, 27, 29]. Above the graphs, segments indicate the time ranges of the main phases of tectogenesis and magmatic activity within the Baltica [13]

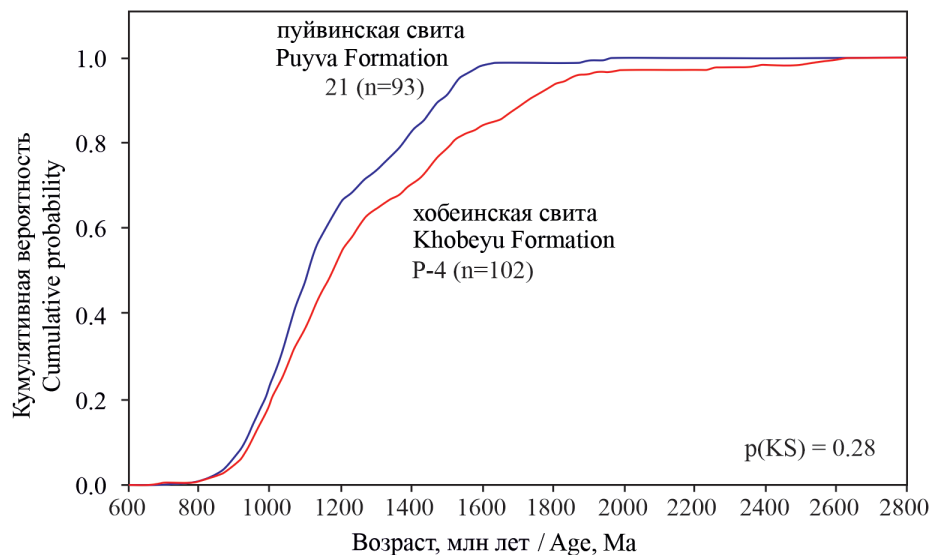


Рис. 4. Кумулятивные кривые вероятности для возраста зерен детритового циркона из кварцитопесчаников хобеинской свиты (обр. P-4) и хлорит-мусковит-альбит-кварцевых сланцев пуйвинской свиты (обр. 21) [49]

Fig. 4. Cumulative probability plots for the ages of detrital zircons from quartzite sandstone of the Khobeyu Formation and chlorite-muscovite-albite-quartz schist of the Puyva Formation

В конце среднего — начале позднего рифея вдоль северо-западной части Протобалтики образовался Свеконорвежский (Гренвильский) коллизионный ороген, соединивший Протобалтику с Лаврентией и Амазонией [47]. Результатом этой коллизии и постколлизионного растяжения стали магматические комплексы с возрастными 1.2–0.9 млрд лет [39 и ссылки в этой работе]. Зерна циркона с такими возрастными наиболее многочисленны в рассматриваемых образцах хобеинской и пуйвинской свит, составляют 57 и 68 % соответственно.

Зерна циркона с датировками 2.0–2.1 млрд лет, типичными для кристаллических комплексов Волго-Сарматского блока [13, 39], в изученных кварцитопесчаниках хобеинской свиты не были обнаружены. Их нет и в образце из пуйвинской свиты [49]. Таким образом, зерна детритового циркона могли поступать в отложения хобеинской и пуйвинской свит только из кристаллических комплексов, имеющих такие же возрасты, как комплексы, известные сейчас в фенноскандинавской части ВЕП и области Среднерусского орогена. Главными источниками детритового циркона были породы с возрастными 1.2–0.9 млрд лет, которые могли приноситься с северо-запада, из области разрушавшегося Свеконорвежского (Гренвильского) орогена. Значительный вклад в петрофонд рассматриваемых свит внесли также раннерифейские–среднерифейские магматические породы фенноскандинавской части ВЕП. Присутствие заметного числа зерен детритового циркона с раннепротерозойскими датировками в хобеинских кварцитопесчаниках при практически полном их отсутствии в породах пуйвинской свиты (рис. 5) дает основание предположить, что ко времени формирования хобеинской свиты на уровень эрозионного среза были уже выведены более глубоко залегающие нижнепротерозойские кристаллические породы. При этом почти все раннепротерозойские зерна циркона из обр. P-4 имеют возрасты 1.7–1.8 млрд лет, характерные для коллизионных комплексов Среднерусского орогена.

Сопоставление цирконовых датировок из пород хобеинской и пуйвинской свит с опубликованными возрастными различными морфотипов циркона из более высокометаморфизованных свит ядерной части Няртинской купольной структуры показывает, что во всех свитах наблюдается перекрытие докембрийских возрастов и единственным значительным отличием является присутствие в метаморфитах няртинской, маньхобеинской и щокурьинской свит большого количества зерен с «молодыми» венд-раннепалеозойскими возрастными (рис. 3, с). Например, в составе проанализированных зерен циркона из биотит-мусковитовых кварцитов маньхобеинской свиты [23] присутствуют единичные окатанные (детритовые — по авторам) зерна циркона позднерифейского возраста и зерна циркона удлиненно-бипирамидально-призматического габитуса («мигматитового» — по мнению авторов [23]) с разбросом возрастов от 1797 до 421 млн лет, образующие три дискретные возрастные группы: 1797–1529, 1395–1046 и 768–421 млн лет. При этом 26 % «мигматитового» циркона имеет возрасты 550–500 млн лет. Появление этих трех групп «мигматитового» циркона связывается авторами с ультраметаморфизмом и еще с двумя повторными этапами «метаморфического и метасоматического преобразования пород» [23, с. 6]. Очень похожие результаты получены и по парагнейсам няртинского комплекса [27]. По нашему мнению, более вероятной кажется связь «молодых» датировок с региональным зональным метаморфизмом в венд-кембрийское время, достигавшим в ядре Няртинской купольной структуры уровня амфиболитовой фации и сопровождавшимся выплавлением коллизионных гранитоидов доуралид, а также с процессами подъема мантийного плюма и началом раннепалеозойского континентального рифтогенеза следующего, уральского, цикла Уилсона. В этом случае все более древние зерна циркона можно считать детритовыми, и тогда хорошо объясняется наличие в породах ядра Няртинской купольной структуры цирконовых зерен разного габитуса с разными датировками, сопо-

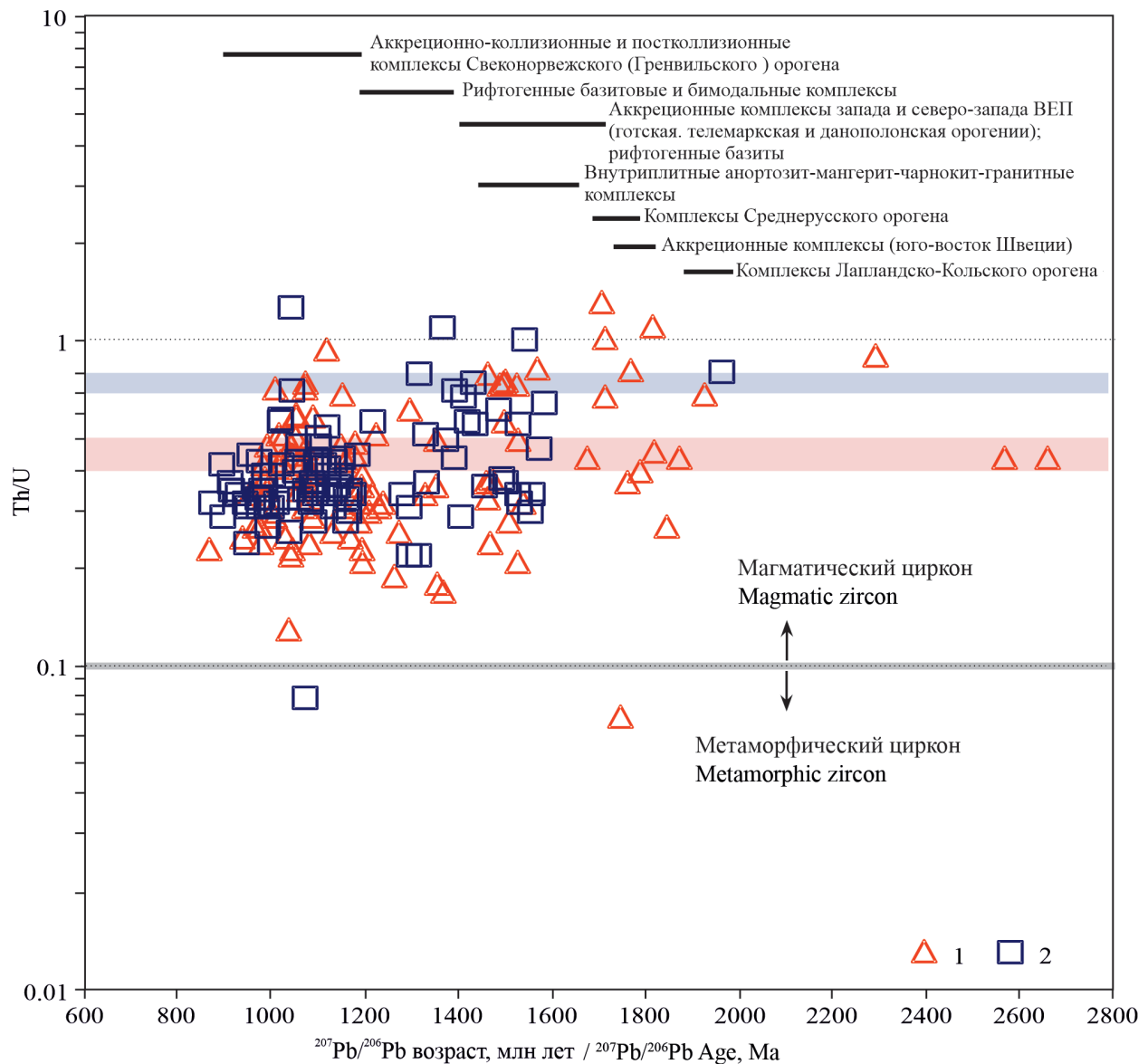


Рис. 5. Диаграмма Th/U — $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -возраст для зерен детритового циркона из пород хобеинской и пуйвинской свит: 1 — циркон из кварцитопесчаников хобеинской свиты, обр. P-4, 2 — циркон из хлорит-мусковит-альбит-кварцевых сланцев пуйвинской свиты, обр. 21 [49]. В верхней части диаграммы отрезками показаны возрасты известных кристаллических комплексов северной и западной частей ВЕП [39] — возможных источников детритового циркона. Полосами обозначены уровни максимальной частоты встречаемости Th/U в гранитоидах (розовая полоса) и магматических породах основного и среднего состава (голубая полоса) [53]

Fig. 5. Th/U vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ age diagram for detrital zircon grains from rocks of the Khobeyu and Puyva formations. 1 — zircon from quartzite sandstones of the Khobeyu Formation, sample P-4, 2 — zircon from the chlorite-muscovite-albite-quartz schists of the Puyva Formation [49]. In the upper part of the diagram, the bars show the ages of the crystalline complexes of the northern and western parts of the EEP [39], which are possible sources of detrital zircon grains. The stripes indicate the most frequent value of Th/U ratio in granitoids (pink stripe), and mafic and intermediate igneous rocks (blue stripe) according to [53]

ставимыми в целом по возрасту с цирконом из верхнерифейских свит.

Дополнительным аргументом в пользу нашей точки зрения является литологический состав метаморфических пород ядра Няргинской купольной структуры. В составе их протолитов главную роль играли терригенные породы, преобразованные в гнейсы и кристаллосланцы, с прослоями песчаников и известняков, превращенных в кварциты и мраморы. В подчиненных количествах присутствуют амфиболиты и амфиболовые сланцы, близкие по химическому составу к континентальным базальтоидам [10]. Представляется весьма вероятным, что зональный метаморфизм был

наложен на среднерифейскую(?)–верхнерифейскую мощную существенно терригенную толщу, сформированную в условиях пассивной окраины. Менее преобразованные породы сохранились в периферийных частях купольной структуры, где они представлены пуйвинской и хобеинской свитами. Отсутствие в последних зерен циркона с венд-раннепалеозойскими возрастными можно объяснить более низкой степенью регионального метаморфизма, не превышавшей уровня зеленосланцевой фации. Нельзя исключить и того, что в ядре Няргинской купольной структуры находится экзугмированный блок докембрийской континентальной коры, породы которого могли быть поставщи-



Возраст комплексов Свеконорвежского (Гренвилльского) орогена
Age of Svekonorwegian (Grenville) orogen complexes

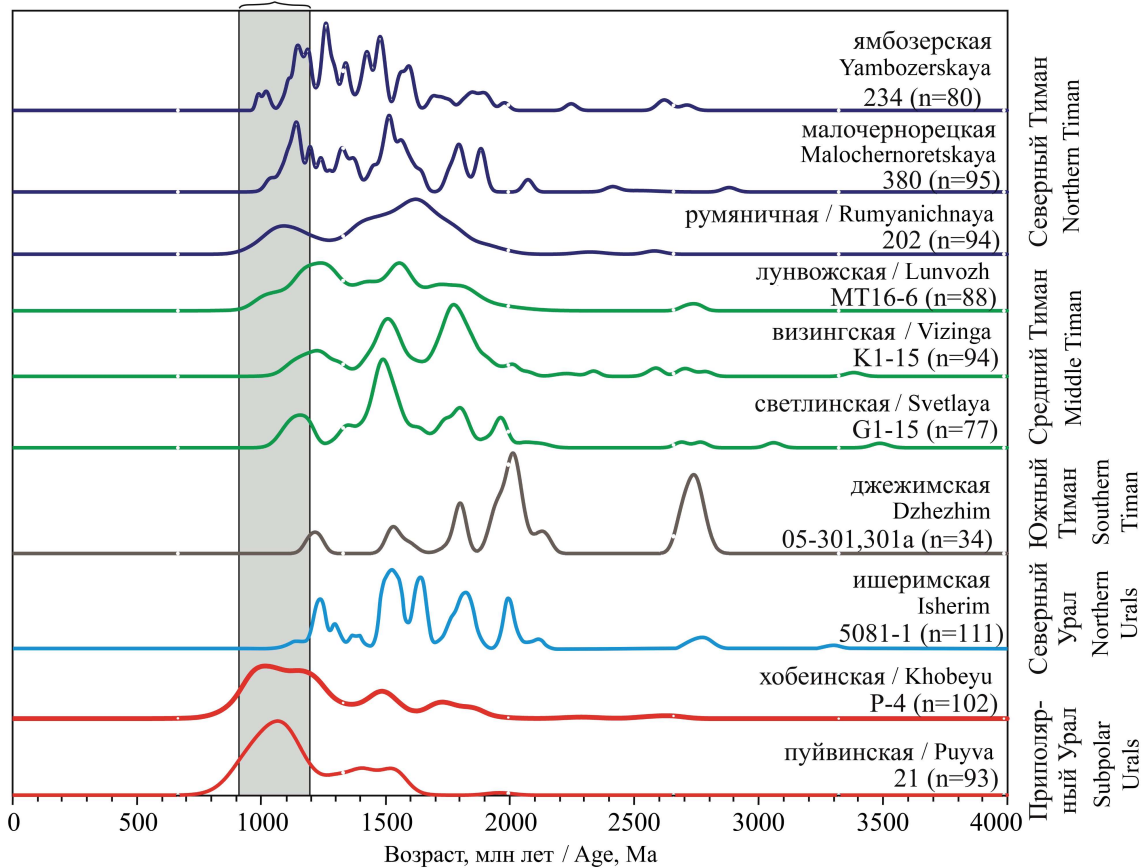


Рис. 6. Нормированные кривые плотности вероятности возраста зерен детритового циркона из кварцитопесчаников хобеинской свиты (обр. P-4) и хлорит-мусковит-альбит-кварцевых сланцев пуйвинской свиты (обр. 21) [49]. Для сравнения нанесены данные по детритовым цирконам из средне(?)верхнерифейских терригенных пород Северного Урала — песчаников ишеримской свиты (обр. 5081-1) [17] и Тимана: кварцитопесчаников джежимской свиты (обр. 05-301) [46], кварцитопесчаников светлинской (обр. G1-15) и визингской (обр. K1-15) свит четласской серии [34], гравелитов лунвожской свиты вымской серии (обр. MT16-6) [31], алевропесчаников румяничной (обр. 202) [5] и малочернорецкой (обр. 380) [3] свит и песчаников ямбозерской свиты (обр. 234) [4] барминской серии

Fig. 6. Normalized probability density plots for the ages of detrital zircons from quartzite sandstone of the Khobeyu Formation and chlorite-muscovite-albite-quartz schist of the Puyva Formation. For comparison, there are plots for detrital zircons from the Middle (?)– Upper Riphean terrigenous rocks of the Northern Urals — sandstone of the Isherim Formation (sample 5081-1) [17] and Timan: quartzite sandstone of the Dzhezhim Formation (sample 05-301) [46], quartzite sandstone of the Svetlaya (sample G1-15) and Vizinga (sample K1-15) Formations of the Chetlas Group [34], gritstone of the Lunvozh Formation of the Vym Group (sample MT16-6) [31], silty sandstone of the Rumyanichnaya (sample 202) [5] and Malochernoretskaya (sample 380) [3] Formations and sandstones of the Yambozerskaya Formation (sample 234) [4] of the Barmin Group

ками циркона для обломочных толщ пуйвинской и хобеинской свит, формировавшихся в позднем рифее. Этому противоречит, однако, тот факт, что изограды зонального метаморфизма пересекают границы свит [10]. Обе рассмотренные гипотезы требуют дальнейшего обоснования.

Характер распределения возрастов циркона из пород хобеинской и пуйвинской свит в той или иной степени отличается от возрастных спектров циркона из близких по возрасту терригенных толщ Северного Урала и Тимана (рис. 6). Тест Колмогорова–Смирнова не показал значимого сходства возрастов циркона из хобеинской и пуйвинской свит ни с одним из сравниваемых возрастных наборов. При этом по распределению цирконовых датировок на песчаники хобеинской и пуйвинской свит наиболее похожи породы барминской серии Северного Тимана и, в несколько меньшей степени, четласской и вымской серий Среднего Тимана, а также ишеримской свиты Северного Урала. Общей

чертой всех сравниваемых стратонов, за исключением джежимской свиты, является преобладание или присутствие большого количества (45–78 %) зерен детритового циркона с ранне-среднерифейскими возрастными [17, 31], характерными для магматических комплексов фенноскандинавской части ВЕП. В песчаниках джежимской свиты такие зерна тоже есть, но их заметно меньше, около 15 % [46]. Очень важным является доминирование в породах хобеинской и пуйвинской свит и наличие в образцах всех других сравниваемых стратонов небольшого или заметного количества зерен детритового циркона с возрастными 0.9–1.2 млрд лет, источником которых могли быть магматические комплексы Свеконорвежского (Гренвилльского) орогена. В образцах из джежимской и ишеримской свит таких зерен около 3 %, в породах Среднего Тимана — 9–19 %, Северного Тимана — 20–24 %. В совокупности можно сделать вывод о том, что, с большой долей вероятности, провинции, поставившие об-



ломочный материал в верхнерифейские терригенные толщи севера Урала и Тимана, располагались в фенноскандинавской части ВЕП и области Среднерусского орогена. Различия в возрастных спектрах циркона из разных свит, скорее всего, обусловлены разной удаленностью мест осадконакопления от разрушавшихся магматических и метаморфических комплексов и разной глубиной эрозионного среза питающих провинций.

Выводы

Формирование хобеинской свиты происходило не ранее начала позднего рифея. Средневзвешенный возраст трех наиболее молодых зерен циркона составляет 927 ± 54 млн лет.

По характеру распределения U-Pb-возрастов зерен детритового циркона из кварцитопесчаников хобеинской свиты наиболее сопоставимы с зернами цирконов из метатерригенных пород пуйвинской свиты. Обе свиты накапливались в едином осадочном бассейне, в который обломочный материал поступал из близких по возрастному спектру разрушавшихся магматических комплексов, одновозрастных известным в настоящее время в пределах фенноскандинавской части Восточно-Европейской платформы и территории Среднерусского орогена.

Преобладание в хобеинской и пуйвинской свитах зерен детритового циркона с ранне-среднерифейскими возрастными сближает эти свиты с одновозрастными терригенными породами барминской серии Северного Тимана, четлаской и вымской сериями Среднего Тимана и ишеримской свитой Северного Тимана, для которых предполагаются те же источники обломочного материала. Присутствие в верхнерифейских обломочных породах севера Урала и Тимана зерен детритового циркона с возрастными 0.9–1.2 млрд лет свидетельствует о том, что на северо-восточной пассивной окраине Балтики в осадконакоплении участвовали продукты разрушения Свеконорвежского (Гренвильского) орогена.

Отсутствие зерен циркона венд-ранепалеозойского возраста в породах хобеинской и пуйвинской свит по сравнению с высокометаморфизованными породами ядерной части Няртинской купольной структуры (няртинской, маньхобеинской и щокурьинской свит) можно объяснить тем, что зональный метаморфизм, с которым связано образование этой купольной структуры, не достигал на ее периферии уровня амфиболитовой фации и не приводил к росту нового или перекристаллизации детритового циркона.

Литература

1. Андреев В. Л. Изотопная геохронология доуралид Приполярного Урала / Коми НЦ УРО РАН. Сыктывкар, 1999. 48 с. (Научные доклады).
2. Андреев В. Л., Пыстина А. М., Пыстина Ю. И., Юдович Я. Э. Геохронологическая модель метаморфизма докембрия Приполярного Урала // Проблемы петрогенезиса и рудообразования: Тез. докл. научной конф. «Чтения А. Н. Заварицкого». Екатеринбург: ИГТ УРО РАН, 1998. С. 5–7.
3. Андреев В. Л., Соболева А. А., Герелс Дж. U-Pb-возраст и источники сноса обломочных цирконов из верхне-докембрийских отложений Северного Тимана // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2014. Т. 22. № 2. С. 32–45.
4. Андреев В. Л., Соболева А. А., Хоуриган Дж. К. Результаты U-Pb (LA-ICP-MS) датирования детритовых цирконов из терригенных отложений верхней части докембрийского фундамента Северного Тимана // Бюл. МОИП. Отд. геол. 2017. Т. 92, вып. 1. С. 10–20.
5. Андреев В. Л., Соболева А. А., Хубанов В. Б., Соболев И. Д. U-Pb (LA-ICP-MS) возраст детритовых цирконов из метаосадочных пород основания верхнедокембрийского разреза Северного Тимана // Бюл. МОИП. Отд. геол. 2018. Т. 93, вып. 2. С. 14–26.
6. Белякова Л. Т. Стратиграфическое расчленение доордовикских отложений Ляпинского антиклинория (Приполярный Урал) // Материалы по геологии и полезным ископаемым северо-востока европейской части СССР. Сыктывкар: Коми кн. изд-во, 1972. Сб. 7. С. 21–33.
7. Бибикина Е. В., Богданова С. В., Горбачев Р. М. и др. Изотопный возраст, природа и структура докембрийской коры в Беларуси // Стратиграфия. Геол. корреляция. 1995. Т. 3. № 6. С. 68–78.
8. Богданова С. В., Гарецкий Р. Г., Каратаев Г. И. и др. Проект EUROBRIDGE: палеопротерозойская аккреция и коллизия коры в Фенноскандии и Сарматии. Геология и геофизические образы // Строение и динамика литосферы Восточной Европы: Результаты исследований по программе EUROPROBE: Очерки по региональной геологии России / Ред. Н. И. Павленкова. М.: РОСНЕДРА, РАН, ГЕОКАРТ, 2006. С. 221–290.
9. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1 : 1 000 000 (третье поколение). Серия Уральская. Лист Q-41 — Воркута. Объяснительная записка. СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2007. 541 с.
10. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1 : 200 000. Серия Северо-Уральская. Лист Q-41-XXV. Объяснительная записка. М.: МФ ВСЕГЕИ, 2013. 252 с.
11. Кузнецов Н. Б., Соболева А. А., Удоратина О. В., Герцева М. В., Андреев В. Л., Дорохов Н. С. Доуральская тектоническая эволюция северо-восточного и восточного обрамления Восточно-Европейской платформы. Статья 1. Протоуралиты, тиманиды и доордовикские гранитоидные вулканоплутонические ассоциации севера Урала и Тимано-Печорского региона // Литосфера. 2006. № 4. С. 3–22.
12. Кузнецов Н. Б., Соболева А. А., Удоратина О. В., Герцева М. В., Андреев В. Л., Дорохов Н. С. Доуральская тектоническая эволюция северо-восточного и восточного обрамления Восточно-Европейской платформы. Ст. 2. Позднедокембрийско-кембрийская коллизия Балтики и Арктиды // Литосфера. 2007. № 1. С. 32–45.
13. Кузнецов Н. Б., Романюк Т. В., Шаццло А. В. и др. Первые U-Pb данные о возрастах детритных цирконов из песчаников верхнеэмской такатинской свиты Западного Урала (в связи с проблемой коренных источников уральских алмазоносных россыпей) // Докл. АН. 2014. Т. 455, № 4. С. 427–432.
14. Львов К. А. Стратиграфия протерозоя и нижнего палеозоя Приполярного и Полярного Урала // Сборник статей по геологии Арктики. Л.: Гостоптехиздат, 1959. С. 51–73. (Тр. НИИГА. Т. 105. Вып. 11).
15. Малашевский В. Н. Стратиграфия доордовикских метаморфических образований Приполярного Урала: Материалы по стратиграфии и тектонике Урала // Тр. ВСЕГЕИ. Л., 1967. Т. 144. С. 5–35.



16. Носова А. А., Сазонова Л. В., Каргин А. В., Ларионова Ю. О., Горожанин В. М., Ковалев С. Г. Мезопротерозойская внутриплитная магматическая провинция Западного Урала: основные петрогенетические типы пород и их происхождение // *Петрология*. 2012. Т. 20. № 4. С. 392–428.
17. Петров Г. А. Докембрийские комплексы Ишеримского антиклинория (Северный Урал): стратиграфия, магматизм, метаморфизм, металлогения. Екатеринбург: УрО РАН, 2020. 176 с.
18. Пучков В. Н. Геология Урала и Приуралья (актуальные вопросы стратиграфии, тектоники, геодинамики и металлогении). Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 2010. 280 с.
19. Пучков В. Н., Карстен Л. А., Шмелев В. Р. Важнейшие черты геологического строения восточного склона Урала // *Геология и палеонтология Урала*. Информ. матер. Свердловск, 1986. С. 75–88.
20. Пыстин А. М. Карта метаморфизма Приполярного и южной части Полярного Урала / Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар, 1991. 20 с. (Научные доклады).
21. Пыстин А. М. Полиметаморфические комплексы западного склона Урала. СПб.: Наука, 1994. 208 с.
22. Пыстин А. М., Пыстина Ю. И. Метаморфизм и гранитообразование в протерозойско-раннепалеозойской истории формирования Приполярноуральского сегмента земной коры // *Литосфера*. 2008. № 6. С. 25–38.
23. Пыстин А. М., Пыстина Ю. И. Геологическая позиция и возраст маньхобейнской свиты [RF₁?] на Приполярном Урале // *Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН*. 2018а. № 9. С. 3–9.
24. Пыстин А. М., Пыстина Ю. И. Геологическая позиция и возраст щокурьинской свиты на Приполярном Урале // *Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН*. 2018б. № 10. С. 3–9.
25. Пыстин А. М., Пыстина Ю. И. Докембрий Приполярного Урала: хроностратиграфический аспект // *Труды Карельского научного центра РАН*. 2019. № 2. С. 34–52. DOI: <http://dx.doi.org/10.17076/geo904>.
26. Пыстин А. М., Пыстина Ю. И., Хубанов В. Б. Первые результаты U–Pb-датирования детритовых цирконов из базальных отложений верхнего докембрия Приполярного Урала // *Доклады академии наук*. 2019. Т. 488. № 2. С. 172–175. DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524882172-175>.
27. Пыстина Ю. И. Минералогическая стратиграфия метаморфических образований Приполярного Урала. Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 124 с.
28. Пыстина Ю. И., Пыстин А. М. Цирконовая летопись уральского докембрия. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. 168 с.
29. Пыстина Ю. И., Пыстин А. М., Хубанов В. Б. Нижний докембрий в структуре палеозойда на Приполярном Урале // *ДАН*. 2019. Т. 486. № 5. С. 572–576.
30. Самсонов А. В., Бибикина Е. В., Петрова А. Ю., Герасимов В. Ю. Тектонические этапы формирования Среднерусского складчатого пояса, центральная часть кристаллического фундамента Восточно-Европейской платформы: геохимия, геохронология и петротектоника // *Тектоника земной коры и мантии: Тез. докл. XXXVIII Тектонического совещ.* М.: Моск. ун-т, 2005. Т. 2. С. 169–171.
31. Соболева А. А., Андреев В. Л., Бурцев И. Н., Никулова Н. Ю., Хубанов В. Б., Соболев И. Д. Детритовые цирконы из верхнедокембрийских пород вымской серии Среднего Тимана (U–Pb-возраст и источники сноса) // *Бюлл. МОИП*. 2019. Т. 94. Вып. 1. С. 3–16.
32. *Стратиграфические схемы Урала (докембрий, палеозой)*. Екатеринбург: АООТ Уральская геолого-съемочная экспедиция, 1993. 199 с.
33. Тимонина П. Г. Петрология метаморфических пород Приполярного Урала. Л.: Наука, 1980. 100 с.
34. Удортатина О. В., Бурцев И. Н., Никулова Н. Ю., Хубанов В. Б. Возраст метапесчаников верхнедокембрийской четласской серии Среднего Тимана на основании U–Pb-датирования детритных цирконов // *Бюлл. МОИП. Отд. геол.* 2017. Т. 92, вып. 5. С. 15–32.
35. Фишман М. В., Голдин Б. А. Гранитоиды центральной части Приполярного Урала. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 105 с.
36. Херасков Н. П. Принципы составления тектонических карт складчатых областей Южного Урала // *Изв. АН СССР. Сер. геол.* 1948. № 5. С. 121–134.
37. Херасков Н. П., Перфильев А. С. Основные особенности геосинклинальных структур Урала // *Проблемы региональной тектоники СССР*. М., 1963. С. 35–63. (Тр. ГИН АН СССР. Вып. 92).
38. Хубанов В. Б., Буянтуев М. Д., Цыганков А. А. U–Pb изотопное датирование цирконов из PZ3–MZ магматических комплексов Забайкалья методом магнитно-секторной масс-спектрометрии с лазерным пробоотбором: процедура определения и сопоставление с SHRIMP-данными // *Геол. и геофиз.* 2016. Т. 57. № 1. С. 241–258.
39. Bogdanova S. V., Bingen B., Gorbatshev R. et al. The East European Craton (Baltica) before and during the assembly of Rodinia // *Precambrian Res.* 2008. Vol. 160. P. 23–45.
40. Claesson S., Bogdanova S. V., Bibikova E. V., Gorbatshev R. Isotopic evidence of Palaeoproterozoic accretion in the basement of the East European Craton // *Tectonophysics*. 2001. V. 339. P. 1–18.
41. Cocks L. R. M., Torsvik T. H. Baltica from the late Precambrian to mid Palaeozoic: the gain and loss of a terranes' identity // *Earth Sci. Rev.* 2005. Vol. 72. P. 39–66.
42. Frei D., Gerdes A. Accurate and precise in-situ zircon U–Pb age dating with high spatial resolution and high sample throughput by automated LA-SF-ICP-MS // *Chemical Geology*. 2009. V. 261 (3). P. 261–270.
43. Griffin W. L., Powell W. J., Pearson N. J., O'Reilly S. Y. GLITTER: data reduction software for laser ablation ICP-MS / Ed. P. J. Sylvester. *Laser ablation ICP-MS in the Earth sciences: Current practices and outstanding issues* // Mineral. Assoc. Canada. Short Course. 2008. Vol. 40. P. 308–311.
44. Hoskin P. W. O., Schaltegger U. The composition of zircon and igneous and metamorphic petrogenesis. In: *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2003. V. 53. № 1. P. 27–62. DOI: 10.2113/0530027 <https://archive-ouverte.unige.ch/unige:28540>.
45. Jackson S. E., Pearson N. J., Griffin W. L., Belousova E. A. The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to in situ U–Pb zircon geochronology // *Chem. Geol.* 2004. Vol. 211. P. 47–69.
46. Kuznetsov N. B., Natapov L. M., Belousova E. A., O'Reilly S. Y., Griffin W. L. Geochronological, geochemical and isotopic study of detrital zircon suites from late Neoproterozoic clastic strata along the NE margin of the East European Craton: Implications for plate tectonic models // *Gondwana Research*. 2010. V. 17. Issues 2–3. P. 583–601. DOI:10.1016/j.gr.2009.08.005.
47. Li, Z. X., Bogdanova, S. V., Collins, A. S., et al. Assembly, configuration, and break-up history of Rodinia: A synthesis. *Precambrian Research*. 2008. V. 160 (1–2). P. 179–210. DOI: 10.1016/j.precamres.2007.04.021.
48. Ludwig K. R. User's manual for Isoplot 3.75. A geochronological toolkit for Microsoft Excel // *Berkeley Geochronology Center. Spec. Publ.* 2012. N 5. 75 p.



49. Pystin A. M., Pystina Yu. I., Ulyasheva N. S., Grakova O. V. U-Pb dating of detrital zircons from basal Post Paleoproterozoic metasediments in the Subpolar and Polar Urals: evidence for a Cryogenian, not Mesoproterozoic age, *International Geology Review*, 2020. V. 62. Issue 17. P. 2189–2202. DOI: 10.1080/00206814.2019.1689533.

50. Rubatto D. Zircon: The metamorphic mineral. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2017. V. 83. P. 261–295.

51. Sláma J., Košler J., Condon D. J. et al. Plešovice zircon — A new natural reference material for U-Pb and Hf isotopic microanalysis // *Chem. Geol.* 2008. Vol. 249. P. 1–35.

52. Van Acherbergh E., Ryan C. G., Jackson S.E., Griffin W.L. LA-ICP-MS in the Earth sciences — Appendix 3, data reduction software for LA-ICP-MS / Ed. P.J. Sylvester. Short course // *St. John's Mineral. Assoc. Canada*. 2001. Vol. 29. P. 239–243.

53. Wang X., Griffin W. L., Chen J., Huang P., Li X. U and Th contents and Th/U ratios of zircon in felsic and mafic magmatic rocks: improved zircon-melt distribution coefficients. *Acta Geologica Sinica*. 2011. V. 85. Issue 1. P. 164–174 <https://doi.org/10.1111/j.1755-6724.2011.00387.x>.

54. Wanless V. D., Perfit M. R., Ridley W. I., Wallace P. J., Grimes C. B., Klein E.M. Volatile abundances and oxygen isotopes in basaltic to dacitic lavas on mid-ocean ridges: the role of assimilation at spreading centers. *Chemical Geology*. 2011. V. 287 (1–2). P. 54–65. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.05.017>.

55. Wiedenbeck M., Allé P., Corfu F. et al. Three natural zircon standards for U-Th-Pb, Lu-Hf, trace element and REE analyses // *Geostandards Newsletter*. 1995. N 19. P. 1–23.

References

1. Andreichev V. L. *Izotopnaya geohronologiya douralid Pripolyarnogo Urala* (Isotope geochronology of the pre-Uralides of the Subpolar Urals). *Nauchnye doklady* (Scientific reports). Syktyvkar: Komi SC UB RAS, 1999, 48 p.

2. Andreichev V. L., Pystin A. M., Pystina Yu. I., Yudovich Ya. E. *Geohronologicheskaya model' metamorfizma dokembriya Pripolyarnogo Urala* (Geochronological model of Precambrian metamorphism in the Subpolar Urals). *Problemy petrogenезisa i rudoobrazovaniya* (Chteniya A. N. Zavarickogo). (Problems of petrogenesis and ore formation (Readings in memory of A. N. Zavaritsky). Proceedings of conference. Ekaterinburg: IGG UB RAS, 1998, pp. 5–7.

3. Andreichev V. L., Soboleva A. A., Gerels G. U-Pb dating and provenance of detrital zircons from the Upper Precambrian deposits of North Timan. *Stratigraphy and Geological Correlation*, 2014, V. 22, pp. 147–159.

4. Andreichev V. L., Soboleva A. A., Hourigan J. K. *Rezultaty U-Pb (LA-ICP-MS) datirovaniya detritovykh cirkonov iz terrigennykh otlozhenij verhnjej chasti dokembrijskogo fundamenta Severnogo Timana* (Results of U-Pb (LA-ICP-MS) dating of detrital zircons from terrigenous sediments of the upper part of the Precambrian basement of the Northern Timan). *Bulletin MOIP, Geology section*, 2017, V. 92, No. 1, pp. 10–20.

5. Andreichev V. L., Soboleva A. A., Khubanov V. B., Sobolev I.D. *U-Pb (LA-ICP-MS) vozrast detritovykh tzirkonov iz metaosadochnykh porod osnovaniya verhnedokembrijskogo razreza Severnogo Timana* (U-Pb (LA-ICP-MS) age of detrital zircons from metasedimentary rocks of the Upper Precambrian basement of the Northern Timan). *Bulletin MOIP, Geology section*, 2018, V. 93, No. 2, pp. 14–26.

6. Belyakova L. T. *Stratigraficheskoe raschlenenie doordovikskih otlozhenij Lyapinskogo antiklinoriya (Pripolyarnyj*

Ural) (Stratigraphic subdivision of pre-Ordovician deposits of the Lyapinsky anticlinorium (Subpolar Urals)). *Materialy po geologii i poleznym iskopaemym severo-vostoka evropejskoj chasti SSSR* (Materials on geology and minerals of the north-east of the European part of the USSR), V. 7, Syktyvkar: Komikniga, 1972, pp. 21–33.

7. Bibikova, E. V., Bogdanova, S. V., Gorbachev, R. M., et al. *Izotopnyj vozrast, priroda i struktura dokembrijskoj kory v Belarusi* (Isotopic age, nature, and structure of the Precambrian crust of Belarus). *Stratigraphy. Geological Correlation*, 1995, V. 3, No. 6, pp. 68–78.

8. Bogdanova, S. V., Garetskii, R. G., Karataev, G. I., et al. *Proekt EUROBRIDGE: paleoproterozojskaya akkreциya i kolliziya kory v Fennoskandii i Sarmatii. Geologiya i geofizicheskie obrazy* (EUROBRIDGE: Paleoproterozoic accretion and collision of the crust in Fennoscandia and Sarmatia. Geology and geophysical patterns), in *Stroenie i dinamika litosfery Vostochnoi Evropy. Rezultaty issledovaniya po programme EUROPROBE. Oчерki po regional'noi geologii Rossii* (Structure and Dynamics of the Lithosphere of Eastern Europe. Results of Studies under the EUROPROBE Programme. Essays for Regional Geology of Russia), Pavlenkov, N. I., Ed., Moscow: Rosnedra, RAS, GEOKART, 2006, pp. 221–290.

9. *Gosudarstvennaya geologicheskaya karta Rossijskoj Federacii. Masshtab 1 : 1 000 000 (tret'e pokolenie). Seriya Ural'skaya. List Q-41 — Vorkuta. Obyasnitel'naya zapiska* (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, 2007, 541 p.

10. *Gosudarstvennaya geologicheskaya karta Rossijskoj Federacii. Masshtab 1 : 200 000. Seriya Severo-Ural'skaya. List Q-41-XXV. Obyasnitel'naya zapiska* (State geological map of the Russian Federation. Scale 1: 200,000. Severo-Uralskaya series. Sheet Q-41-XXV. Explanatory note). Moscow: VSEGEI, 2013, 252 p.

11. Kuznetsov N. B., Soboleva A. A., Udoratina O. V., Gertseva M. V., Andreichev V. L., Dorokhov N. S. *Doural'skaya tektonicheskaya evolyuciya severo-vostochnogo i vostochnogo obramleniya Vostochno-Evropejskoj platformy. Stat'ya 1. Protouralidy, Timanidy i Doordovikskie granitoidnye vulkano-plutonicheskie asociacii severa Urala i Timano-Pechorskogo regiona* (Pre-Ural tectonic evolution of the northeastern and eastern framing of the East European platform. Article 1. Protouralides, Timanides and Pre-Ordovician granitoid volcano-plutonic associations of the northern part of the Urals and Timan-Pechora region). *Lithosphere*, 2006, No. 4, pp. 3–22.

12. Kuznetsov N. B., Soboleva A. A., Udoratina O. V., Gertseva M. V., Andreichev V. L., Dorokhov N. S. *Doural'skaya tektonicheskaya evolyuciya severo-vostochnogo i vostochnogo obramleniya Vostochno-Evropejskoj platformy. Stat'ya 2. Pozdnedokembrijsko-kembrijskaya kolliziya Baltiki i Arktidy* (Pre-Ural tectonic evolution of the northeastern and eastern framing of the East European platform. Article 2. Late Precambrian-Cambrian collision of the Baltic and Arctida). *Lithosphere*, 2007, No. 1, pp. 32–45.

13. Kuznetsov N. B., Romanyuk T. V., Shatsillo A. V. et al. First U-Pb age of detrital zircons from sandstones of the Upper Emsian Takaty Formation of the Western Urals with regard to the problem of primary sources of the Uralian diamond placers. *Doklady Earth Sciences*, 2014, V. 455, Issue 2, pp. 370–375. DOI:10.1134/S1028334X14040084

14. Lvov K. A. *Stratigrafiya proterozoya i nizhnego paleozoya Pripolyarnogo i Polyarnogo Urala* (Stratigraphy of the Proterozoic and Lower Paleozoic of the Subpolar and Polar



Urals. *Sbornik statej po geologii Arktiki* (Collection of articles on the geology of the Arctic). L.: Gostoptekhizdat, Proceedings of NIIGA, 1959, V. 105, 11, pp. 51–73.

15. Malashevskij V. N. *Stratigrafiya doordovikskih metamorficheskikh obrazovaniy Pripolyarnogo Urala* (Stratigraphy of pre-Ordovician metamorphic formations of the Subpolar Urals). *Materialy po stratigrafii i tektonike Urala* (Materials on the stratigraphy and tectonics of the Urals). Proceedings of VSEGEI, Leningrad, 1967, V. 144, pp. 5–35.

16. Nosova A. A., Sazonova L. V., Kargin A. V., Larionova Yu. O., Gorozhanin V. M., Kovalev S. G. Mesoproterozoic within plate igneous province of the Western Urals: main petrogenetic rock types and their origin. *Petrology*, 2012, V. 20, No. 4, pp. 356–390.

17. Petrov G. A. *Dokembrijskie komplekxy Isherimskogo antiklinoriya (Severnyj Ural): stratigrafiya, magmatizm, metamorfizm, metallogeniya* (Precambrian complexes of the Isherim anticlinorium (Northern Urals): stratigraphy, magmatism, metamorphism, metallogeny). Ekaterinburg: UB RAS, 2020, 176 p.

18. Puchkov V. N. *Geologiya Urala i Priural'ya (aktual'nye voprosy stratigrafii, tektoniki, geodinamiki i metallogenii)* (Geology of the Urals and Cis-Urals (actual problems of stratigraphy, tectonics, geodynamics and metallogeny)). Ufa: DesignPoligraphService, 2010, 280 p.

19. Puchkov V. N., Karsten L. A., Shmelev V. R. *Vazhnejshie cherty geologicheskogo stroeniya vostochnogo sklona Urala* (The most important features of the geological structure of the eastern slope of the Urals). *Geologiya i paleontologiya Urala* (Geology and Paleontology of the Urals). Inform. materials of the Institute of Geology and Geochemistry of the Ural Scientific Center of the USSR Academy of Sciences. Sverdlovsk, 1986, pp. 75–88.

20. Pystin A. M. *Karta metamorfizma Pripolyarnogo i yuzhnoj chasti Polyarnogo Urala* (Map of metamorphism of the Subpolar and southern parts of the Polar Urals). *Nauchnye doklady* (Scientific reports). Syktyvkar: Komi SC UB RAS, 1991, 20 p.

21. Pystin A. M. *Polimetamorficheskie komplekxy zapadnogo sklona Urala* (Polymetamorphic complexes of the western slope of the Urals). St. Petersburg: Nauka, 1994, 208 p.

22. Pystin A. M., Pystina Yu. I. *Metamorfizm i granitobrazovanie v proterozojsko-rannepaleozojskoj istorii formirovaniya Pripolyarnoural'skogo segmenta zemnoj kory* (Metamorphism and granite formation in the Proterozoic-Early Paleozoic history of the Subpolar Urals' segment of the Earth's crust). *Litosfera*, 2008, No. 6, pp. 25–38.

23. Pystin A. M., Pystina YU. I. *Geologicheskaya pozitsiya i vozrast man'hobejskoj svity [RF₁?] na Pripolyarnom Urale* (Geological position and age of the Man'hobeyu suite (RF₁?) in the Subpolar Urals). *Vestnik of the Institute of Geology Komi SC UB RAS*, 2018a, No. 9, pp. 3–9.

24. Pystin A. M., Pystina Yu. I. *Geologicheskaya pozitsiya i vozrast shchokur'inskoj svity na Pripolyarnom Urale* (Geological position and age of the Shchokurya suite on the Subpolar Urals). *Vestnik of the Institute of Geology Komi SC UB RAS*, 2018b, No. 10, pp. 3–9.

25. Pystin A. M., Pystina Yu. I. *Dokembrij Pripolyarnogo Urala: hronostratigraficheskiy aspekt* (The Precambrian in the Sub-Polar Urals: the chronostratigraphic aspect). *Transactions of Karelian SC RAS*, 2019, No. 2, pp. 34–52. DOI: <http://dx.doi.org/10.17076/geo904>.

26. Pystin A. M., Pystina YU. I., Khubanov V. B. First Results of U–Pb Dating of Detrital Zircons from the Upper Precambrian Basal Deposits of the Subpolar Urals. *Doklady Earth Sciences*, 2019, V. 488, pp. 1031–1034. DOI: 10.31857/S0869-56524882172-175.

27. Pystina Yu. I. *Mineralogicheskaya stratigrafiya metamorficheskikh obrazovaniy Pripolyarnogo Urala* (Mineralogical stratigraphy of metamorphic formations of the Subpolar Urals). Ekaterinburg: UB RAS, 1997, 124 p.

28. Pystina Yu. I., Pystin A. M. *Cirkonovaya letopis' ural'skogo dokembriya* (Zircon chronicle of the Ural Precambrian). Ekaterinburg: UB RAS, 2002, 168 p.

29. Pystina Yu. I., Pystin A. M., Khubanov V. B. The Lower Precambrian in the structure of Paleozooids of the Subpolar Urals. *Doklady Earth Sciences*, 2019, V. 486, pp. 609–612.

30. Samsonov A. V., Bibikova E. V., Petrova A. Yu., Gerasimov V. Yu. *Tektonicheskie etapy formirovaniya Srednerusskogo skladchatogo poyasa, central'naya chast' kristallicheskogo fundamenta Vostochno-Evropejskoj platformy: geohimiya, geohronologiya i petrotektonika* (Tectonic stages of the formation of the Central Russian fold belt, the central part of the crystalline basement of the East European Platform: geochemistry, geochronology and petrotectionics). *Tektonika zemnoj kory i mantii* (Tectonics of the Earth's Crust and Mantle). Abstracts of XXXVII Tectonic meeting, Moscow: MSU, 2005, V. 2, pp. 169–171.

31. Soboleva A. A., Andreichev V. L., Burtsev I. N., Nikulova N. Yu., Khubanov V. B., Sobolev I. D. *Detritovye cirkony iz verhnedokembrijskih porod vymskoj serii Srednego Timana (U–Pb vozrast i istochniki snosa)* (Detrital zircons from the Upper Precambrian rocks of the Vym Group of the Middle Timan (U–Pb age and provenance). *Bulletin MOIP*, 2019, Geological Section, V.94, No. 1, pp. 3–16.

32. *Stratigraficheskie skhemy Urala (dokembrij, paleozoj)* (Stratigraphic schemes of the Urals (Precambrian, Paleozoic)). Ekaterinburg: Ural'skaya geologo-sjemochnaya ekspeditsiya, 1993, 199 p.

33. Timonina R. G. *Petrologiya metamorficheskikh porod Pripolyarnogo Urala* (Petrology of metamorphic rocks of the Subpolar Urals). Leningrad: Nauka, 1980, 100 p.

34. Udoratina O. V., Burtsev I. N., Nikulova N. Yu., Khubanov V. B. *Vozrast metapeschanikov verhnedokembrijskoj chetlaskoj serii Srednego Timana na osnovanii U–Pb datirovaniya detritnyh cirkonov* (Age of Upper Precambrian metasandstones of Chetlas Group of Middle Timan on U–Pb dating of detrital zircons). *Bulletin MOIP*, Geological section, 2017, V. 92, No. 5, pp. 15–32.

35. Fishman M. V., Goldin B. A. *Granitoidy central'noj chasti Pripolyarnogo Urala* (Granitoids of the central part of the Subpolar Urals). Moscow: AS USSR, 1963, 105 p.

36. Kheraskov N. P. *Principy sostavljeni tektonicheskikh kart skladchatyh oblastej Yuzhnogo Urala* (Principles of compiling tectonic maps of folded regions of the Southern Urals). *Izvestia of the USSR Academy of Sciences*, Geological section, 1948, No. 5, pp. 121–134.

37. Kheraskov N. P., Perfil'ev A. S. *Osnovnye osobennosti geosinklinal'nyh struktur Urala* (The main features of the geosynclinal structures of the Urals). *Problemy regional'noj tektoniki SSSR* (Problems of regional tectonics of the USSR). Moscow, 1963, pp. 35–63. (Transactions of GIN AS USSR, Issue 92).

38. Khubanov V. B., Buyantuev M. D., Tsygankov A. A. U–Pb dating of zircons from PZ3 – MZ igneous complexes of Transbaikalia by sector-field mass spectrometry with laser sampling: technique and comparison with SHRIMP. *Russian Geology and Geophysics*, 2016, V. 57, No. 1, pp. 190–205. DOI:10.1016/j.rgg.2016.01.013.

39. Bogdanova S. V., Bingen B., Gorbatshev R. et al. The East European Craton (Baltica) before and during the assembly of Rodinia. *Precambrian Res.*, 2008, V. 160, pp. 23–45.



40. Claesson S., Bogdanova S. V., Bibikova E. V., Gorbatshev R. Isotopic evidence of Palaeoproterozoic accretion in the basement of the East European Craton. *Tectonophysics*, 2001, V. 339, pp. 1–18.
41. Cocks L. R. M., Torsvik T. H. Baltica from the late Precambrian to mid Palaeozoic: the gain and loss of a terranes's identity. *Earth Sci. Rev.*, 2005, V. 72, pp. 39–66.
42. Frei D., Gerdes A. Accurate and precise in-situ zircon U-Pb age dating with high spatial resolution and high sample throughput by automated LA-SF-ICP-MS. *Chemical Geology*, 2009, V. 261, No. 3, pp. 261–270.
43. Griffin W. L., Powell W. J., Pearson N. J., O'Reilly S. Y. GLITTER: data reduction software for laser ablation ICP-MS / Ed. P.J. Sylvester. *Laser ablation ICP-MS in the Earth sciences: Current practices and outstanding issues*. Mineral. Assoc. Canada, Short Course, 2008, V. 40, pp. 308–311.
44. Hoskin P. W. O., Schaltegger U. The composition of zircon and igneous and metamorphic petrogenesis. In: *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2003, V. 53, № 1, pp. 27–62. DOI: 10.2113/0530027 <https://archive-ouverte.unige.ch/unige:28540>.
45. Jackson S. E., Pearson N. J., Griffin W. L., Belousova E. A. The application of laser ablation-inductively coupled plasmamass spectrometry to in situ U-Pb zircon geochronology. *Chem. Geol.*, 2004, V. 211, pp. 47–69.
46. Kuznetsov N. B., Natapov L. M., Belousova E. A., O'Reilly S. Y., Griffin W. L. Geochronological, geochemical and isotopic study of detrital zircon suites from late Neoproterozoic clastic strata along the NE margin of the East European Craton: Implications for plate tectonic models. *Gondwana Research*, 2010, V. 17, Issues 2–3, pp. 583–601. DOI:10.1016/j.gr.2009.08.005.
47. Li, Z. X., Bogdanova, S. V., Collins, A. S., et al. Assembly, configuration, and break-up history of Rodinia: A synthesis. *Precambrian Research*, 2008, V. 160 (1–2), pp. 179–210. DOI: 10.1016/j.precamres.2007.04.021.
48. Ludwig K. R. User's manual for Isoplot 3.75. A geochronological toolkit for Microsoft Excel. Berkeley Geochronology Center, Spec. Publ., 2012, No. 5, 75 p.
49. Pystin A. M., Pystina Yu. I., Ulyasheva N. S., Grakova O. V. U-Pb dating of detrital zircons from basal Post Paleoproterozoic metasediments in the Subpolar and Polar Urals: evidence for a Cryogenian, not Mesoproterozoic age. *International Geology Review*, 2020, V. 62, Issue 17, pp. 2189–2202. DOI: 10.1080/00206814.2019.1689533.
50. Rubatto D. Zircon: The metamorphic mineral. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2017, V. 83, pp. 261–295.
51. Sláma J., Košler J., Condon D. J. et al. Plešovice zircon — A new natural reference material for U-Pb and Hf isotopic microanalysis. *Chem. Geol.*, 2008, V. 249, pp. 1–35.
52. Van Achterbergh E., Ryan C. G., Jackson S. E., Griffin W. L. LA-ICP-MS in the Earth sciences — Appendix 3, data reduction software for LA-ICP-MS. Ed. P.J. Sylvester. Short course. St. John's Mineral. Assoc. Canada, 2001, V. 29, pp. 239–243.
53. Wang X., Griffin W. L., Chen J., Huang P., Li X. U and Th contents and Th/U ratios of zircon in felsic and mafic magmatic rocks: improved zircon-melt distribution coefficients. *Acta Geologica Sinica*, 2011, V. 85, Issue 1, pp. 164–174 <https://doi.org/10.1111/j.1755-6724.2011.00387.x>.
54. Wanless V. D., Perfit M. R., Ridley W. I., Wallace P. J., Grimes C. B., Klein E.M. Volatile abundances and oxygen isotopes in basaltic to dacitic lavas on mid-ocean ridges: the role of assimilation at spreading centers. *Chemical Geology*, 2011, V. 287 (1–2), pp. 54–65. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.05.017>.
55. Wiedenbeck M., Allé P., Corfu F. et al. Three natural zircon standards for U-Th-Pb, Lu-Hf, trace element and REE analyses. *Geostandards Newsletter*, 1995, No. 19, pp. 1–23.

Поступила в редакцию / Received 15.10.2021



Золото и минералы тяжелой фракции аллювиальных отложений р. Покью (западный склон Вольско-Вымской гряды, Средний Тиман)

К. Г. Пархачева

Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
ksparhacheva@yandex.ru

В статье впервые приводятся результаты исследований минерального состава шлиховых проб, морфологического и химического изучения самородного золота из аллювиальных отложений р. Покью (Средний Тиман). Основными минералами тяжелой фракции шлихов являются гранат и ильменит. В большинстве проб установлено золото от единичных знаков до весовых содержаний. Преобладает мелкое (0.25–1.0 мм) среднеекатанное золото пластинчатой и таблитчатой форм. Единственной примесью является серебро, содержание которого составляет 0.5–27 мас. %. Практически все частицы золота имеют высокопробную кайму. В золоте установлены микровключения галенита и герсдорфита.

Ключевые слова: самородное золото, россыпь, аллювиальные отложения, Вольско-Вымская гряда, Средний Тиман.

Gold and minerals of the heavy fraction of alluvial sediments in the Pokyu river (western slope of the Volsko-Vymskaya ridge, Middle Timan)

K. G. Parhacheva

Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar

The article presents novel results of studies of the mineral composition of placer samples, morphological and chemical study of native gold from alluvial deposits in the Pokyu River (Middle Timan). The main minerals in the heavy fraction of concentrates are garnet and ilmenite. Most samples contain gold from occasional particles to certain grades. Small (0.25–1.0 mm) medium-rounded gold of plate and tabular form prevails. The only impurity is silver, the content of which is 0.5–27 wt. %. Almost all gold particles have a high-grade rim. The gold contains microinclusions of galena and gersdorffite.

Keywords: gold nugget, placer, alluvial sediments, Volsko-Vymskaya ridge, Middle Timan.

Введение

Средний Тиман известен россыпной золотоносностью. В его пределах выделено Кыввожское золото-россыпное поле, включающее три малых россыпных месторождения, одно россыпепроявление и ряд шлиховых потоков золота [10]. На протяжении последних трех десятилетий большое внимание поиску коренных источников золота уделяется геологами Ухтинской ГРЭ, сотрудниками Института геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, ФГБУ «ВСЕГЕИ» и др. Результаты отражены в геологических отчетах и научных публикациях В. А. Дудара, О. С. Кочеткова, А. А. Котова, М. М. Дунышева, А. М. Плякина, В. П. Савельева, Т. П. Майоровой, С. К. Кузнецова, Ю. В. Глухова и многих других [1, 2, 4–7, 11, 12].

Несмотря на довольно высокую степень изученности района в отношении золотоносности, вопрос о коренных источниках золота до сих пор остается нерешенным. Все известные Кыввожские золотоносные россыпи и россыпепроявления расположены на восточном склоне Вольско-Вымской гряды. Золотоносность западного склона до недавнего времени оставалась малоизученной. В 2018–2020 гг. при проведении геолого-съемочных работ ФГБУ «ВСЕГЕИ» с участием Института геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН в преде-

лах Кыввожской площади в ходе шлихового опробования водотоков западного склона был выявлен шлиховой поток самородного золота на р. Покью. Целью данной работы является изучение особенностей минерального состава шлиховых проб аллювиальных отложений р. Покью и ее притока, изучение морфологии, особенностей строения и химического состава самородного золота, установление его связи с золотом восточного склона Вольско-Вымской гряды и определение возможных коренных источников.

Геологический очерк

Изученный участок верховьев долины р. Покью расположен на западном склоне Вольско-Вымской гряды. В геологическом строении территории участвуют верхнепротерозойские отложения, слагающие фундамент и палеозойские образования платформенного чехла (рис. 1, а). Фундамент выходит в пределах Вымского блока, представляющего собой аллохтон, который по Западно-Тиманскому разлому надвинут на Восточно-Европейскую платформу. В пределах Вымского блока на поверхность выходят формации восточного района Кислоручейско-Вольской подзоны, слагающие Восточно-Вымскую моноклиаль. Одним из наиболее крупных дизъюнктивов, нарушающим монолитность

Для цитирования: Пархачева К. Г. Золото и минералы тяжелой фракции аллювиальных отложений р. Покью (западный склон Вольско-Вымской гряды, Средний Тиман) // Вестник геонаук. 2022. 1(325). С. 21–32. DOI: 10.19110/geov.2022.1.2.

For citation: Parhacheva K. G. Gold and minerals of the heavy fraction of alluvial sediments in the Pokyu river (western slope of the Volsko-Vymskaya ridge, Middle Timan). Vestnik of Geosciences, 2022, 1(325), pp. 21–32, doi: 10.19110/geov.2022.1.2.

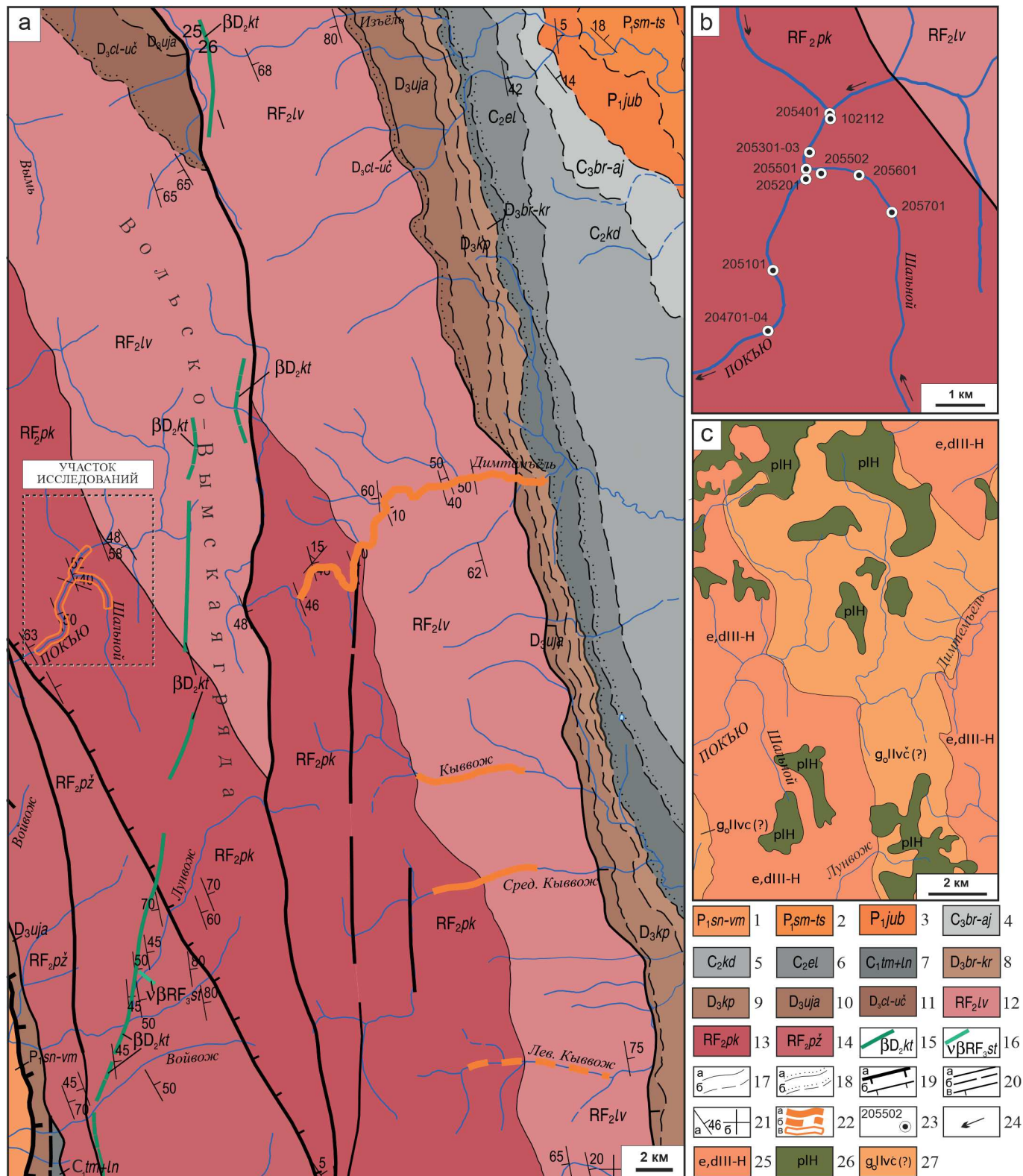


Рис. 1. Схемы геологического строения района исследований (а), шлихового опробования (б) и четвертичных образований (с) (по материалам ФГБУ «ВСЕГЕИ», 2020 г.):

1 — синдорская, вычегодская и вымская свиты нерасчлененные: глины и алевролиты, мергели, прослои песчаников, известняков; 2 — северомылвинская и тыбыюская свиты нерасчлененные: известняки, доломиты, прослои и линзы гипса, ангидрита, глин; 3 — южнобуркемская свита: нижняя часть — доломиты с прослоями известняков, верхняя — известняки с прослоями слаболитифицированных доломитов; 4 — буркемская, одесская, айювинская свиты нерасчлененные: известняки, доломиты, глины; 5 — кодачская свита: глины, аргиллиты, мергели, известняки, доломиты, доломитизированные известняки с прослоями мергелей и глин; 6 — елмачская свита: брекчиевидные известняки, известняки, доломиты, прослои глин; 7 — тимшерская и лунвильская свиты объединенные: глины с прослоями алевролитов и доломитов или доломитизированных известняков; 8 — берёзовская и каменноручейская свиты нерасчлененные: глины с прослоями глинистых алевролитов, песчаников, известняков; 9 — крайпольская свита: переслаивание известняков и глин; 10 — устьярегская свита: алевролиты и песчаники, глины, известняки; 11 — цилемская и устьяркинская свиты нерасчлененные: аргиллиты и алевролитистые песчаники; 12 — лунвожская свита: метапесчаники с линзами тёмно-серых металевролитов, переслаивание метапесчаников и металевролитов, переслаивание алевросланцев и филлитовидных сланцев; 13 — покьюская свита: кварцитопесчаники, метапесчаники, металевролиты, алевро-



блока, является Среднинский разлом, который представляет собой серию субпараллельных нарушений шириной до 1.5 км.

Среднинский разлом северо-западного простирания проходит по центру моноклинали и делит ее на две части: западную и восточную.

Комплекс рифейских пород Вымского блока характеризуется сложным складчато-надвиговым строением и представляет собой совокупность терригенных пород пижемской, покъюской и лунвожской свит среднего рифея, метаморфизованных в условиях зелёсланцевой фации. Палеозойские отложения относятся к девонской, каменноугольной и пермской системам. Они повсеместно залегают с резким угловым и стратиграфическим несогласием на размытой поверхности верхнепротерозойского фундамента и представлены породами терригенного, терригенно-карбонатного и карбонатного состава.

В пределах участка работ повсеместно развиты четвертичные отложения, которые характеризуются элювиально-делювиальными образованиями, болотными отложениями и основной мореной вычегодского горизонта (рис. 1, с). Элювий и делювий представлены супесями и суглинками с обилием глыб и щебня подстилающих коренных пород. Болотные отложения — торфами, реже торфянистыми илами. Для моренных отложений вычегодского горизонта характерны валунные суглинки. Валунные гальки представлены местными породами — базальтами, кварцитами, сланцами, песчаниками, алевролитами.

Магматические образования Вымской гряды включают породы двух комплексов: среднетиманского и канино-тиманского. Наиболее древними образованиями являются габброиды среднетиманского комплекса, представленные небольшой дайкой позднерифейского возраста в районе среднего течения р. Лунвож, рвущие метаалевропелиты пижемской свиты. К наиболее моло-

дым относятся дайки среднедевонского возраста канино-тиманского долеритового комплекса, связанные с герцинским тектоно-магматическим циклом. Они отмечаются в западной части Вымской гряды.

Материалы и методы исследований

Изученные шлиховые пробы были отобраны из современного (голоценового) руслового аллювия р. Покъю и ее притока руч. Шального (рис. 1, б). Плотик представлен породами покъюской свиты среднего рифея, образующими сланцевые щетки. Пробы объемом 0.02–0.03 м³, в некоторых случаях до 0.5 м³, отмывались в деревянных лотках после предварительного отмучивания. Шлихи бромформировались с выделением тяжелой фракции. Затем проводился их минералогический анализ с выделением монофракций золота и некоторых минералов. Все аналитические исследования проводились в ЦКП «Геонаука» Института геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН. Минеральный состав тяжелой фракции изучался под бинокулярным микроскопом МБС–1, более точная диагностика минералов выполнялась с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-6000, фотометода в рентгеновской камере Дебая – Шерпера (РКД) (аналитик Б. А. Макеев) и СЭМ Tescan VEGA3 LMN (аналитик А. А. Шуйский). Морфология, особенности микрорельефа, внутреннее строение и состав частиц золота определялись с помощью СЭМ Tescan VEGA3 LMN (аналитик Е. М. Тропников).

Результаты исследований и их обсуждение

Минеральный состав аллювиальных отложений

Характерной особенностью минерального состава тяжелой фракции аллювиальных отложений исследуемого участка является постоянное присутствие и

ланцы, сланцы; 14 — пижемская свита: сланцы, метапесчаники; 15 — канино-тиманский субвулканический долеритовый комплекс: sillы и дайки долеритов; 16 — среднетиманский гипабиссальный метагаббро-долеритовый комплекс: дайки долеритов и габбро; 17, 18 — геологические границы (а — достоверные, б — предполагаемые): 17 — согласного залегания и интрузивные контакты, 18 — несогласного залегания; 19, 20 — разрывные нарушения: 19 — надвиги (а — главные, б — второстепенные), 19 — а, б: разломы (а — достоверные, б — предполагаемые), в — сбросы; 21 — залегание слоистости: а — наклонное, б — горизонтальное; 22 — золотоносные россыпи (а), россынепроявления (б), шлиховой поток золота (в); 23 — точка пробоотбора, 24 — направление движения речного потока, 25 — элювий и делювий: супеси и суглинки с обилием глыб и щебня подстилающих коренных пород; 26 — палюстрий: торф; 27 — морена основная вычегодского горизонта: валунные суглинки и супеси

Fig. 1. Schemes of the geological structure of the study area (a), concentrate sampling (b) and Quaternary formations (c) (based on the materials of the Federal State Budgetary Institution «VSEGEI», 2020):

1 — Sindorskaya, Vychehodskaya and Vymskaya suites, undivided: clays and siltstones, marls, interlayers of sandstones, limestones; (2) Severomylvinskaya and Tybuskaya suites, undivided: limestones, dolomites, interlayers and lenses of gypsum, anhydrite, and clays; 3 — South Burkem Formation: the lower part — dolomites with limestone interbeds, the upper part — limestones with weakly lithified dolomite interlayers; 4 — Burkemskaya, Odessa, Ayuvininskaya formations, undivided: limestones, dolomites, clays; 5 — Kodach Formation: clays, mudstones, marls, limestones, dolomites, dolomitic limestones with marl and clay interbeds; 6 — Elmach Formation: brecciated limestones, limestones, dolomites, clay interbeds; (7) Timsher and Lunvil suites combined: clays with interlayers of siltstones and dolomites or dolomitic limestones; 8 — undivided Berezovskaya and Kamennorucheychka suites: clays with interlayers of clayey siltstones, sandstones, limestones; 9 — Kraipolskaya suite: interbedding of limestones and clays; 10 — Ustyaregskaya suite: siltstones and sandstones, clays, limestones; 11 — undivided Tsilemskaya and Ustchirkinskaya formations: mudstones and silty sandstones; 12 — Lunvozh Formation: metasandstones with lenses of dark gray metasiltstones, intercalation of metasandstones and metasiltstones, interbedding of siltstones and phyllite-like shales; 13 — Pokyu Formation: quartzite sandstones, metasandstones, metasiltstones, silty schists, shales; 14 — Pizhma Formation: shales, metasandstones; 15 — Kanino-Timan subvolcanic dolerite complex: dolerite sills and dikes; (16) Middle Timan hypabyssal metagabbrodolerite complex: dolerite and gabbro dikes; 17, 18 — geological boundaries (a — reliable, b — assumed): 17 — conformable occurrence and intrusive contacts, 18 — unconformable occurrence; 19, 20 — faults: 19 — thrusts (a — main, b — secondary), 19 — a, b: faults (a — reliable, b — assumed), c — normal faults; 21 — bedding elements: a — oblique, b — horizontal; 22 — gold-bearing placers (a), placer occurrences (b), gold sludge flow (c); 23 — sampling point, 24 — direction of river flow, 25 — eluvium and deluvium: sandy loam and loam with an abundance of blocks and crushed stone of underlying bedrock; 26 — palustrium: peat; 27 — main moraine of the Vychehoda horizon: boulder loams and sandy loams

преобладание граната и ильменита. Содержание граната варьирует от 23 до 48 %, ильменита — от 14 до 43 %. Содержание лейкоксена изменчивое. В отложениях р. Покью оно не превышает 7 %, а в аллювии ее левого притока, руч. Шального, достигает 35 %. В подчиненном количестве присутствуют циркон, эпидот, лимонит, рутил, магнетит, кианит и ставролит (табл. 1, рис. 2). Реже встречается монацит (куларит), его содержания не превышают 1 %. Появление куларита отмечается в пробах с весовыми содержаниями золота. В шлихах руч. Шального наблюдается присутствие пирита от единичных знаков до 2 %. В единичных знаках встречается титанит, анатаз, апатит, шпинель, турмалин, хромшпинелид. В некоторых пробах отмечается корунд, гематит, пироксены и амфиболы. Золото обнаружено в большинстве шлиховых проб современного руслового аллювия р. Покью и руч. Шального — от единичных знаков до весовых содержаний (до 0.14 г/м³). В одной из проб выявлена одна частица самородной платины. Выход тяжелой фракции в шлихах в среднем составляет 0.2 кг/м³ по р. Покью и 0.04 кг/м³ по руч. Шальному.

Гранаты представлены преимущественно альмандином, реже спессартином. Встречаются гранаты пироп-альмандиновой разновидности в количестве единичных знаков и зерна пироба и уваровита. Среднее содержание гранатов по р. Покью составляет 41 %, по руч. Шальному — 32 %. Альмандин представлен зернами

ми изометричной и неправильной форм разной степени окатанности, бледно-розового и оранжево-красного цвета. По данным рентгеноструктурного анализа, параметры элементарной ячейки составляют $a = 11.538 \text{ \AA}$, что соответствует эталонному значению граната альмандина (табл. 2). Спессартин характеризуется теми же формами, что и альмандин, но отличается более насыщенной оранжевой и красновато-бурой окраской. Уваровит имеет обломочную форму, изумрудно-зеленый цвет и стеклянный блеск. Пироп представлен угловатым зерном розовато-лилового цвета, размером 0.2×0.4 мм. Под электронным микроскопом выявлен его бугорчатый микрорельеф и незначительные механические повреждения ребер (рис. 3). Полученные данные по химическому составу позволили провести расчет усредненной эмпирической формулы — $(\text{Mg}_{2.05}\text{Fe}_{0.53}\text{Ca}_{0.39}\text{Mn}_{0.03})_3(\text{Al}_{1.87}\text{Cr}_{0.12}\text{Fe}_{0.01})_2(\text{SiO}_4)_3$ (табл. 3). Таким образом, по составу зерно является альмандиновым пиропом с небольшим содержанием компонентов гроссуляра, уваровита, спессартина и андрадита. Данное зерно по химическому составу и механическому износу схоже с пиропами из аллювия р. Черная Кедва, руч. Кыввож и других водотоков Кыввожской площади, изученными Ю.В. Глуховым и др [3].

Ильменит встречается неизмененный и лейкоксенизированный. Неизмененный ильменит представлен окатанными зернами таблитчатого и псевдоокта-

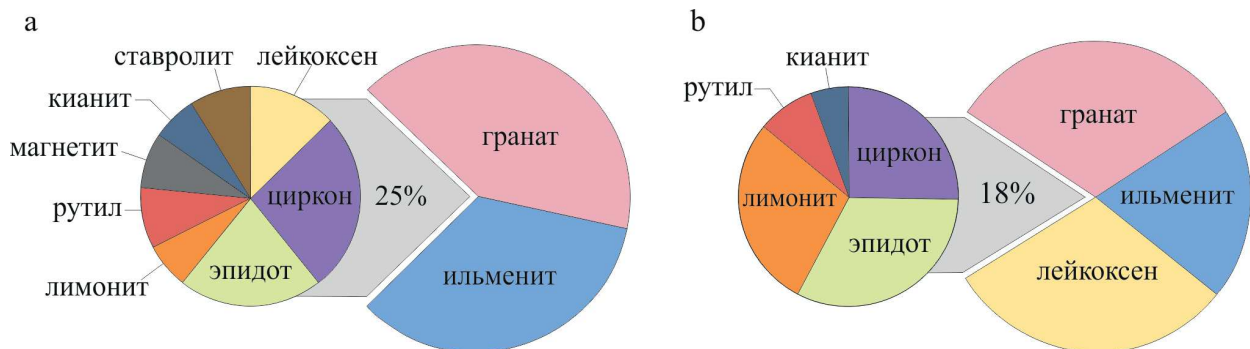


Рис. 2. Усредненный минеральный состав тяжелой фракции шлиховых проб из современного аллювия р. Покью (а) и руч. Шального (б)

Fig. 2. The average mineral composition of the heavy fraction of placer samples from the modern alluvium in the Pokyu river (a) and Shalnoy brook (b)

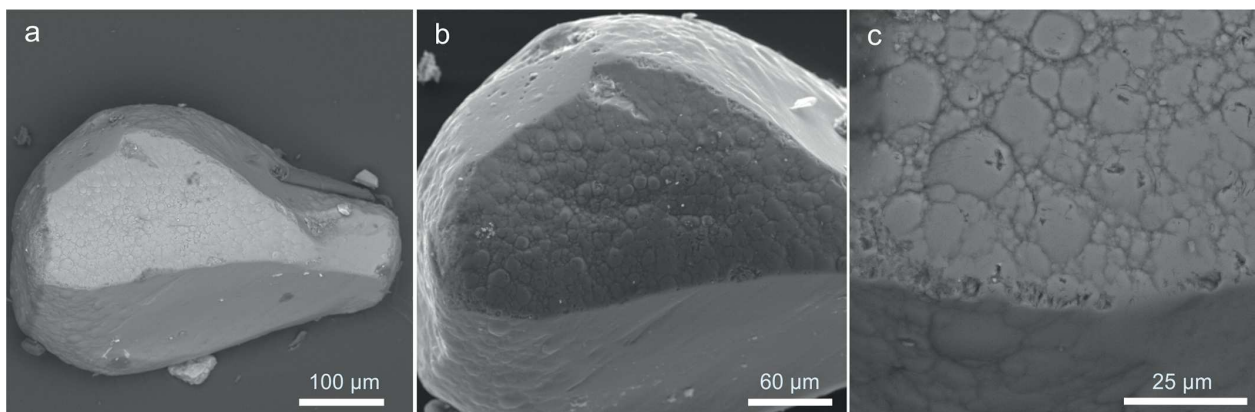


Рис. 3. Форма (а), бугорчатый микрорельеф (б) и незначительные механические повреждения ребер пироба (с) (Tescan Vega3 LMN, режим сканирования: а, с — BSE, б — SE)

Fig. 3. Shape (a), granulous microrelief (b) and minor mechanical damages of pyrope ribs (c) (Tescan Vega3 LMN, scanning mode: a, c — BSE, b — SE)



Таблица 1. Минеральный состав тяжелой фракции аллювиальных отложений р. Покью и руч. Шальнойго (%)
Table 1. The mineral composition of the heavy fraction of the alluvial deposits of the Pokyu river and Shalnoy brook (%)

№ пробы Sample No.	204701	204702	204703	205101	205201	205301	205302	205303	205401	102112	205501	205502	205701	205601	Среднее, % Average, %	
	р. Покью / Pokyu River							руч. Шальной / Shalnoy brook							р. Покью Pokyu River	руч. Шальной Shalnoy brook
Тяжелая фракция, кг/м ³ Heavy fraction, kg/m ³	0.4	0.2	0.12	0.32	0.22	0.11	0.12	0.3	0.06	0.4	0.08	0.06	0.02	0.02		
Золото / Gold	0.03*	–	2 зн	1 зн	0.08*	–	1 зн	2 зн	–	0.14*	–	2 зн	–	1 зн		
Гранат / Garnet	43	43	34	36	48	44	39	44	39	43	39	23	32	35	41	32
Ильменит / Ilmenite	30	43	43	37	22	36	38	36	43	23	18	28	23	14	35	21
Лейкоксен / Leucosene	д.зн	д.зн	1	1	5	4	1	д.зн	д.зн	7	27	35	28	34	3	31
Циркон / Zircon	8	1	9	9	7	7	7	6	8	5	6	4	4	4	7	5
Эпидот / Epidote	6	5	6	6	6	4	7	7	4	4	6	3	5	9	6	6
Лимонит / Limonite	3	3	д.зн	2	3	д.зн	д.зн	д.зн	–	4	–	5	5	–	2	5
Рутил / Rutile	2	1	2	2	3	2	3	3	2	3	2	1	2	1	2	2
Магнетит / Magnetite	2	2	2	3	1	1	2	2	3	2	1	д.зн	д.зн	д.зн	2	–
Кианит / Kyanite	2	д.зн	1	1	2	2	3	2	1	2	1	1	1	1	2	1
Ставролит / Stavrolite	3	2	2	3	3	д.зн	д.зн	д.зн	д.зн	7	д.зн	д.зн	д.зн	д.зн	2	–
Куларит / Kularite	1	–	–	–	д.зн	–	–	е.зн	–	д.зн	–	–	–	–	–	–
Пирит / Pyrite	–	–	–	–	–	–	–	–	–	е.зн	е.зн	д.зн	д.зн	2	–	–

Примечание: е.зн. — единичные знаки; д.зн. — десятки знаков; * — содержание в г/м³.
 Note: е.зн. — single grains; д.зн. — dozens of grains; * — content in g/m³.

эдрического облика и обломками неправильной формы. Поверхность зерен гладкая, редко ямчатая. Лейкоксенизированный ильменит присутствует в виде зерен уплощенно-таблитчатой формы с характерными буровато-желтыми примазками лейкоксена. Поверхность зерен шероховатая. Размеры зерен не превышают 0.8 мм. Рентгенофазовые исследования показали, что дифрактограмма лейкоксенизированного ильменита отличается от неизмененного слабым диффузионным фоном и наличием дополнительных интенсивных линий, отвечающих межплоскостным расстояниям рутила и кварца (рис. 4). Параметры элементарной ячейки двух типов ильменита практически идентичны (табл. 2).

Агрегаты лейкоксена присутствуют в шлихах в виде окатанных зерен лепешковидной формы и обломками белесого цвета с гладкой поверхностью. Размер зерен от 0.3 до 1.1 мм.

Циркон присутствует во всех пробах, его содержания меняются от 1 до 9 %. Зерна характеризуются столбчатой, угловатой, реже изометричной формой. Циркон встречается бесцветный и бледно-розового цвета. Размер зерен до 0.3 мм.

Эпидот содержится от 3 до 9 % тяжелой фракции. Он характеризуется удлиненной и изометричной формой, реже встречаются угловатые зерна. Цвет бледно-желтый и фиолетовый. Окатанные зерна имеют сглаженный рельеф, менее окатанные характеризуются ямчатой поверхностью. Размер зерен варьирует от 0.1 до 0.75 мм.

Куларит представлен зернами овальной, лепешковидной и изометричной форм, в разной степени окатанными. Цвет меняется от светло- до темно-серого. Поверхность зерен гладкая, слабошероховатая. Размеры зерен колеблются от 0.7 до 1.5 мм. По результатам рентгенофазового анализа параметры элементарной ячей-

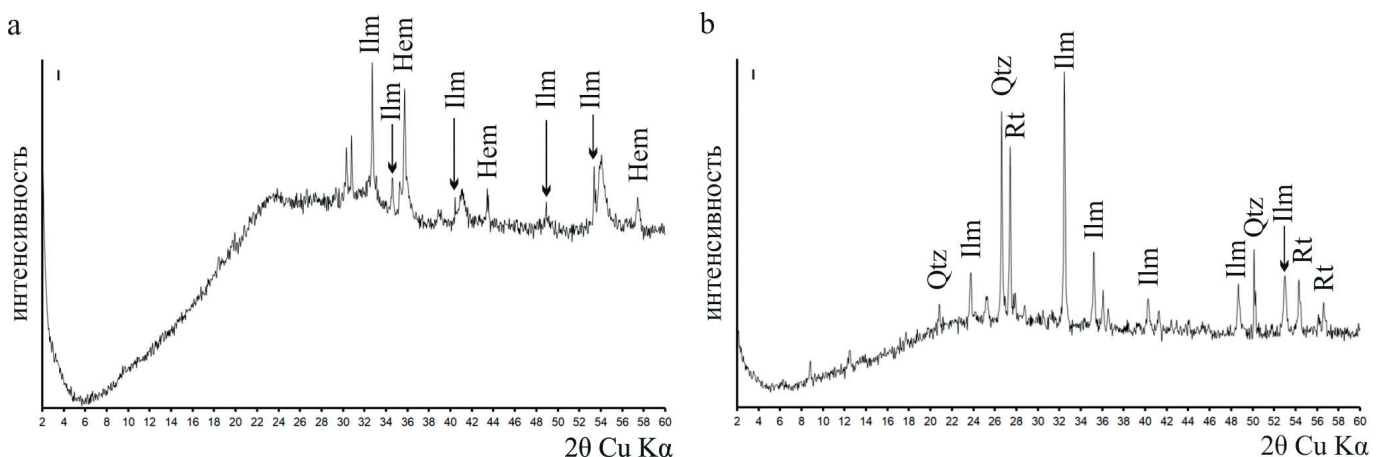


Рис. 4. Дифрактограммы неизмененного (а) и лейкоксенизированного ильменита (б)
Fig. 4. Diffraction patterns of unaltered (a) and leucosened ilmenite (b)

Таблица 2. Расчетные параметры элементарной ячейки минералов тяжелой фракции

Table 2. Designed parameters of the unit cell of individual minerals of the heavy fraction

Минерал Mineral	Сингония Syngony	р. Пожью Pokyu River				россыпь Ичетью [8] Ichetyu deposit				Эталонные (AS TM) Reference			
		a, Å	b, Å	c, Å	β	a, Å	b, Å	c, Å	β	a, Å	b, Å	c, Å	β
Альмандин Almandine	Куб. Cub.	11.538± 0.003	–	–	–	11.51±0.02	–	–	–	11.53	–	–	–
Ильменит Ilmenite	Гекс. Hex.	5.0828± 0.0016		13.932± 0.007	–	5.0±0.2	–	14.4± 0.8	–	5.523	–	–	–
Корунд* Corundum*	Триг. Trig.	4.738± 0.016		13.06± 0.09	–	–	–	–	–	4.758	–	12.991	–
Куларит Kularite	Мон. Mon.	6.805± 0.013	7.016±0.014	6.484± 0.012	103.71± 0.12	6.81±0.02	–	–	–	6.761	6.966	6.478	103.58
Ганит* Gahnite*	Куб. Cub.	8.077± 0.013	–	–	–	–	–	–	–	8.0848	–	–	–

Примечание: * — образец снят с помощью фотометода. Note: * — the sample was taken using a photo method.

Таблица 3. Химический состав отдельных минералов тяжелой фракции, мас.%

Table 3. The chemical composition of individual minerals in the heavy fraction, wt. %

№ обр. Sample no.	Минерал Mineral	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	ZnO	Сумма Total	Формула Formula
1/1	Пироп Pyrope	41.55	–	22.1	2.42	10.0	0.48	18.87	5.5	–	100.92	$\text{Pyr}_{66.3}\text{Alm}_{18.9}\text{Uv}_{6.8}\text{Grs}_{5.9}\text{Andr}_{1.2}\text{Sps}_{1.0}$ $(\text{Mg}_{1.99}\text{Fe}_{0.57}\text{Ca}_{0.41}\text{Mn}_{0.03})_3(\text{Al}_{1.84}\text{Cr}_{0.14}\text{Fe}_{0.02})_2(\text{SiO}_4)_3$
1/2	Пироп Pyrope	41.46	–	22.51	2.12	8.69	0.44	19.61	4.95	–	99.78	$\text{Pyr}_{69.3}\text{Alm}_{17.2}\text{Uv}_{6.0}\text{Grs}_{6.6}\text{Sps}_{0.9}$ $(\text{Mg}_{2.08}\text{Fe}_{0.51}\text{Ca}_{0.38}\text{Mn}_{0.03})_3(\text{Al}_{1.88}\text{Cr}_{0.12})_2(\text{SiO}_4)_3$
1/3	Пироп Pyrope	41.65	–	22.35	2.06	8.99	0.44	19.15	5.06	–	99.70	$\text{Pyr}_{68.2}\text{Alm}_{18.0}\text{Uv}_{5.8}\text{Grs}_{7.1}\text{Sps}_{0.9}$ $(\text{Mg}_{2.04}\text{Fe}_{0.54}\text{Ca}_{0.39}\text{Mn}_{0.03})_3(\text{Al}_{1.88}\text{Cr}_{0.12})_2(\text{SiO}_4)_3$
1/4	Пироп Pyrope	42.44	–	22.75	2.08	8.78	0.42	19.94	5.16	–	101.57	$\text{Pyr}_{69.4}\text{Alm}_{16.9}\text{Uv}_{5.8}\text{Grs}_{6.8}\text{Sps}_{0.8}\text{Andr}_{0.4}$ $(\text{Mg}_{1.99}\text{Fe}_{0.57}\text{Ca}_{0.41}\text{Mn}_{0.03})_3(\text{Al}_{1.84}\text{Cr}_{0.14}\text{Fe}_{0.02})_2(\text{SiO}_4)_3$
2	Корунд Corundum	–	0.29	94.97	0.6	0.32	–	–	–	–	96.18	$\text{Cr}_{0.008}\text{Fe}_{0.005}\text{Ti}_{0.004}\text{Al}_{1.98}\text{O}_3$
3	Шпинель Spinel	–	–	69.35	–	3.75	–	25.73	–	–	98.82	$(\text{Mg}_{0.94}\text{Fe}_{0.08})_{1.02}\text{Al}_2\text{O}_4$
4	Шпинель Spinel	–	–	69.55	–	4.11	–	25.62	–	–	99.28	$(\text{Mg}_{0.93}\text{Fe}_{0.08})_{1.01}\text{Al}_{1.99}\text{O}_4$
5	Ганит Gahnite	–	–	50.09	–	8.00	–	2.34	–	34.70	95.13	$\text{Zn}_{0.82}\text{Fe}_{0.22}\text{Mg}_{0.11}\text{Al}_{1.9}\text{O}_4$
6	Ганит Gahnite	–	–	57.43	–	6.29	–	2.13	–	34.37	100.22	$\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_{0.16}\text{Mg}_{0.09}\text{Al}_{2.001}\text{O}_4$

Примечание: Pyr — пироп, Alm — альмандин, Uv — уваровит, Grs — гроссуляр, Andr — андрадит, Sps — спессартин.

Note: Pyr — pyrope, Alm — almandine, Uv — uvarovite, Grs — grossular, Andr — andradite, Sps — spessartine.



ки ($a = 6.805 \text{ \AA}$, $b = 7.016 \text{ \AA}$, $c = (6.484 \pm 0.012) \text{ \AA}$, $\beta = 103.71$) соответствуют параметрам куларита из современных речных отложений восточного склона Четласского Камня и среднедевонского палеороссыпного месторождения Ичетью (северо-западная периклиналь Вымского блока) [8].

Корунд присутствует в количестве единичных знаков в виде зерен неправильной формы розового цвета. Поверхность его неровная, мелкоямчатая. В ямках наблюдаются светло-желтые примазки лейкоксена. Отмечаются включения рутила. Размер зерна $0.35 \times 0.5 \text{ мм}$. Присутствие минерала подтверждено данными фотометода. Полученные параметры элементарной ячейки ($a = 4.738 \text{ \AA}$, $b = 13.06 \text{ \AA}$) близки к эталонным (табл. 2). Химический состав корунда содержит незначительные (менее 1 мас.%) примеси Cr_2O_3 , TiO_2 , FeO (табл. 3).

Шпинель присутствует в виде октаэдрических, овальных и изометричных зерен разной степени окатанности. Цвет голубой, темно-зеленый и бесцветный. Размер зерен $0.3\text{--}0.6 \text{ мм}$. По результатам изучения химического состава шпинели установлены единичные зерна цинковой шпинели — ганита (табл. 3), что подтверждает данные фотометода (табл. 2).

Ставролит встречается в виде окатанных короткопризматических и изометричных зерен. Цвет светло-коричневый, темно-коричневый до черного и красновато-бурый. Поверхность зерен шероховатая и ямчатая. Размер зерен варьирует в широких пределах: от 0.2 до 3.0 мм .

Хромшпинелид наблюдается в виде кристаллов октаэдрического облика и их обломков. Зерна характеризуются смоляно-черным цветом, гладкой и неровной поверхностью. Размеры изменяются от 0.2 до 0.75 мм .

Турмалин встречается в виде окатанных зерен овальной, таблитчатой и короткопризматической форм. Цвет светло-коричневый и зеленовато-коричневый. Поверхность шероховатая. Размеры зерен в пределах $0.2\text{--}0.55 \text{ мм}$.

Пироксены и амфиболы встречаются очень редко. Пироксены визуально определены как моноклинные, они представлены прозрачными бледно-зелеными

овальными зернами с неровной шероховатой поверхностью. Амфиболы представлены роговой обманкой — окатанными зернами таблитчатой формы зеленого и темно-зеленого (почти черного) цвета. Размеры зерен не превышают 0.5 мм .

Морфология и химический состав россыпного золота

Золото характеризуется преимущественно однородным ярко-желтым цветом. Реже встречаются зерна соломенно-желтого, тусклого темно-желтого и красновато-желтого цвета. Соломенно-желтая окраска чаще отмечается у частиц рудного облика с гладкой ровной поверхностью. Красновато-желтое золото отмечается в пробе из аллювия руч. Шального.

Величина золота варьирует от 0.05 до 2.3 мм . Преобладающая часть золотин (более 70 %) относится к гранулометрическому классу $+0.25\text{--}1.0 \text{ мм}$ и классифицируется как мелкое золото [9]. Содержание зерен менее 0.1 мм и крупнее 1.0 мм не превышает первых процентов (рис. 5, а).

Золото характеризуется преимущественно пластинчатой и таблитчатой формами ($\sim 60 \%$) (табл. 4, рис. 6, а–f). В подчиненном количестве присутствуют частицы стержневидной, комковидной и сложной форм (рис. 6, g–k). Реже встречаются чешуйчатые (рис. 6, l) и гемидиоморфные. Золото гемидиоморфных форм имеет ксеноморфные ответвления и комковидные выделения с ограниченными выступами. Сложная форма частиц определена как амебообразная.

Все рассмотренные золотинки в разной степени окатаны (рис. 5, b). Преобладает золото средней окатанности (58 %). Реже отмечаются слабоокатанные (18 %) и хорошо окатанные (24 %) частицы. Среднеокатанное золото характеризуется сглаженностью выступов, но с сохранением своих первоначальных форм. Зерна со слабой степенью окатанности представлены угловатыми, практически неизменными формами. Хорошо окатанное золото характеризуется сглаженными выступами и неровностями, затертым рельефом поверхности.

Поверхность золотин шагреневая, мелкоямчатая, ямчато-бугорчатая. Реже отмечаются частицы с ров-

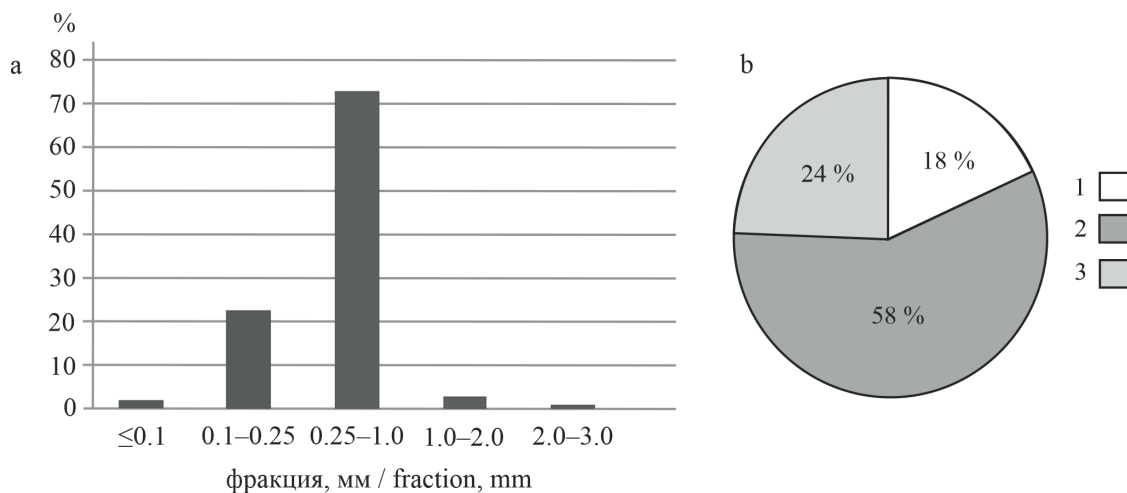


Рис. 5. Распределение золотин по гранулометрическим классам (а) и степени окатанности (b): 1 — слабоокатанное, 2 — среднеокатанное, 3 — хорошо окатанное

Fig. 5. Distribution of gold grains by granulometric classes (a) and roundness (b): 1 — weak-rounded, 2 — medium-rounded, 3 — well-rounded

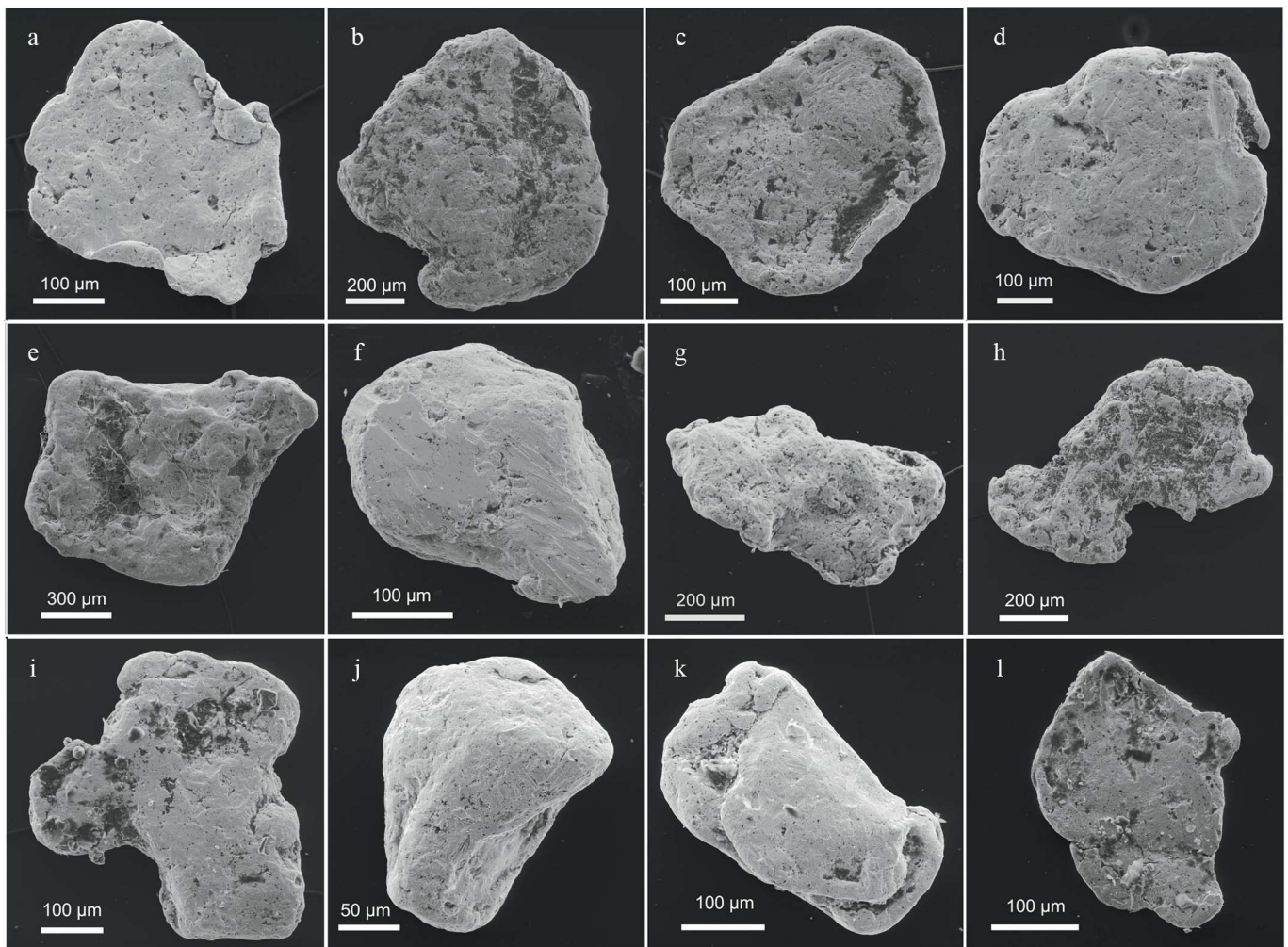


Рис. 6. Формы выделения золота: а–с – пластинчатая, d–f – таблитчатая, g – комковидная, h–k – сложная, l – чешуйчатая

Fig. 6. Outward look of gold: a–c – lamellar, d–f – tabular, g – lumpy, h–k – complex, l – scaly

Таблица 4. Соотношение морфологических типов россыпного золота р. Покою

Table 4. The ratio of morphological types of placer gold in the Pokyu river

№ пробы Sample No.	Пластинчатая Laminar	Таблитчатая Tabular	Комковидная Cloddy	Чешуйчатая Scaly	Стержневидная Rachiform	Гемидиоморфная Hemidiomorphous	Сложная Complex
102112	3	–	–	1	1	–	2
204701	2	2	–	1	–	–	3
204703	2	–	–	–	–	–	–
204704	31	21	12	1	8	4	4
205101	–	–	–	–	1	–	–
205201	2	–	–	2	1	1	–
205302	1	–	–	–	–	–	–
205303	–	2	–	–	–	–	–
205502	–	2	–	–	–	–	–
205601	–	–	–	1	–	–	–
Всего, шт / Total, pcs	41	27	12	6	11	5	6
Содержание, % / Content, %	37	24	11	5	10	5	8

ной блестящей поверхностью. Встречаются зерна с комбинированной поверхностью: с одной стороны гладкая ровная, а с другой – шагреневая или ямчатая. Нередко отмечаются следы деформаций в виде свежих царапин, признаков волочения, сдавленности, скрученности, изогнутости, смятия. У подавляющей части золотинок в краевой части наблюдаются тор-

цевые валики. Края золотинок в большинстве случаев ровные, сглаженные; рваные края встречаются реже. На поверхности и в боковой части зерен часто наблюдаются следы вдавливания кристаллов, иногда отмечается штриховка и признаки растворения. В ямках и бороздах часто присутствует кварц и примазки глинистых минералов.

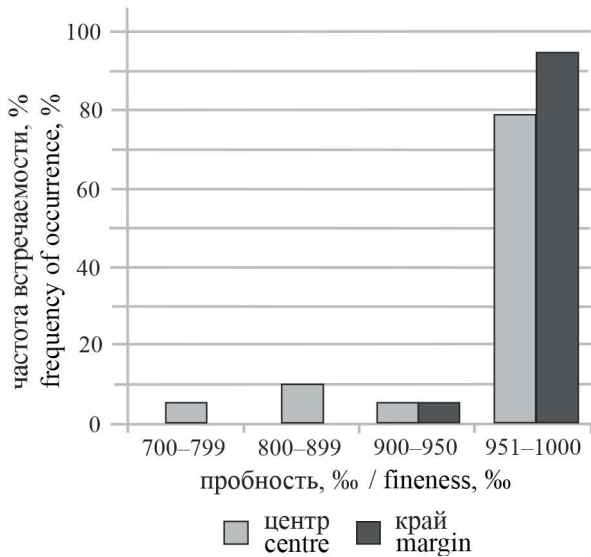


Рис. 7. Гистограмма распределения пробности россыпного золота в центральной и краевой частях

Fig. 7. Histogram of placer gold fineness distribution in the central and marginal parts

Из элементов-примесей в самородном золоте отмечается только серебро. Его содержания достигают 27 мас. %. Пробность центральной части золота изменяется от 729 до 1000 ‰ (рис. 7, табл. 5). Преобладает весьма высокопробное золото (79 %) с пробностью (1000–951 ‰). Золото средней пробности (899–800 ‰) составляет 11 %, а высокопробное (950–900 ‰) и относительно низкопробное (799–700 ‰) – 5 % всех исследуемых золотин.

Исследуемое внутреннее строение золота характеризуется неоднородным распределением серебра, выраженным в виде каём и прожилковых выделений. Практически у всех частиц золота отмечаются высокопробные каймы, за исключением одной золотины, у которой наблюдается прямая зональность: содержание серебра в кайме выше (4.9–5.7 мас. %), чем в центральной части (2.7–3.4 мас. %) (табл. 5). Соотношение пробности краевой части (ПРк) к пробности в центре (ПРц) золотины отображает контраст между центром и краем. Четкие каймы отмечаются у меньшей части золотин (~20 %). Они имеют прерывистый и ажурный характер (рис. 8, а, б). Толщина каём – до 54 мкм, в сред-

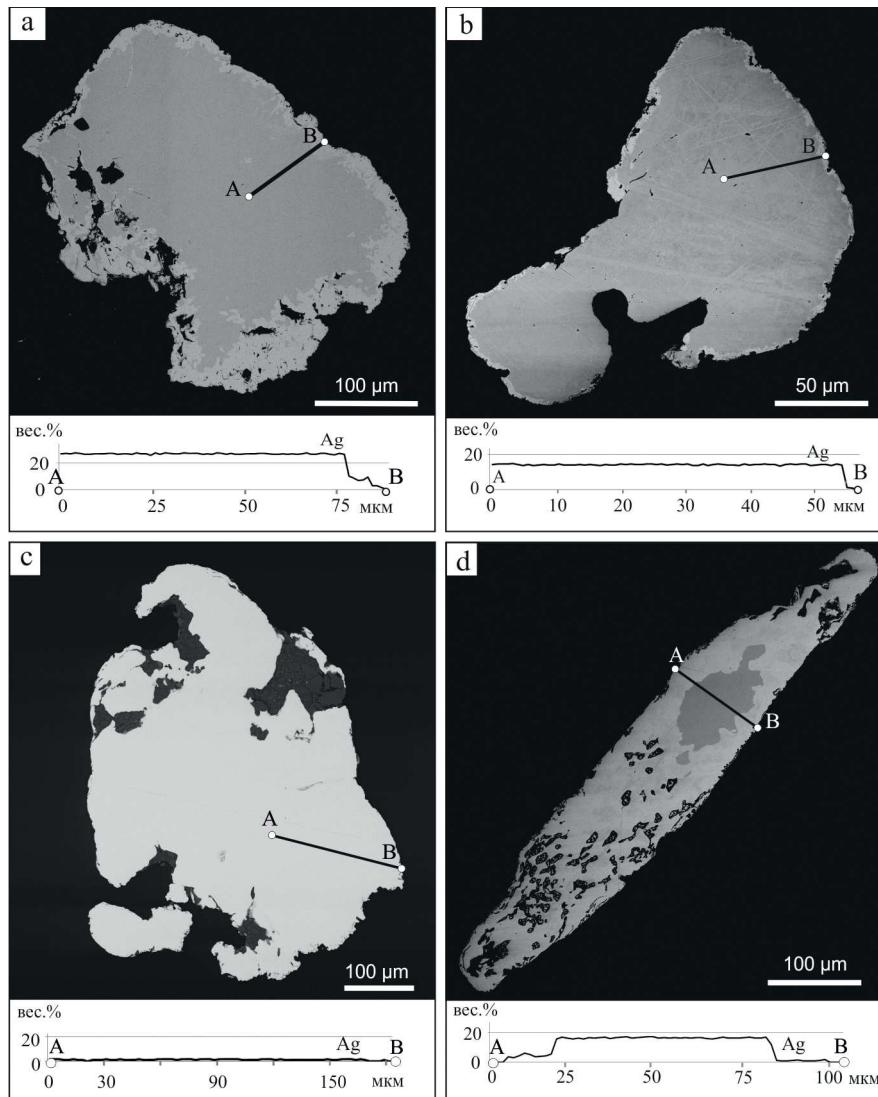


Рис. 8. Распределение серебра в золоте: а, б – видимая кайма; с – однородное распределение, д – реликт первичного золота (Tescan Vega3 LMN, режим BSE)

Fig. 8. Distribution of silver in gold: а, б – visible rim; с – uniform distribution, д – primary gold relic (Tescan Vega3 LMN, BSE mode)

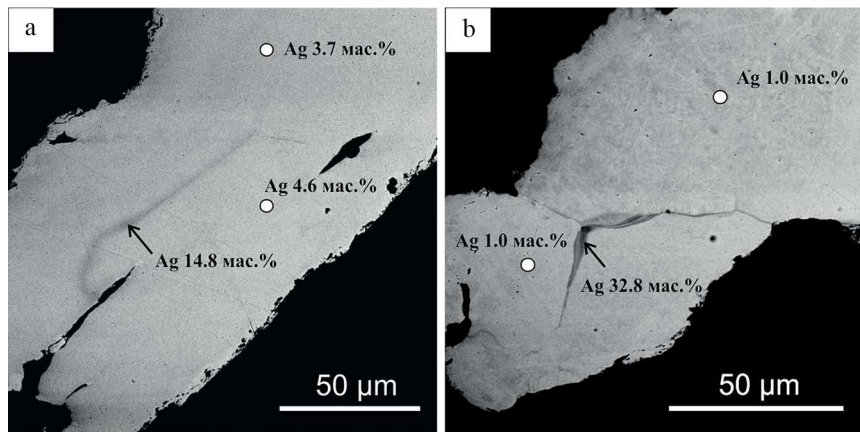


Рис. 9. Золото неоднородного строения в высокосеребристых прожилковых выделениях: а – Ag – 15 мас.%, б – Ag – 33 мас.% (Tescan Vega3 LMN, режим BSE)

Fig. 9. Non-uniform gold in high-silvery veinlets: (a – Ag – 15 wt.%, b – Ag – 33 wt.% (Tescan Vega3 LMN, BSE mode)

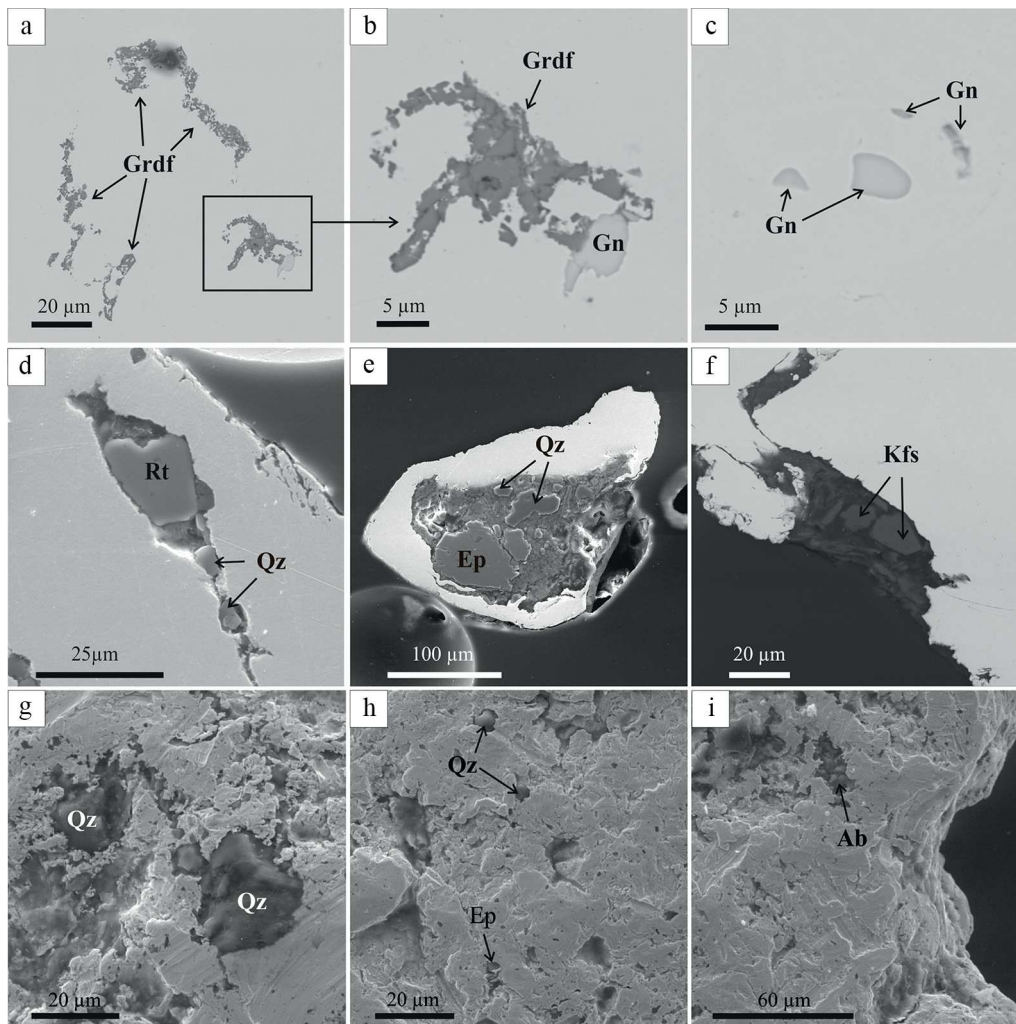


Рис. 10. Минеральные включения в золоте (а–с) и вдавленные в него минералы при механической деформации (на срезе: d–f; на поверхности: g–i): Grdf – герсдорфит, Gn – галенит, Rt – рутил, Qz – кварц, Ep – эпидот, Kfs – калиевый полевой шпат, Ab – альбит (Tescan Vega3 LMN, режим SE)

Fig. 10. Mineral inclusions in gold (a–c) and minerals pressed into it during mechanical deformation (in the context: d–f, on the surface: g–i): Grdf – gersdorfite, Gn – galena, Rt – rutile, Qz – quartz, Ep – epidote, Kfs – K-feldspar, Ab – albite. (Tescan Vega3 LMN, SE mode)

нем 5–10 мкм. У остальных золотин (более 70 %) данный контраст отсутствует (рис. 8, с). Встречена частица с реликтом первичного умеренно высокопробного золота, содержания серебра в нем – 16.5 мас. % (рис. 8, d).

Неоднородные выделения встречаются в виде темно-серых прожилков. Содержания серебра в них до-

статочно высокие – 15–33 мас. % относительно основной части золота (рис. 9, а, б). Подобная структура отмечается и в россыпном золоте Среднекиввожского участка Киввожского золотороссыпного поля [1, 2].

В золоте установлены микровключения галенита и герсдорфита (рис. 10, а–с). Галенит имеет однород-



Таблица 5. Химический состав золота в центральной части и кайме

Table 5. Chemical composition of gold in the center and border

№ п. п.	№ пробы Sample No.	Компоненты, мас. % / Components, wt. %						Пробность, ‰ Fineness, ‰			ПРк/ПРц
		Ag			Au			Ц	К	П	
		Ц	К	П	Ц	К	П				
1	204701/1	1.61	–	–	98.58	100.23	–	984	1000	–	1.02
2	204701/2	4.25	–	15.89	95.56	100.02	84.28	957	1000	841	1.04
3	204701/3	14.4	–	–	85.71	98.86	–	856	1000	–	1.17
4	205201/1	2.27	1.64	–	97.63	98.32	99.34	977	984	1000	1.01
5	205201/1	2.47	–	–	97.43	99.66	–	975	1000	–	1.03
6	205201/2	–	–	–	98.74	100.02	–	1000	1000	–	1.00
7	205201/3	0.82	–	–	98.79	99.02	–	992	1000	–	1.01
8	205502/1	3.29	–	–	96.19	99.6	–	967	1000	–	1.03
9	205502/2	–	–	–	99.91	99.52	–	1000	1000	–	1.00
10	205302/1	–	–	–	99.5	99.46	–	1000	1000	–	1.00
11	205303/1	27.14	–	–	72.91	99.67	–	729	1000	–	1.37
12	205303/1	–	0.65	–	–	99.38	–	–	994	–	–
13	205601/1	6.33	0.8	–	93.66	99.19	–	937	992	–	1.06
14	205601/1	–	–	–	–	99.83	–	–	1000	–	–
15	204704/3	3.69	0.54	14.76	95.4	99.55	85.07	963	995	852	1.03
16	204704/3	4.62	–	–	95.41	100.06	–	954	1000	–	1.05
17	204704/4	0.77	–	–	98.71	100.3	–	992	1000	–	1.01
18	204704/5	0.48	–	–	97.92	99.52	–	995	1000	–	1.00
19	204704/5	1.18	–	–	98.87	–	–	988	–	–	–
20	204704/6	4.14	–	–	95.74	99.59	–	959	1000	–	1.04
21	204704/7	16.54	–	–	83.22	99.97	–	834	1000	–	1.20
22	204704/8	1.02	–	–	98.56	99.89	–	990	1000	–	1.01
23	204704/9	2.74	5.65	–	97.19	94.57	–	973	944	–	0.97
24	204704/9	3.4	4.9	–	96.59	94.93	–	966	951	–	0.98
25	204704/10	1.05	–	32.81	98.73	99.93	66.92	989	1000	671	1.01
26	204704/10	–	–	21.67	–	–	78.37	–	–	783	–

Примечание: ц — центр, к — кайма, п — прожилок, ПРк/ПРц — отношение пробности в кайме и центральной части.

Note: ц — center, к — rim, п — vein, ПРк/ПРц — the ratio of the fineness in the border to the fineness in the central part.

ное строение, химический состав пересчитывается на эмпирическую формулу $Pb_{1.06}S_{0.94}$, герсдорфит — с примесью железа (5.93 мас. %), кобальта (12.36 мас. %), сурьмы (0.32 мас. %) — $(Ni_{0.399}Co_{0.341}Fe_{0.173})_{0.912}(As_{1.027}Sb_{0.004})_{1.031}S_{1.057}$. Данная рудная ассоциация была установлена и в золоте с неоднородным внутренним строением на Кыввожском золотороссыпном поле, на восточном склоне Вольско-Вымской гряды [2]. Вероятно, золото претерпело процесс перекристаллизации, в результате которого произошло перераспределение серебра и образование рудных микроминералов, таких как герсдорфит и галенит.

На срезах в краевых частях золотин установлены зерна кварца, рутила, эпидота, полевого шпата, очевидно вдавленные в золото в процессе механических деформаций (рис. 10, d–f). На поверхности золота отмечены кварц, альбит, кальцит, хлорит, серицит, эпидот и углеродистое вещество (рис. 10, g–l).

Выводы

Золото из аллювиальных отложений р. Покью преимущественно мелкое (0.25–1.0 мм), пластинчатой и таблитчатой форм. Все золотины в разной степени окатаны и имеют механические деформации. Серебро является единственной примесью в золоте, его содержа-

ния не превышают 27 мас. %. Золото преимущественно весьма высокопробное (951–1000 ‰). Неоднородность строения золота характеризуется наличием высокопробных каём и внутренних неоднородностей.

Изученное золото имеет схожесть с россыпным золотом месторождений Кыввожского золотороссыпного поля, расположенных на восточном склоне Вольско-Вымской гряды, что свидетельствует об их генетической общности. Присутствие золота в аллювии р. Покью в весовых концентрациях указывает на перспективность поисков его россыпей и на западном склоне гряды.

Можно предположить, что наряду с зонами развития сульфидной минерализации, рассматриваемыми как потенциальные коренные источники россыпного золота, важную роль играли промежуточные коллекторы. Обращает на себя внимание то, что минеральный состав тяжелой фракции аллювиальных отложений р. Покью подобен минеральному составу среднедевонских гравелитов полиминеральной алмаз-золото-редкометалльной палеороссыпи Ичетью, расположенной в северо-западной части Вольско-Вымской гряды. Кроме того, в отношении золотоносности заслуживают внимания достаточно широко распространенные ледниковые отложения, размывающиеся, в частности, р. Покью в ее верховьях.



Автор выражает благодарность С. К. Кузнецову, М. Ю. Сокерину, Ю. В. Глухову и Б. А. Макееву за консультации Н. Х. Хачатурян, А. С. Шуйскому и Е. М. Тропникову за проведение аналитических работ.

Литература

1. Глухов Ю. В., Кузнецов С. К., Савельев В. П., Котречко Е. Ю. Золото из аллювиальных отложений Среднего Киввожа (Вольско-Вымская гряда, Тиман) // Известия Коми НЦ УрО РАН, № 1 (33). 2018. С. 49–59.
2. Глухов Ю. В., Сокерин М. Ю., Шайбеков Р. И., Пархачёва К. Н. Особенности внутреннего строения золота Киввожского района (Средний Тиман) // Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения–2020): Материалы российской конференции с международным участием. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2020. С. 30–31.
3. Глухов Ю. В., Б. А. Макеев, М. Ю. Сокерин. Типоморфизм глубинных акцессорных минералов Вымской горстовой структуры (Средний Тиман). Оливин, пиропы // Вестник геонаук. 2020. № 10 (310). С. 3–11.
4. Дудар В.А. Россыпи Среднего Тимана // Руды и металлы. 1996. № 4. С. 80–90.
5. Кочетков О. С. Золотоносность Тимана // Руды и металлы. 1996. № 4. С. 66–79.
6. Кузнецов С. К., Майорова Т. П., Сокерина Н. В., Филлипов В. Н., Есев А. А. Минеральный состав зон пиритизации Киввожского района (Средний Тиман) // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2014. № 10. С. 12–16.
7. Кузнецов С. К., Сокерин М. Ю., Шуйский А. А. Минералого-геохимические особенности и рудоносность черных сланцев Среднего Тимана // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2020. № 5. С. 3–8.
8. Макеев Б. А. Сравнительный минералогический анализ тяжелой фракции современных отложений Четласского Камня и алмазоносного проявления Ичетью // Структура и разнообразие минерального мира: Материалы международного семинара Института геологии Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар: Геопринт, 2008. С. 168–170.
9. Николаева Л. А., Яблокова С. В. Типоморфные особенности самородного золота и их использование при геолого-разведочных работах // Руды и металлы. 2007. № 6. С. 41–57.
10. Пармузин Н. М., Мазуркевич К. Н., Семенова Л. Р., Коссовая О. Л. и др. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1 : 1 000 000 (третье поколение). Серия Мезенская. Лист Q-39 — Нарьян-Мар. Объяснительная записка. СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ. 2015. 393 с.
11. Плякин А. М., Ершова О. В. Золото Тимана. История открытия и изучения // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2012. № 12. С. 20–22.
12. Плякин А. М. Россыпи Тимана. История изучения, месторождения, аннотированная хронобиография. Ухта: УГТУ, 2014. 168 с.

References

1. Glukhov Yu. V., Kuznetsov S. K., Savelyev V. P., Kotrechko E. Yu. *Zoloto iz allyuvialnykh otlozheniy Srednego Kyvvozha (Volsko-Vymskaya gryada, Timan)* (Gold from alluvial sediments of the Middle Kivvozh (Volsko-Vymskaya ridge, Timan)). Proc. of the Komi Sci. Centre, Ural Branch, RAS, 2018a, No. 1 (33), pp. 49–59.
2. Glukhov Yu. V., Sokerin M. Yu., Shaybekov R.I., Parhacheva K.N. *Osobennosti vnutrennego stroeniya zolota Kyvvozhskogo rayona (Sredniy Timan)* (Features of the internal structure of gold in the Kyvvozhsky region (Middle Timan)). Proceedings of conference «Modern problems of theoretical, experimental and applied mineralogy (Yushkin Readings — 2020)», Syktvykar, Institute of geology Komi SC UB RAS, 2020, pp. 30–31.
3. Glukhov Yu. V., Makeev B. A., Sokerin M. Yu. *Tipomorfizm glubinykh aktsessornykh mineralov Vymskoy gorstovoy struktury (Sredniy Timan). Olivin, piropy* (Typomorphism of hypogene accessory minerals of the Vymsky Horst structure (Middle Timan). Olivine, pyropes). Vestnik of Geosciences, 2020, No. 10, pp. 3–11.
4. Dudar V. A. *Rossypi Srednego Timana* (Placers of the Middle Timan). *Rudy i metally* (Ores and Metals). 1996, No. 4, pp. 80–90.
5. Kochetkov O. S. *Zolotonosnost Timana* (Gold deposits of Timan). *Rudy i metally* (Ores and Metals). 1996, No. 4, pp. 66–79.
6. Kuznetsov S. K., Mayorova T. P., Sokerina N. P., Fillipov V. N., Esev A. A. *Mineralnyi sostav zon piritizatsii Kyvvozhskogo rayona (Sredniy Timan)* (Mineral composition of the pyritization zones of the Kyvvozhsky district (Middle Timan)). Vestnik IG Komi SC UB RAS, 2014, No. 10, pp. 12–16.
7. Kuznetsov S. K., Sokerin M. Yu., Shuisky A. S. *Mineralogogeoхимические особенности и рудоносность черных сланцев Среднего Тимана* (Mineralogical-geochemical features and ore content of black schists, Middle Timan). Vestnik of Geosciences, 2020, No. 5, pp. 3–8.
8. Makeev B.A. *Sravnitelnyi mineralogicheskii analiz tyazheloy frakcii sovremennykh otlozheniy Chetlaskogo kamnya i almazonosnogo proyavleniya Ichetyu* (Comparative mineralogical analysis of the heavy fraction of modern deposits of the Chetlaskiy Kamen and the diamondiferous occurrence of Ichetyu). Structure and Diversity of Mineral World: Proceedings of International Mineralogical Seminar. Syktvykar: IG Komi SC UB RAS, 2008, 444 p.
9. Nikolaeva L.A., Yablokova S.V. *Tipomorfnye osobennosti samorodnogo zolota I ih ispolzovanie pri geologo-razvedochnykh rabotah* (Timophoric features of native gold and their use in geological exploration). *Rudy i metally* (Ores and Metals), 2007, No. 6, pp. 41–57.
10. Parmuzin N. M., Mazurkevich K. N., Semenova L. R., Kossovaya O. L. et al. *Gosudarstvennaya geologicheskaya karta Rossiyskoy Federatsii* (State geological map of the Russian Federation). Scale 1:1 000 000. *Seriya Mezenskaya. Q-39 — Nar'yan-Mar*. Note, St. Petersburg: VSEGEI, 2015, 393 p.
11. Plyakin A. M., Ershova O. V. *Zoloto Timana. Istoriya otkrytiya i izucheniya* (Timan Gold. The history of the discovery and study). Vestnik IG Komi SC UB RAS, 2012, No. 12, pp. 20–22.
12. Plyakin A. M. *Rossypi Timana. Istoriya izucheniya, mestorozhdeniya, annotirovannaya hronobiografiya* (Timan placers. Study history, deposits, annotated chronobiography). Uhta: UGTU, 2014, 168 p.

Поступила в редакцию / Received 25.10.2021



Получение нанокompозитных материалов путем восстановления соединений металлов I группы периодической системы Au, Ag в пустотах опаловой матрицы

Д. В. Камашев, А. А. Кряжев

Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

kamashev@geo.komisc.ru, kryazhev@geo.komisc.ru

Проведены эксперименты по синтезу нанокompозитных материалов на основе надмолекулярных структур кремнезема, состоящих из монодисперсных сферических частиц диаметром 300 нм, и металлов I группы периодической системы Au и Ag. Определены основные условия (предварительная подготовка, тип используемого восстановителя, концентрация металла и время выдержки), позволяющие получать нанокompозитные материалы с различной степенью и формой вхождения металлических частиц как на поверхность сфер кремнезема, так и в пустоты упаковки между ними. Полученные нанокompозитные материалы могут найти широкое применение в различных областях оптики, электроники, катализа.

Ключевые слова: нанокompозитные материалы, опаловые матрицы, наночастицы Ag и Au, монодисперсные сферические частицы кремнезема.

Synthesis of nanocomposite materials by reduction of Group I metals of the periodic table Au, Ag in the voids of the opal matrix

D. V. Kamashev, A. A. Kryazhev

Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar

We carried out experiments on the synthesis of nanocomposite materials based on supramolecular silica structures, consisting of monodisperse spherical particles 300 nm in diameter and Group I metals of the periodic system Au and Ag. We determined basic conditions (preliminary preparation, type of reducing agent used, metal concentration and holding time) that allowed producing nanocomposite materials with various degrees and forms of entering of metal particles, both on surface of silica spheres and in packing voids between them. The obtained nanocomposite materials can find wide application in various fields of optics, electronics and catalysis.

Keywords: nanocomposite materials, opal matrices, Ag and Au nanoparticles, monodisperse spherical silica particles.

Введение

Наиболее остро стоящей в настоящее время проблемой в области создания новых наноструктурированных материалов является разработка методов и подходов для упорядоченного распределения наночастиц в трехмерном пространстве. Надмолекулярные структуры кремнезема, представляющие собой упорядоченные по принципу плотнейшей упаковки системы из сферических частиц, являются одними из наиболее перспективных в этом отношении. Они химически и термически устойчивы, практически не меняются со временем, но что самое важное, обладают структурно упорядоченной системой октаэдрических и тетраэдрических пустот. Размер данных пустот зависит от размера слагающих их сферических частиц и может изменяться в значительном интервале — от первых десятков до сотен нанометров [20]. Все это по сравнению с другими аналогичными методами дает значительное технологическое преимущество. В то же время методика их получения относительно проста [5] и по сравнению с другими не требует дорогостоящего оборудования. Основной нерешенной в настоящее время проблемой является лишь синтез значительных

по размеру упорядоченных мотивов, не имеющих дефектов упаковки надмолекулярной структуры. Таким образом, надмолекулярно упорядоченные структуры на основе монодисперсных сферических частиц кремнезема представляют собой готовую трехмерно структурированную систему наноразмерных пустот, идеально подходящую для внедрения различных материалов. В связи с этим возникает необходимость разработки методологических основ введения различных элементов и их соединений в пустоты опаловой матрицы для создания на ее основе широкого спектра новых нанокompозитных материалов.

Действительно, структурированное по принципу плотнейшей упаковки расположение сферических частиц кремнезема (рис. 1) диаметром от первых десятков до сотен нанометров создает в пространстве трехмерную систему октаэдрических и тетраэдрических пустот. Положение этих пустот четко определено в соответствии с принципом плотнейших упаковок, а размер определяется размером слагающих надмолекулярную структуру частиц согласно следующей зависимости: $0.225r$ — для октаэдрических пустот и $0.414r$ — для тетраэдрических пустот, где r — радиус частицы. Таким образом, для надмолекулярных матриц крем-

Для цитирования: Камашев Д. В., Кряжев А. А. Получение нанокompозитных материалов путем восстановления соединений металлов I группы периодической системы Au, Ag в пустотах опаловой матрицы // Вестник геонаук. 2022. 1(325). С. 33–43. DOI: 10.19110/geov.2022.1.3.

For citation: Kamashev D. V., Kryazhev A. A. Synthesis of nanocomposite materials by reduction of Group I metals of the periodic table Au, Ag in the voids of the opal matrix. Vestnik of Geosciences, 2022, 1(325), pp. 33–43, doi: 10.19110/geov.2022.1.3.

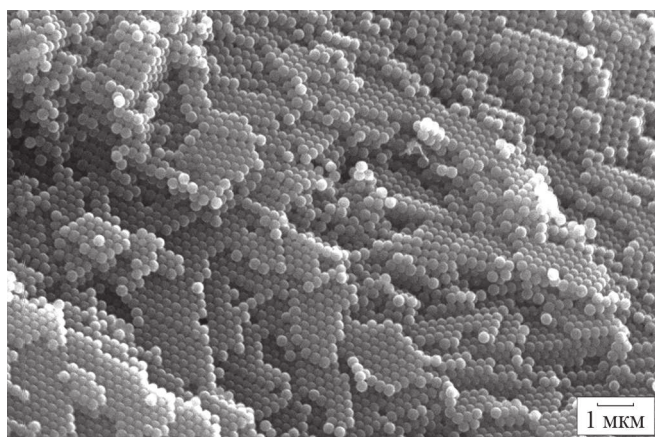


Рис. 1. Искусственно полученная надмолекулярная структура, сформированная монодисперсными сферическими частицами кремнезема [20]

Fig. 1. Artificially synthesized supramolecular structure formed by monodisperse spherical silica particles [20]

незема, сформированных частицами диаметром от 50 до 500 нм (в зависимости от условий синтеза), мы получаем упорядоченные в трехмерном пространстве системы пустот размером от 5.6 нм для частиц диаметром 50 нм и октаэдрических пустот до 104 нм для частиц диаметром 500 нм и тетраэдрических пустот. Подобный интервал относится к наноразмерным, а объекты, сформированные в таких пустотах, — к нанобъектам. Следовательно, материалы, созданные на основе введения вещества в пустоты надмолекулярных матриц, сложенных такими частицами, можно с полным правом относить к нанокompозитам.

Из всего вышеперечисленного следует, что мы, имея возможность получать частицы заданного размера и формировать на их основе высоко совершенные (с низким содержанием дефектов плотнейшей упаковки) надмолекулярные структуры в конечном счете имеем 3D-матрицу, потенциально перспективную для создания широкого спектра новых нанокompозитных материалов. Перечень их ограничен лишь тем, какие материалы мы сможем ввести в уже имеющуюся трехмерную систему пор и пустот. В связи с этим в настоящее время появляется все больше работ, посвященных получению и изучению подобных материалов (см., например [1, 2, 12, 15]).

Методики получения монодисперсных сферических частиц кремнезема диаметром 100–700 нм существуют достаточно давно, еще с середины 70-х годов прошлого века [18], и связаны они с попытками синтеза искусственных аналогов благородного опала. Однако для создания нанокompозитных материалов требуются надмолекулярные структуры с гораздо более высокой степенью «структурного» совершенства и в более широком интервале размеров слагающих их сферических частиц кремнезема. В настоящее время эти проблемы до сих пор остаются открытыми как по причине отсутствия единых представлений о структуре сферической частицы и механизме ее образования, так и вследствие того, что не меньшее количество процессов вызывают процессы образования самой надмолекулярной структуры на основе подобных частиц.

Ранее нами был проведен ряд экспериментальных работ, направленных на решение вышеобозначенных проблем, результатом которых стала идея о кластерном механизме образования аморфных наночастиц [17].

Методом динамического рассеяния света изучены особенности их зарождения и роста в реальном времени [8, 9]. На основании кинетических особенностей формирования надмолекулярной структуры рассмотрены предполагаемые механизмы и пограничные факторы, влияющие на переход отдельных частиц в надмолекулярную структуру [6, 19]. Полученная совокупность результатов позволила нам создать методологические основы для синтеза надмолекулярных структур на основе монодисперсных сферических частиц кремнезема, пригодных для создания на их основе новых нанокompозитных материалов.

Еще одним не менее важным с точки зрения разработки технологии получения новых нанокompозитных материалов является вопрос о внутренней структуре самой частицы кремнезема. Существуют различные предположения [7, 16], неопределенность которых связана в первую очередь с ограниченной способностью прямого наблюдения. Предлагаемые к использованию для этих целей различные варианты травления, по нашему мнению, нарушают исходное состояние частиц и не могут в полной мере свидетельствовать об особенностях их внутреннего строения. Тем не менее почти все они сходятся в том, что у самой частицы кремнезема имеется определенная система открытых или закрытых пор (пустот) [10, 11, 13], и это, безусловно, необходимо учитывать при разработке новых методов получения нанокompозитных материалов на основе надмолекулярных матриц кремнезема.

В данной работе представлены результаты экспериментов по пропитке полученных нами надмолекулярно упорядоченных структур на основе монодисперсных сферических частиц кремнезема диаметром 300 нм (опаловых матриц) соединениями металлов I группы периодической системы (Ag, Au) с последующим их восстановлением различными реагентами (гидразингидрат, натрий лимоннокислый, натрий муравьинокислый, винная кислота) и анализом полученных результатов с целью выработки основных условий, влияющих на форму вхождения металлов в структуру опаловой матрицы для создания новых нанокompозитных материалов на данной основе.

Классификация реактивов

Несмотря на заявленную относительную простоту методики получения нанокompозитных материалов на основе заполнения пустот плотнейших упаковок из сферических частиц, в отношении синтеза самих монодисперсных частиц кремнезема в настоящее время существует достаточно большое количество сложностей. Связано это в первую очередь с тем, что состояние используемых реактивов значительно влияет как на размеры формирующихся частиц, так и на воспроизводимость результатов синтеза [4], в некоторых случаях не приводя к образованию монодисперсных частиц. Это особенно характерно для используемой нами методики гидролиза тетраэтоксисилана, процессы «подготовки» которого обсуждаются уже достаточно давно [14]. В связи с этим классификации химических соединений, использованных для синтеза надмолекулярных структур кремнезема и для про-



ведения экспериментов по созданию нанокompозитных материалов на их основе, было уделено особое внимание. Ниже приведены характеристики всех основных использованных реагентов.

- AgNO_3 , нитрат серебра, водный раствор, с содержанием по металлу 10 мас. %, «х.ч.», (ГОСТ 1277-75).
- HAuCl_4 , золотохлористоводородная кислота, водный раствор, с содержанием по металлу 10 мас. %.
- $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, гидразингидрат, 5% водный раствор, имп.
- $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$, натрий лимоннокислый, 1 % водный раствор, «ч.» (ГОСТ 22280-76).
- $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, винная кислота, 1% водный раствор, «ч.д.а.», (ГОСТ 5817-77).
- HCOONa , натрий муравьинокислый, 1 % водный раствор, «ч. д. а.», (ТУ 6-09-1466-86).
- NH_4OH , водный раствор аммиака, «ос. ч.», 23-5, (ГОСТ 24147-80).
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, этанол «экстра», (ГОСТ 18300-87).
- $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5\text{O})_4$, тетраэтоксисилан, «ч. д. а.», ООО «Кремнийтехпром», г. Москва, (ТУ 6-09-11-2153-94).

Подготовка надмолекулярных структур и выбор восстановителя

Для проведения экспериментов по синтезу нанокompозитных материалов были использованы предварительно полученные нами надмолекулярно упорядоченные структуры на основе монодисперсных сферических частиц диаметром 300 нм. Синтез частиц кремнезема проводили по методике Штобера – Финка [21], модифицированной нами [5]. Формирование надмолекулярных структур на основе частиц кремнезема проводили с учетом особенностей механизма их образования, определенного нами ранее [6, 19] исключительно в процессе седиментационного осаждения, без применения центрифугирования, что позволило нам получить значительные по размерам опаловые матрицы достаточно высокого уровня «структурного» совершенства. После чего часть полученных надмолекулярных структур была высушена при температуре 20 °С, а часть подвергнута температурной обработке при 800 °С в течение 1 часа. Таким образом были сформированы два типа исходных материалов для их последующей пропитки и восстановления с целью получения нанокompозитных материалов типа металл-опаловой матрицы.

При выборе типа вводимого в надмолекулярную структуру металла мы руководствовались следующими соображениями. С одной стороны, используемые элементы и их соединения должны обладать высокой электронной плотностью, что важно для последующих исследований полученных структур методами электронной микроскопии. С другой — они должны быть достаточно химически инертны, чтобы исключить их взаимодействие с опаловой матрицей и предотвратить их изменения в процессе взаимодействия со средой (окисление, образование сульфидов, карбонатов и т. д.). Элементы первой группы Au и Ag в достаточной степени удовлетворяют этим условиям, более того, являются различными по значениям pH используемых растворов их соединений. Это важно, так как монодисперсные частицы кремнезема синтезированы в спиртоаммиачных растворах и являются устойчивы-

ми при pH=10 и выше. Следовательно, применение водных растворов соединений серебра не приносит значительного влияния на кислотность среды, в то время как водные растворы золотохлористоводородной кислоты являются «кислыми», тем самым влияя на частицы кремнезема (их агрегативную устойчивость) и, как следствие, на саму надмолекулярную матрицу в процессе пропитки. Таким образом, в силу вышеперечисленных соображений для получения нанокompозитных материалов на основе опаловых матриц нами были использованы водные растворы золотохлористоводородной кислоты и нитрата серебра с содержанием по металлу 10 мас. %. Классификация данных растворов представлена выше.

Выбор восстановителей-металлов использованных нами соединений был обусловлен двумя факторами. С одной стороны, они должны обладать различной восстанавливающей способностью, от которой зависит скорость протекания процесса восстановления, с другой иметь различные значения кислотности (pH) для исследования особенностей прохождения процесса восстановления в различных средах. С этой целью нами для восстановления Au и Ag из соединений были выбраны следующие широко используемые соединения: винная кислота (pH<1), натрий муравьинокислый и натрий лимоннокислый (pH≈7), а также гидразингидрат (pH>12), удовлетворяющие всем вышеперечисленным условиям. Классификация и концентрация использованных растворов представлены выше.

Все использованные в экспериментах водные растворы были приготовлены с применением деионизированной воды, имеющей удельную электропроводность менее 0.08 мксм, после чего отфильтрованы через фторопластовые мембраны с диаметром пор 0.2 мкм.

Пропитка надмолекулярных структур кремнезема

После проведения всех подготовительных процедур по синтезу надмолекулярных структур, их предварительной температурной обработки, выбора внедряемого в опаловую матрицу металла и формы его нахождения в растворе, а также определения типа используемых восстановителей нами была проведена пропитка образцов. Для этого образцы опаловых матриц массой от 0.1 до 0.3 г были залиты растворами золотохлористоводородной кислоты и азотнокислого серебра с концентрацией 10 мас. % (по металлу) со временем выдержки около 72 часов, для более полного заполнения пустот упаковки и порового пространства, после чего растворы были слиты, а образцы высушены при температуре 20 °С.

Затем данные образцы были подвергнуты процедуре восстановления. Для этого надмолекулярные структуры помещали в раствор восстановителя (гидразингидрат, 5 % водный раствор; натрий лимоннокислый, 1% раствор и натрий муравьинокислый, 1 % раствор, винная кислота, 1 % раствор) на время не менее 96 часов при температуре 20 °С. После чего растворы были слиты, а полученные образцы нанокompозитных материалов высушены при комнатной температуре в течение 3 суток. Часть полученных таким образом образцов была оставлена без изменений, а часть подвер-

гнута температурной обработке при 800 °C в течение часа. Выбор значения температуры 800 °C обусловлен тем, что при данной температуре гарантированно происходит полное разложение использованных соединений золота и серебра с выделением металла, что должно позволить нам оценить форму его вхождения там, где процесс восстановления по какой-то причине не произошел или произошел не до конца.

Для того чтобы оценить сравнительное действие использованных восстановителей, независимая часть пропитанных золотохлористоводородной кислотой и азотнокислым серебром надмолекулярных матриц кремнезема не подвергалась воздействию восстанавливающих агентов и была оставлена без изменений, но часть из них также прошла температурную обработку при температуре 800 °C. Обобщенная схема проведения эксперимента представлена на рис. 2.

В заключение все образцы полученных наноконкомпозитных (металл-опаловая матрица) материалов были исследованы с помощью электронной сканирующей микроскопии (Tescan, Vega-3).

Электронно-микроскопические исследования полученных материалов

Золотохлористоводородная кислота

Согласно вышеприведенной схеме (рис. 2) предварительно полученные образцы опаловых матриц на основе монодисперсных сферических частиц кремнезема диаметром 300 нм, как прошедшие температурную обработку при 800 °C, так и без нее, были пропи-

таны водным раствором золотохлористоводородной кислоты с концентрацией по металлу 10 мас. % и выдержкой не менее 72 часов. После этого обработаны следующими восстановителями: гидразингидратом, (5 % водный раствор); натрием лимоннокислым (1 % раствор); натрием муравьинокислым (1 % раствор) и винной кислотой (1 % раствор). При этом независимая часть образцов надмолекулярных структур для сравнения не подвергалась воздействию каких-либо восстанавливающих агентов. В дальнейшем все они были высушены при комнатной температуре, а часть из них подвергнута температурной обработке при 800 °C.

Анализ полученных структур проводился методом электронной сканирующей микроскопии, по результатам которой можно отметить следующее. Применение в качестве восстановителей лимоннокислого и муравьинокислого натрия не приводит к каким-либо значительным изменениям морфологии надмолекулярной структуры, видимые концентрации металла отсутствуют, в том числе и в режиме обратноотраженных электронов. Тем не менее спектральный анализ регистрирует общее содержание золота на уровне от 2 до 3 мас. %. (рис. 3, b, d). В случае образцов, восстановленных винной кислотой (рис. 3, c), на поверхности матриц формируются ее кристаллы, при этом какие-либо отдельные проявления золота отсутствуют. Однако, по данным спектрального анализа, золото в образцах также присутствует в количестве от 2 до 3 мас. %, но, вероятнее всего, в рассеянном состоянии. Ситуация значительно меняется при использовании в качестве восстановителя водного раствора гидразин-



Рис. 2. Схема проведения эксперимента по получению наноконкомпозитных материалов на основе надмолекулярных матриц кремнезема и соединений Au и Ag

Fig. 2. Scheme of the experiment to obtain nanocomposite materials based on supramolecular matrices of silica and Au and Ag compounds



гидрата. В этом случае мы наблюдаем отдельные частицы золота размером $\sim 10 \div 50$ нм, случайно распределенные в опаловой матрице (рис. 3, а). Кроме того, согласно данным спектрального анализа, некоторое количество золота (2–3 мас. %) равномерно распределено в самой матрице. Состояние, форма и размеры этого золота, как и в случае использования восстановителей, приведенных выше, остаются невыявленными. Однако с учетом существующих предположений о строении самой частицы кремнезема можно предположить, что данное золото связано с ее внутренней структурой.

Температурная обработка при 800°C подвергнутых восстановлению образцов значительно меняет форму нахождения золота в опаловой матрице. В случае гидразингидрата и муравьинокислого натрия каких-либо значительных изменений выявлено не было (рис. 4, а, d), в то время как в случае лимоннокислого натрия и винной кислоты рассеянное в надмолекулярной структуре золото претерпевает значительные изменения, результатом которых являются случайно распределенные в опаловой матрице глобулы золота размером $\sim 20 \div 500$ нм с формой, близкой к сферической (рис. 4, b, c). При этом в самой опаловой матрице какие-либо значимые количества распределенного в них металла не фиксируются.

Как уже упоминалось выше, часть пропитанных золотохлористоводородной кислотой образцов опаловых матриц для сравнения не подвергалась воздействию каких-либо восстановителей. Однако полученные в данном случае результаты вызывают наиболь-

ший интерес. В случае пропитки образцов золотохлористоводородной кислотой с последующей их сушкой при комнатной температуре мы получаем композитную надмолекулярную структуру, где практически каждая из сферических частиц кремнезема покрыта наночастицами золота размером менее 10 нм (рис. 5, а). При этом увеличение или уменьшение времени выдержки опаловых матриц в золотохлористоводородной кислоте приводит к соответствующему изменению размеров наночастиц золота на поверхности сфер кремнезема. По нашему мнению, такое восстановление золота из золотохлористоводородной кислоты на поверхности сфер кремнезема связано с наличием на их поверхности аминогрупп, которые служат своего рода центрами восстановления. Данное предположение подтверждается тем фактом, что подобный эффект для образцов опаловых матриц, подвергнутых перед пропиткой предварительной температурной обработке (для удаления аминогрупп), проявляется крайне слабо либо не проявляется совсем.

Ситуация значительно меняется при последующей температурной обработке полученных материалов при температуре 800°C . В этом случае наночастиц золота на поверхности глобул кремнезема уже нет, а все золото сосредоточено в виде отдельных выделений размером $\sim 50 \div 500$ нм, случайно распределенных в опаловой матрице (рис. 5, б).

Таким образом, в результате проведенных экспериментов были выявлены два типа условий, при которых происходит формирование материалов с закономерным распределением металла в надмолеку-

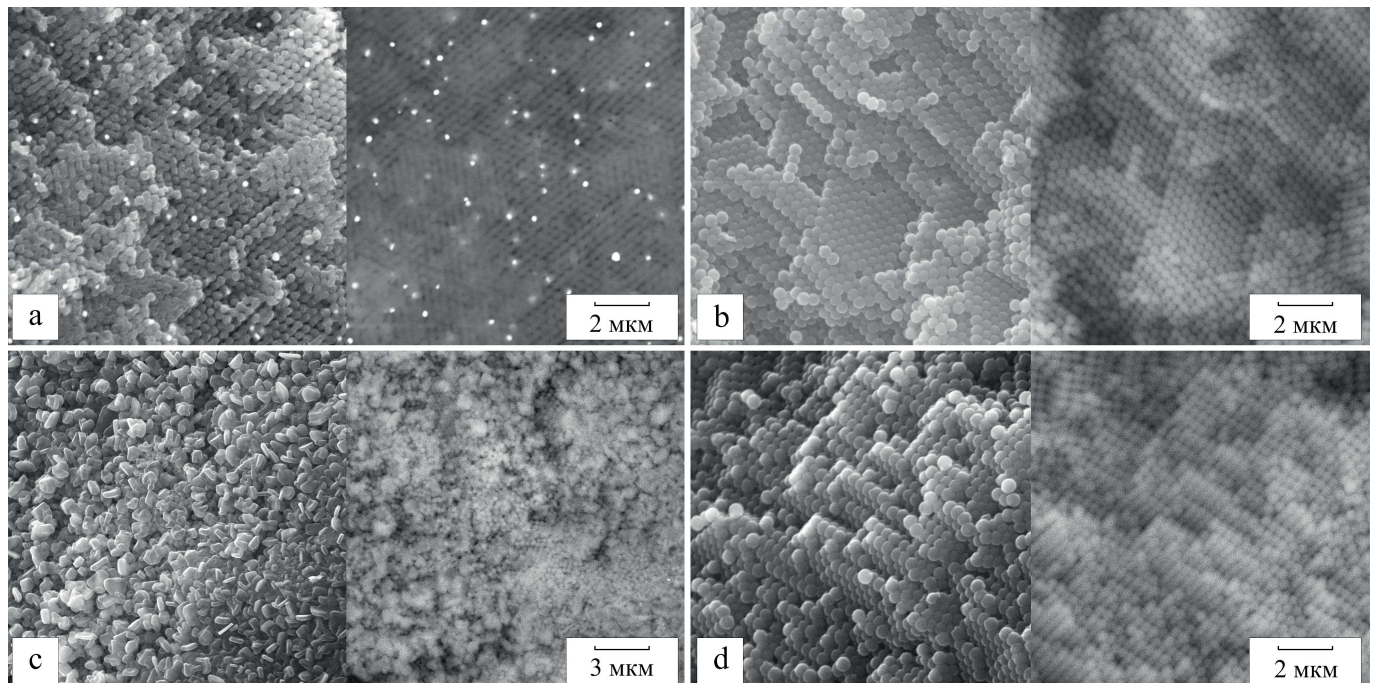


Рис. 3. Надмолекулярные структуры кремнезема, пропитанные золотохлористоводородной кислотой и обработанные восстановителем: а — гидразингидратом, б — натрием лимоннокислым, с — винной кислотой, d — натрием муравьинокислым

Fig. 3. Supramolecular structures of silica saturated with aurichlorohydric acid and treated with a reducing agent, where: a — hydrazine hydrate, b — sodium citrate, c — tartaric acid, d — sodium formate

Примечание: На данных и приведенных ниже спаренных электронно-микроскопических снимках левое изображение получено во вторичных электронах (режим SE), правое — в обратноотраженных (режим BSE).

Note: In all paired electron micrographs below, the left image was obtained in SE mode, the right one in BSE mode.

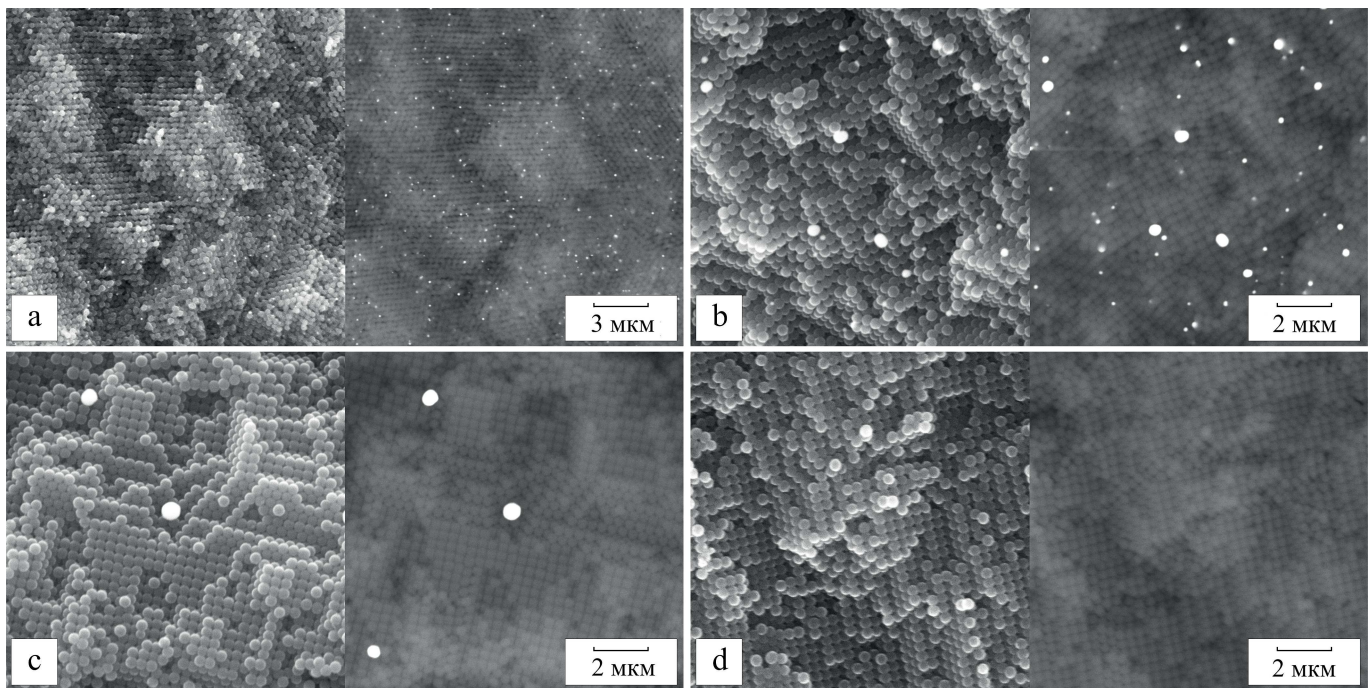


Рис. 4. Надмолекулярные структуры кремнезема, пропитанные золотохлористоводородной кислотой и обработанные восстановителем с последующей температурной обработкой при 800 °С: а — гидразингидратом, б — натрием лимоннокислым, с — винной кислотой, д — натрием муравьинокислым

Fig. 4. Supramolecular structures of silica, saturated with aurichlorohydric acid and treated with a reducing agent, followed by temperature treatment at 800 °C, where: a — hydrazine hydrate, b — sodium citrate, c — tartaric acid, d — sodium formate

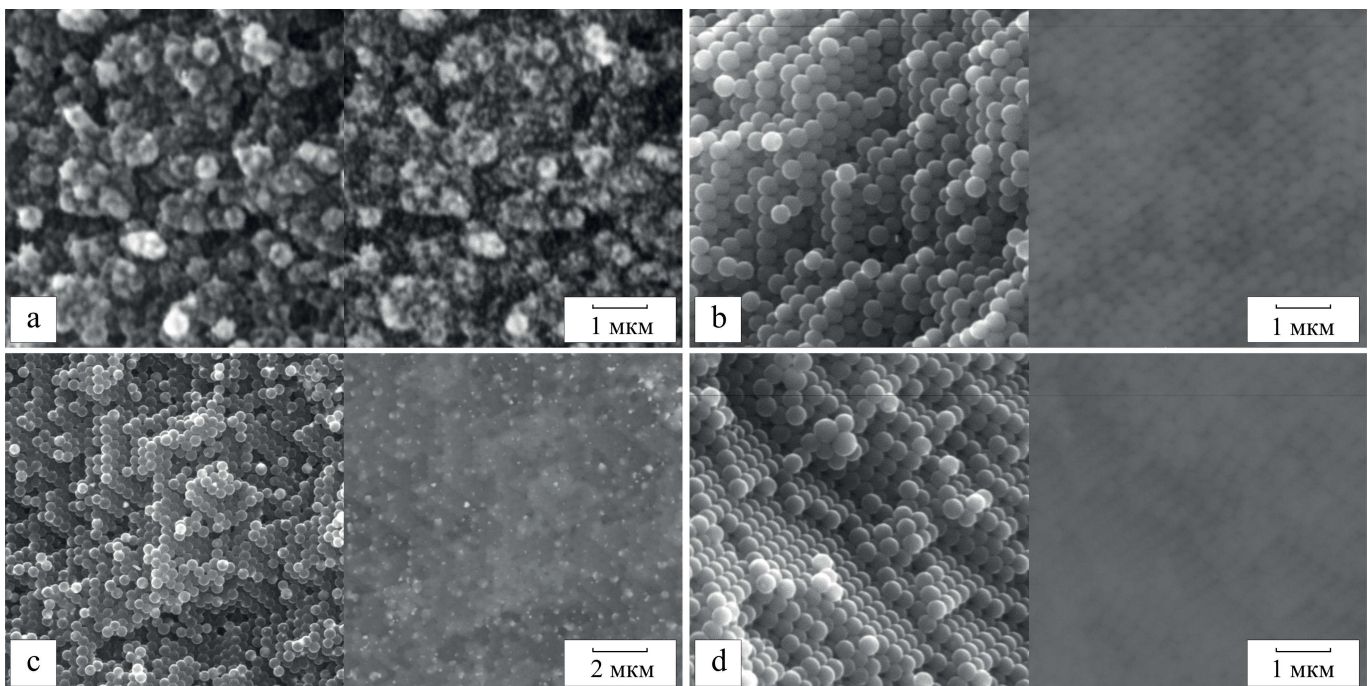


Рис. 5. Надмолекулярные структуры кремнезема, пропитанные золотохлористоводородной кислотой без использования восстановителя: а — высушенные при температуре 20 °С; б — прошедшие последующую температурную обработку при 800 °С

Fig. 5. Supramolecular structures of silica saturated with aurichlorohydric acid without a reducing agent: a — both dried at a temperature of 20 °C, b — and those that have undergone subsequent temperature treatment at 800 °C

лярной структуре. Во-первых, при пропитке опаловых матриц золотохлористоводородной кислотой без использования какого-либо восстановителя и прошедших лишь предварительную сушку при температуре 20 °С, золото восстанавливается в виде отдельных наночастиц диаметром менее 10 нм на поверхности сфер кремнезема, упакованных в надмолекулярную структуру. Во-вторых, использование в

качестве восстановителей натрия муравьинокислого или натрия лимоннокислого приводит к равномерному распределению золота в опаловой матрице с содержанием 2–3 мас. %. Однако форма его вхождения остается невыявленной.

В обоих случаях можно с уверенностью говорить о формировании нанокмполитных материалов типа «золото–опаловая матрица». Стоит отметить, что по-



следующая температурная обработка при 800 °С приводит к нарушению сформированной структуры распределения золота в надмолекулярной матрице и не может применяться к данным структурам.

Нитрат серебра

В соответствии с разработанной схемой (рис. 2) эксперименты по созданию нанокompозитных материалов на основе опаловых матриц и серебра были проведены следующим образом. Часть предварительно полученных надмолекулярных структур из монодисперсных сферических частиц кремнезема диаметром 300 нм была высушена при комнатной температуре, а часть подвергнута температурной обработке при температуре 800 °С в течение часа. Подготовленные подобным образом надмолекулярные структуры были пропитаны водным раствором азотнокислого серебра с концентрацией по металлу 10 мас. % и выдержкой не менее 72 часов. После этого все они были подвергнуты восстановлению следующими растворами: гидразингидратом (5 % водный раствор); натрием лимоннокислым (1 % раствор); натрием муравьинокислым (1 % раствор) и винной кислотой (1 % раствор). При этом для сравнения часть пропитанных структур не подвергалась воздействию какого-либо восстановителя. В заключение одна половина образцов была высушена при температуре 20 °С, а вторая дополнительно прокалена при 800 °С. После чего все полученные структуры были исследованы с помощью электронной сканирующей микроскопии.

По результатам проведенных исследований можно отметить следующее. Использование в качестве восстановителей лимоннокислого натрия и муравьинокислого натрия для образцов, не прошедших процедуру температурной обработки, не приносит каких-

либо значительных изменений в надмолекулярную структуру (рис. 6, b, d). Содержание серебра в опаловой матрице, по данным спектрального анализа, незначительно выше погрешности, какие-либо отдельные выделения частиц серебра отсутствуют. Ситуация незначительно меняется для образцов, прошедших предварительную термическую обработку при 800 °С (рис. 7, b, d) и с лимоннокислым натрием в качестве восстановителя. В этом случае имеются незначительные образования металлического серебра размером ~50–100 нм, хаотично расположенные в опаловой матрице (рис. 7, b).

Более значительные изменения происходят в случае использования в качестве восстановителей винной кислоты и гидразингидрата. Для винной кислоты в образцах без температурной обработки происходит массовое равномерное выделение частиц серебра в опаловой матрице (рис. 6, c) размером порядка 10–20 нм, в то время как в образцах, подвергнутых процедуре прокаливания, размеры выделений значительно больше — 20–50 нм. Кроме того, они формируют более редкие группы конгломератов частиц (рис. 7, c). По нашему мнению, данное различие связано с наличием аминокгрупп на поверхности частиц кремнезема, не прошедших высокотемпературную обработку, которые и приводят к массовому восстановлению частиц серебра. Поскольку после термической обработки аминокгруппы на поверхности частиц либо отсутствуют, либо присутствуют в незначительном количестве, то в этом случае мы имеем более редкие области восстановления серебра, которое, в свою очередь, образует более крупные выделения.

Схожая ситуация реализуется в случае, когда мы не применяли какой-либо восстановитель. При наличии аминокгрупп на поверхности частиц происходит

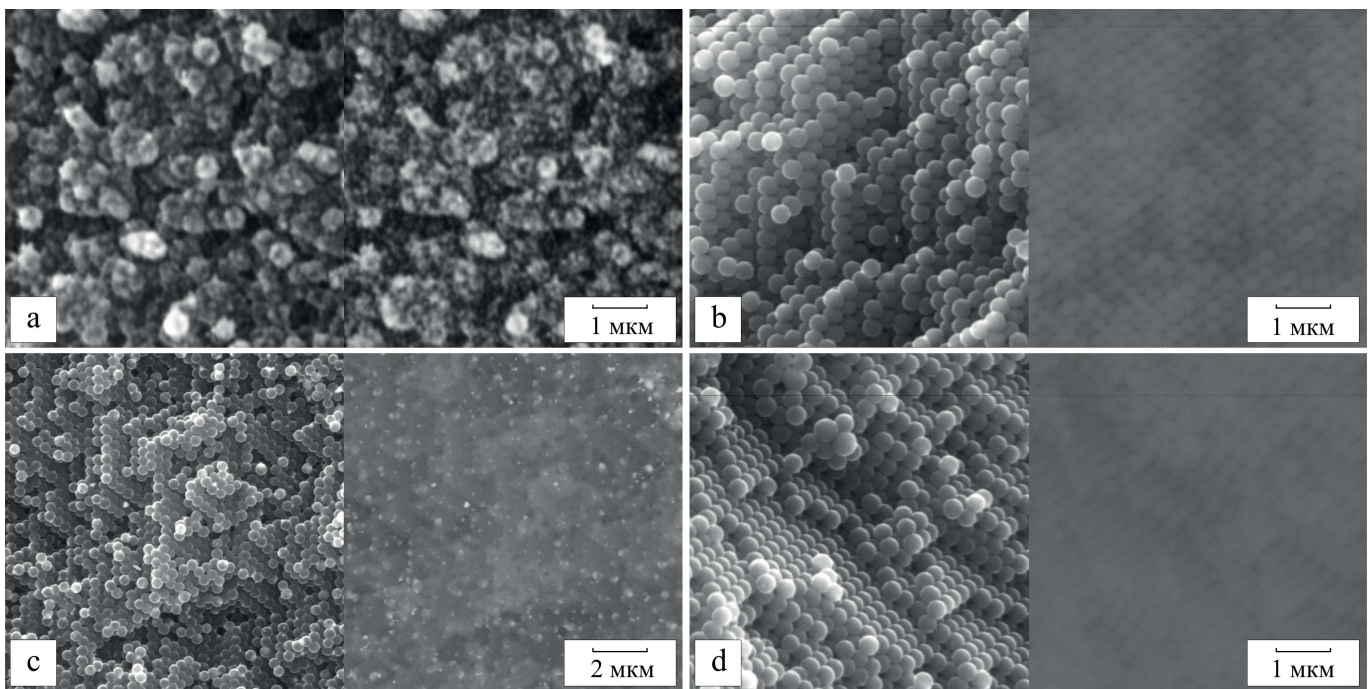


Рис. 6. Надмолекулярные структуры кремнезема, предварительно высушенные при температуре 20 °С, пропитанные азотнокислым серебром без применения восстановителя (a) и обработанные восстановителем: b — натрием лимоннокислым, c — винной кислотой, d — натрием муравьинокислым

Fig. 6. Supramolecular structures of silica, pre-dried at a temperature of 20 °С, saturated with silver nitrate without a reducing agent (a) and treated with a reducing agent, where: b — sodium citrate, c — tartaric acid, d — sodium formiate

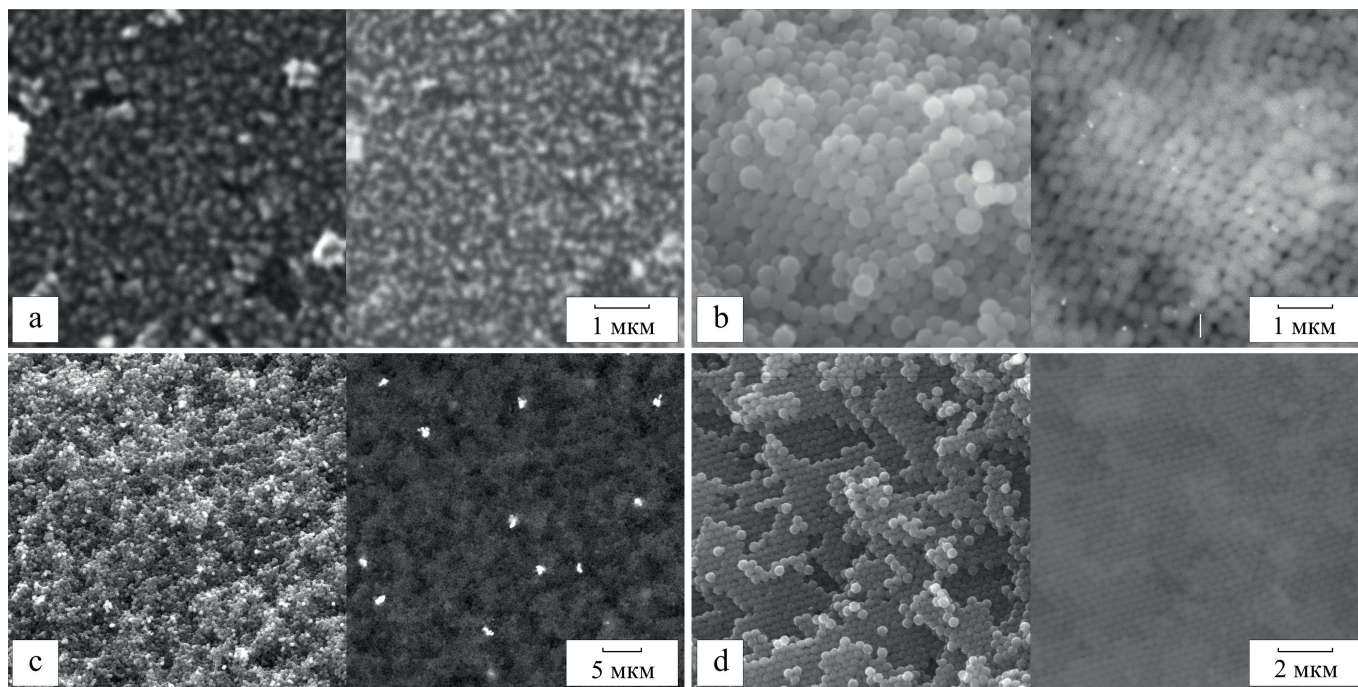


Рис. 7. Надмолекулярные структуры кремнезема, предварительно прокаленные при температуре 800 °С, пропитанные азотнокислым серебром без применения восстановителя (а) и обработанные восстановителем: b — натрием лимоннокислым, с — винной кислотой, d — натрием муравьинокислым

Fig. 7. Supramolecular structures of silica, pre-calcined at 800 °C, saturated with silver nitrate without a reducing agent — a and treated with a reducing agent, where: b — sodium citrate, c — tartaric acid, d — sodium formiate

восстановление серебра, которое в результате приводит к образованию металлических корок (рис. 6, а) с рыхлой разупорядоченной структурой, в то время как в случае опаловых матриц после температурной обработки восстановленный металл равномерно расположен как на поверхности частиц, так и в октаэдрических и тетраэдрических пустотах их упаковки (рис. 7, а). Наблюдаемое на электронно-микроскопических снимках избыточное (по сравнению с результатами, полученными с применением восстановителей) содержание серебра связано с тем, что в случае отсутствия восстанавливающего агента опаловые матрицы находились в растворе азотнокислого серебра значительно большее время (не 72 часа, как все остальные, а 98 часов сверх того, пока остальные образцы подвергались воздействию восстановителей). По нашему мнению, снижение или увеличение этого времени позволит получать надмолекулярные структуры с необходимым содержанием серебра в опаловой матрице.

Отдельно стоит выделить результаты, полученные при восстановлении серебра с помощью 5 % водного раствора гидразингидрата. В этом случае для опаловых матриц, не прошедших предварительную температурную обработку, мы видим формирование отдельных наночастиц металла на поверхности сфер кремнезема. Размер сформированных частиц находится в пределах ~10–20 нм, при этом их расположение приурочено в основном к местам контакта глобул кремнезема друг с другом, формируя таким образом некоторое подобие структурного упорядочения их расположения в пространстве (рис. 8, а). Для надмолекулярных структур кремнезема, прошедших предварительную температурную обработку при 800 °С, ситуация схожая, наночастицы серебра также покрывают глобулы

кремнезема, однако в этом случае их распределение менее структурировано (рис. 8, b).

После температурной обработки полученных наноконструктивных структур ситуация меняется по-разному. В случае использования таких восстановителей, как натрий лимоннокислый и винная кислота, а также в случае отсутствия восстановителя какие-либо значимые изменения отсутствуют. Наоборот, в случае использования цитрата натрия происходит «плавление» металлического серебра с образованием частиц металла с формой, близкой к сферической, и размерами от 10–60 нм. При этом сами сферические частицы кремнезема, слагающие опаловую матрицу, несут на себе следы «растворения» (рис. 9, а). Схожая картина наблюдается и при использовании в качестве восстановителя гидразингидрата. Частицы кремнезема выглядят «оплывшими», пространство между ними увеличено, форма отклоняется от сферической. При этом какие-либо проявления отдельных частиц металла отсутствуют. В то же время энергодисперсионный спектральный анализ показывает содержание серебра 4–7 мас. %, которое равномерно распределено по всей надмолекулярной структуре (рис. 9, b).

Таким образом, в результате проведенных экспериментов были выявлены следующие виды условий, при которых происходит формирование материалов с закономерным распределением металла в надмолекулярной структуре. Во-первых, при пропитке опаловых матриц азотнокислым серебром без использования какого-либо восстановителя серебро восстанавливается в виде корок на поверхности сфер кремнезема, если они не были прокалены, либо заполняет пространство целиком в случае их предварительной температурной обработки при 800 °С. Причем количество выделившегося серебра зависит

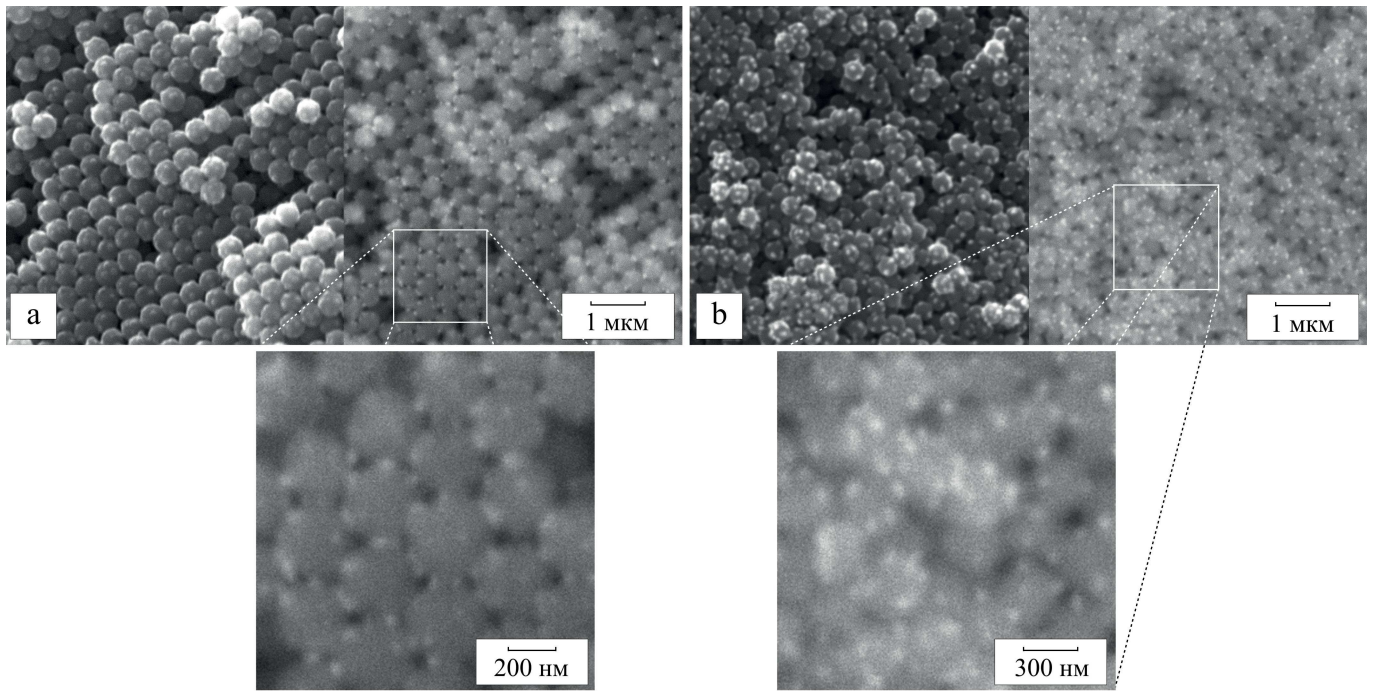


Рис. 8. Надмолекулярные структуры кремнезема, пропитанные азотнокислым серебром и обработанные 5 % водным раствором гидразингидрата: а — высушенные при температуре 20 °С, б — прошедшие предварительную температурную обработку при 800 °С

Fig. 8. Supramolecular structures of silica saturated with silver nitrate and treated with a 5% aqueous solution of hydrazine hydrate. а — both dried at a temperature of 20 °С, б — those that have undergone preliminary temperature treatment at 800 °С

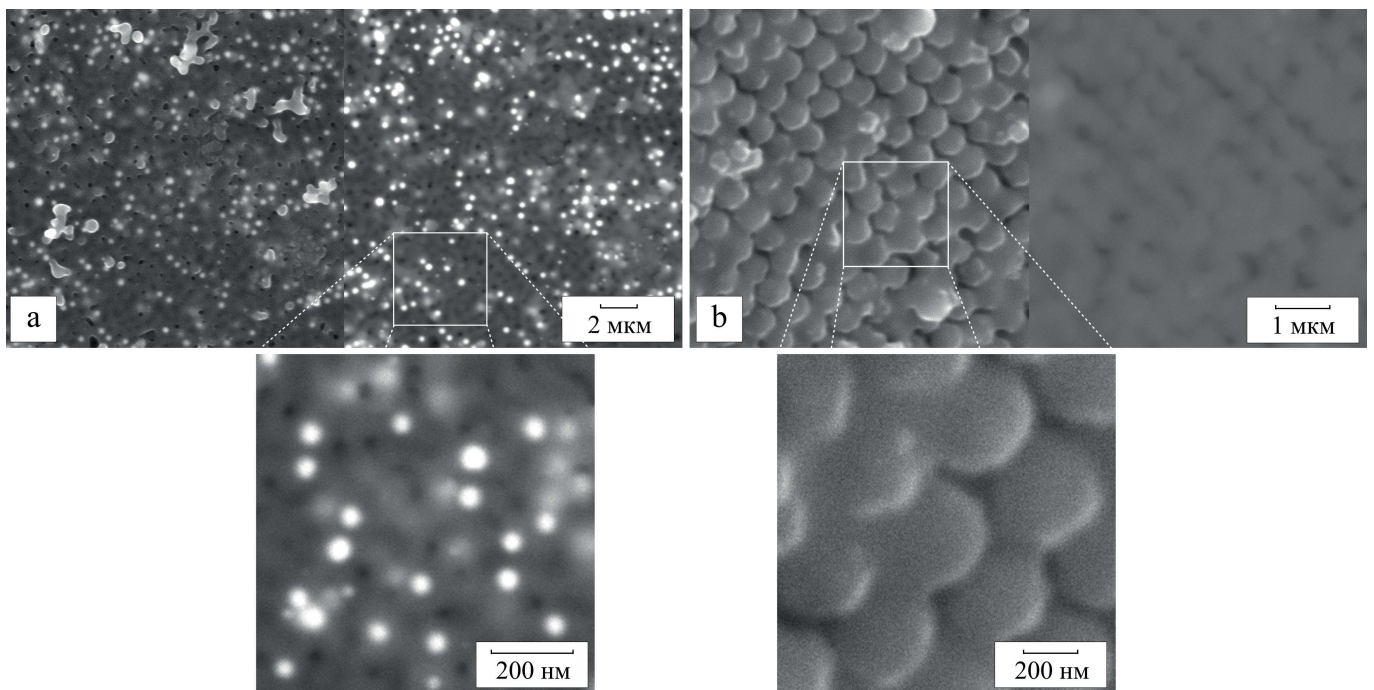


Рис. 9. Надмолекулярные структуры кремнезема, пропитанные азотнокислым серебром, где восстановителем являлся гидразингидрат (а) и лимоннокислый натрий (б), после их заключительной температурной обработки при 800 °С

Fig. 9. Supramolecular structures of silica saturated with silver nitrate, where the reducing agent was hydrazine hydrate (а) and sodium citrate (б). After their final temperature treatment at 800 °С

от времени выдержки опаловой структуры в растворе его соли. Во-вторых, использование в качестве восстановителя 5 % водного раствора гидразингидрата приводит к формированию на поверхности глобул кремнезема частиц серебра диаметром 10–20 нм, причем их расположение в основном приурочено к зонам контакта упакованных в матрицу частиц в случае образцов без предварительной температурной

обработки или хаотично расположенных на поверхности частиц в случае предварительного прогрева образцов при температуре 800 °С. Использование в качестве восстановителя цитрата натрия с последующей температурной обработкой при 800 °С приводит к образованию опаловых матриц, морфология частиц которых значительно изменена, однако в них равномерно распределено серебро, массовая доля которо-

го находится в пределах 4–7 %. В то же время форма нахождения этого серебра в опаловой матрице остается невыявленной. Однако, как и в относительно подобной ситуации по золоту, можно предположить, что нахождение такого серебра связано с внутренней структурой сферических частиц.

Во всех случаях можно с уверенностью говорить о формировании нанокompозитных материалов типа «серебро – опаловая матрица».

Заключение

Подводя итоги, можно отметить следующее. На основе надмолекулярных матриц, состоящих из плотно упакованных сферических частиц кремнезема диаметром 300 нм и соединений металлов I группы периодической системы Au и Ag, проведены эксперименты по синтезу нанокompозитных материалов на их основе.

Выявлены условия: наличие или отсутствие предварительной температурной обработки матриц перед их пропиткой азотнокислым серебром или золотохлороводородной кислотой и, как следствие, влияние присутствия аминогрупп на поверхности частиц на последующее восстановление металлов. Исследовано влияние типа используемого восстановителя: гидразингидрата, винной кислоты, цитрата натрия, виннокислого натрия — или его отсутствия, а также значение времени воздействия используемых соединений Ag и Au на размеры и форму вхождения металлов в структуру опаловых матриц. Показано, что температурная обработка материалов на основе восстановленного с помощью цитрата натрия серебра приводит к «травлению» полученных структур и, как следствие, невозможности проведения контролируемого синтеза наноструктурированных материалов.

Результаты исследований получены с использованием оборудования ЦКП «Геонаука» и могут быть использованы для синтеза нанокompозитных материалов типа «металл–опаловая матрица» с различной формой вхождения элементов I группы Ag и Au в надмолекулярную структуру, а также найти широкое применение в различных областях оптики, электроники, катализа.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ), грант № 19-05-00460а.

Литература

1. Ивичева С. Н., Каргин Ю. Ф., Ашмарин А. А., Шворнева Л. И., Иванов В. К. Нанокompозиты на основе опаловых матриц и металлических наночастиц подгруппы железа // Журнал неорганической химии. 2012. Т. 57. № 11. С. 1508–1517.
2. 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.
3. Горбачев О. Б., Холодков Д. Н., Куркин Т. С., Малахова Ю. Н., Стрельцов Д. Р., Бурзин А. И., Казакова В. В., Музафаров А. М. Синтез и свойства водорастворимых кремнеземных наночастиц // Известия АН. Сер. хим. 2017. № 3. С. 409–417.
4. Камашев Д. В. Влияние скорости осаждения сферических частиц кремнезема на надмолекулярную структуру опаловой матрицы // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2002. № 11. С. 5–8.
5. Камашев Д. В. Влияние условий синтеза на морфологию и свойства надмолекулярных структур кремнезема. Екатеринбург: УрО РАН, 2007. 127 с.
6. 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.
7. Камашев Д. В. Синтез, свойства и модель образования надмолекулярных структур кремнезема // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. № 3. С. 69–80.
8. Камашев Д. В., Асхабов А. М. Динамика формирования глобулярных частиц кремнезема по данным динамического светорассеяния // ДАН. 2018. № 2 Т. 480. С. 200–203.
9. 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.
10. Камашев Д. В., Кряжев А. А. Некоторые особенности внутреннего строения монодисперсных сферических частиц кремнезема // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2019. № 5. С. 39–45.
11. Карпов И. А., Самаров Э. Н., Масалов В. М., Божко С. И., Емельченко Г. А. О внутренней структуре сферических частиц опала // Физика твердого тела. 2005. Т. 47. № 2. С. 334–338.
12. Кувшинова Т. Б., Буслаева Е. Ю., Егорышева А. В., Володин В. Д., Скориков В. М., Кожбахтеев Е. М. Синтез нанокompозитов на основе опаловой матрицы и халькогенидов висмута // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 12. С. 1441–1445.
13. Ратников В. В. Определение пористости синтетических опалов и пористого кремния рентгеновским методом // Физика твердого тела. 1997. Т. 39. № 5. С. 956–958.
14. 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.
15. Самойлович М. И., Белянин А. Ф., Багдасарян А. С. Получение и физические свойства опаловых матриц с наночастицами оксидов Fe и Ti // Химия и технология неорганических материалов. 2016. Т. 11. № 6. С. 91–97.
16. Сердобинцева В. В., Калинин Д. В. Кинетика надмолекулярной кристаллизации при образовании структур благородного опала // Геология и геофизика. 2000. Т. 41. № 2. С. 188–193.
17. Askhab Askhabov, Dmitry Kamashev Aggregation of prenucleation clusters of «hidden phase» (quatarons) as mechanism for forming of amorphous nano-micro particle // 16th International Clay Conference «16th ICC», 17–21 July 2017. Granada, Spain, Vol. 7, p. 45.
18. Kamashev D. V. Synthesis, Properties, and Model of the Formation of Silica Supramolecular Structures // Glass Physics and Chemistry, 2012, Vol. 38, No. 3, pp. 307–314.
19. Kamashev D. V. Kinetic features of formation of supramolecular matrices on the basis of silica monodisperse spherical particles // In: Glagolev S. (Ed.): ICAM 2019, SPEES, pp. 263–266.
20. Kamashev D. V. The influence of synthesis conditions on the packing of the spherical particles of silica in a supramolecular structure // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. V. 9, 5. 2007. P. 1435–1436.



21. Stober W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of mono-disperse silica spheres in the micron size range // J. Colloid and Interface Sci., 1968. V. 26. P. 62–69.

References

- Ivicheva S. N., Kargin Yu. F., Ashmarin A. A., Shvorneva L. I., Ivanov V. K. *Nanokompozity na osnove opalovykh matric i metallicheskih nanochastich podgruppy zheleza* (Nanocomposites based on opal matrices and metal nanoparticles of the iron subgroup). Journal of non-organic chemistry, 2012. V. 57.No. 11. pp. 1508–1517.
- Ivicheva S. N., Kargin Yu. F., Lyapina O. A., Yurkov G. Yu., Kucev S. V., Shvorneva L. I. *Nanochasticy TiO₂ v opalovoy matrici* (TiO₂ nanoparticles in an opal matrix). Neorganicheskie materialy. (Non-organic materials), 2009. V. 45, No. 11, pp. 1337–1348.
- Gorbatsevich O. B., Kholodkov D. N., Kurkin T. S., Malakhova Yu. N., Streltsov D. R., Burzin A. I., Kazakova V. V., Muzafarov A. M. *Sintez i svoystva vodorastvorimykh kremnezemnykh nanochastits* (Synthesis and properties of water-soluble silica nanoparticles). Russian Chemical Bulletin, 2017, No. 3, pp. 409–417.
- Kamashev D. V. *Vliyanie skorosti osazhdeniya sfericheskikh chastich kremnezema na nadmolekulyarnuyu strukturu opalovoy matricy* (The influence of the deposition rate of spherical silica particles on the supramolecular structure of the opal matrix). Vestnik of Institute geology Komi SC UB RAN, No. 11, Syktyvkar, 2002, pp. 5–8.
- Kamashev D. V. *Vliyanie usloviy sinteza na morfologiyu i svoystva nadmolekulyarnykh struktur kremnezema* (The influence of synthesis conditions on the morphology and properties of supramolecular structures of silica). Ekaterinburg: UB RAS, 2007, 127 p.
- Kamashev D. V. *Kineticheskie osobennosti obrazovaniya nadmolekulyarnykh struktur na osnove monodispersnykh sfericheskikh chastich kremnezema* (Kinetic features of the formation of supramolecular structures based on monodisperse spherical silica particles). Vestnik of Institute geology Komi SC UB RAS. No. 6, Syktyvkar, 2016, pp. 18–23.
- Kamashev D. V. *Sintez, svoystva i model' obrazovaniya nadmolekulyarnykh struktur kremnezema* (Synthesis, properties and model of the formation of supramolecular structures of silica). Fizika i himiya stekla (Physics and chemistry of glass). 2012, V. 38, No. 3, pp. 69–80.
- Kamashev D. V., Askhabov A. M. *Dinamika formirovaniya globulyarnykh chastich kremnezema po dannym dinamicheskogo svetorasseyaniya* (Dynamics of the formation of globular silica particles according to dynamic light scattering data). Doklady Earth Sciences, 2018, No.2, V. 480, pp. 200–203.
- Kamashev D. V., Askhabov A. M. *Kinetika rosta i stroenie monodispersnykh sfericheskikh chastich kremnezema po dannym dinamicheskogo svetorasseyaniya* (Growth kinetics and structure of monodisperse spherical silica particles according to dynamic light scattering data). Proceedings of RMS, CH. CXLVI, 2017, No. 2, pp. 46–57.
- Kamashev D. V., Kryazhev A. A. *Nekotorye osobennosti vnutrennego stroeniya monodispersnykh sfericheskikh chastich kremnezema* (Some features of the internal structure of monodisperse spherical silica particles). Vestnik of Institute geology Komi SC UB RAS, No. 5, Syktyvkar, 2019, pp. 39–45.
- Karpov I. A., Samarov E. N., Masalov V. M., Bozhko S. I., Emel'chenko G. A. *O vnutrennej strukture sfericheskikh chastich opala* (On the internal structure of spherical particles of opal). Fizika tverdogo tela. (Physic of solid body), 2005, V. 47. No 2, pp. 334–338.
- Kuvshinova T. B., Buslaeva E. Yu., Egorysheva A. V., Volodin V. D., Skorikov V. M., Kozhbahteev E. M. *Sintez nanokompozitov na osnove opalovoy matricy i hal'kogenidov vismuta* (Synthesis of nanocomposites based on an opal matrix and bismuth chalcogenides). Neorganicheskie materialy (Non-organic materials), 2008, V. 44, No.12, pp. 1441–1445.
- Ratnikov V. V. *Opreделение poristosti sinteticheskikh opalov i poristogo kremniya rentgenovskim metodom* (Determination of porosity of synthetic opals and porous silicon by X-ray method). Fizika tverdogo tela (Physics of solid body). 1997, V. 39. No. 5. pp. 956–958.
- Ryabenko E. A., Kuznecov A. I., Shalunov B. Z. et al. *O raspredelenii primesej mezhdru fazami pri glubokoy otchistke tetraetoksilana rastvorom ammiaka* (Distribution of impurities between phases during deep purification of tetraethoxysilane with ammonia solution). ZHPH, 1977, No. 7, pp. 1625–1627.
- Samojlovich M. I., Belyanin A. F., Bagdasaryan A. S. *Poluchenie i fizicheskie svoystva opalovykh matric s nanochastichami oksidov Fe i Ti*. Himiya i tekhnologiya neorganicheskikh materialov (Chemistry and Technology of non-organic materials), 2016, V. 11, No. 6, pp. 91–97.
- Serdobinceva V. V., Kalinin D. V. *Kinetika nadmolekulyarnoy kristallizatsii pri obrazovanii struktur blagorodnogo opala* (Kinetics of supramolecular crystallization during the formation of noble opal structure). Geologiya i geofizika. (Geology and geophysics), 2000, V. 41, No. 2, pp. 188–193.
- Askhabov Askhabov, Dmitry Kamashev *Agregation of prenucleation clusters of «hidden phase» (quaterons) as mechanism for forming of amorphous nano-micro particle*. 16th International Clay Conference «16th ICC», 17–21 July 2017. Granada, Spain, V. 7, p. 45.
- Kamashev D. V. *Synthesis, Properties, and Model of the Formation of Silica Supramolecular Structures*. Glass Physics and Chemistry, 2012, V. 38, No. 3, pp. 307–314.
- Kamashev D. V. *Kinetic features of formation of supramolecular matrices on the basis of silica monodisperse spherical particles*. In: Glagolev S. (Ed.): ICAM 2019, SPEES, pp. 263–266.
- Kamashev D. V. *The influence of synthesis conditions on the packing of the spherical particles of silica in a supramolecular structure*. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. V. 9, 5. 2007. pp. 1435–1436.
- Stober W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of mono-disperse silica spheres in the micron size range. J. Colloid and Interface Sci., 1968, V. 26, pp. 62–69.

Поступила в редакцию / Received 23.11.2021



Из опыта преподавания. IX. Энтропия выпуклого полиэдра

Ю. Л. Войтеховский

Геологический институт ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты
Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург
Voytekhovskiy_YuL@pers.spmi.ru

Статья посвящена применениям категории энтропии в естественных науках, главным образом в минералогии и кристаллографии, для описания сложности минеральных парагенезисов и кристаллических структур. Показано, что термодинамическая, информационная и статистическая энтропии, определенные независимо в разных дисциплинах, не копируют друг друга. Они не пересчитываются друг в друга и согласуются на уровне общих принципов. Статистическая энтропия как мера сложности систем, охарактеризованных вероятностными распределениями параметров, есть всегда их свертка с потерей информации. Как шкала сложности, она неравномерно искривлена в разных областях поля вероятностей. Статья приурочена к 85-летию со дня рождения Н. П. Юшкина.

Ключевые слова: термодинамическая энтропия, информационная энтропия, статистическая энтропия, беспорядок, сложность, аддитивность, полуаддитивность, антиполуаддитивность.

From teaching experience. IX. Entropy of the convex polyhedron

Yu. L. Voytekhovsky

Geological Institute of FRC KSC RAS, Apatity
Saint Petersburg Mining University, Saint-Petersburg

The article is devoted to the applications of the entropy category in the natural sciences, mainly in mineralogy and crystallography to describe the complexity of mineral parageneses and crystal structures. It is shown that thermodynamic, informational and statistical entropy, defined independently in different disciplines, do not copy each other. They are not recalculated into each other and agree at the level of general principles. Statistical entropy as a measure of the complexity of systems characterized by probability distributions of parameters is always their convolution with loss of information. As a scale of complexity, it is unevenly curved in different areas of the probability field. The article is dedicated to the 85th anniversary of the birth of N. P. Yushkin.

Keywords: thermodynamic entropy, informational entropy, statistical entropy, disorder, complexity, additivity, semi-additivity, antisemi-additivity.

В 2021 году исполнилось 85 лет со дня рождения Н. П. Юшкина. В связи с этой датой представляется уместным обсудить на страницах основанного им научного журнала идеи смежных наук, адаптированные им к применению в минералогии. В данном случае нас интересует категория энтропии как важная составная часть генетико-информационного анализа минеральных систем [9, с. 125–135, 168–185]. Сегодня она столь же популярна в биологии благодаря работе [3], и даже в гуманитарных науках. После онтогенеза / онтогении (в части минералогии мы имеем в виду учение Д. П. Григорьева) это вторая концепция, совместно используемая минералогами и биологами. Если первая относится к минеральным и биологическим индивидам, то вторая — к их сообществам, т. е. парагенезисам и биоценозам.

История определения и математические свойства энтропии богаты деталями, которые рассмотрены далее. Как представляется, Н. П. Юшкин — автор работ по истории минералогии, счел бы это полезным. После исторического введения и анализа определений энтропия обсуждается нами применительно к выпуклым

полиэдрам. Это выглядит необычно, но лишь на первый взгляд, т. к. кристаллы — тоже выпуклые полиэдры. Впрочем, в самом общем смысле выпуклые полиэдры — это планарные трехсвязные графы, вершины, ребра и грани которых могут иметь разные содержательные интерпретации. А где разнообразие — там и энтропия, если только оно охарактеризовано вероятностями. Статья содержит математические выкладки, самые сложные вынесены в приложения. Наш опыт преподавания показал, что они вполне доступны заинтересованным студентам-геологам.

Из истории вопроса

Понятие энтропии предложено Р. Клаузиусом в термодинамике в 1865 г. как приращение теплоты в системе при данной абсолютной температуре, т. е. как макроскопическая характеристика «качества» полученной/отданной теплоты. Она оказалась камнем преткновения для физиков, т. к. её не удавалось выразить через микроскопические параметры в статистической механике, т. е. через механизм столкновения молекул.

Для цитирования: Войтеховский Ю. Л. Из опыта преподавания. IX. Энтропия выпуклого полиэдра // Вестник геонаук. 2022. 1(325). С. 44–53. DOI: 10.19110/geov.2022.1.4.

For citation: Voytekhovsky Yu. L. From teaching experience. VIII. Entropy of the convex polyhedron. Vestnik of Geosciences, 2022, 1(325), pp. 44–53, doi: 10.19110/geov.2022.1.4.



Качественный скачок в понимании энтропии совершил Л. Больцман в 1872 г., предложив её интерпретацию через «термодинамическую вероятность» — число микроскопических состояний системы, отвечающих одному макроскопическому состоянию. Термодинамически закрытая система должна самопроизвольно эволюционировать от менее вероятного состояния к более вероятному с ростом энтропии. Эти два принципа согласованы *im a priori*. Именно из этих условий он вывел формулу $S = k \ln W_T$, где S — энтропия, k — постоянная Больцмана, W_T — термодинамическая вероятность. История вопроса доступно изложена в книге П. Шамбадала [6]. К. Шеннон [7] и Э. Альфен [10] независимо друг от друга нашли ту же формулу в рамках математической теории информации и популяционной статистики соответственно. Как сообщает А. А. Юшкевич [8], Э. Альфен получил этот результат в 1939–1940 гг., т. е. раньше К. Шеннона.

Категория энтропии быстро распространилась в научном мире и ныне представляет собой междисциплинарную область знания. С одной стороны, это дает возможность широкой коммуникации. С другой стороны, размывает исходные понятия и подчас подменяет строгие определения метафорами. Основные результаты классического периода применения энтропии изложены в трудах Н. Винера, А. Н. Колмогорова, Дж. Фон Неймана, У. Уивера, Р. Фишера, Р. Хартли и др. (рис. 1). Из названных учёных в биологии работал Р. Фишер, английский статистик, биолог-эволюцио-

нист, автор известного критерия сравнения выборок и основатель журнала *Biometrika*.

Три аксиоматики — одна энтропия?

Какие соображения трижды в истории науки независимо привели к одной формуле? П. Шамбадал приводит три доказательства формулы Больцмана [6, § 43, с. 153–156; § 45, с. 160–163, § 46, с. 163–166]. Первое наиболее простое, «однако простота эта связана с тем, что существование связи между энтропией и вероятностью принимается *a priori*, потому что эти две величины всегда изменяются в одном направлении. С одной стороны, согласно принципу Клаузиуса, всякая система эволюционирует так, что энтропия её возрастает. А с другой — эта эволюция естественно направлена всегда к более вероятным состояниям. Иначе говоря, вероятность последовательных состояний системы растёт вместе с энтропией этих состояний. Ситуацию можно выразить математически, полагая $S = f(W)$, где W — вероятность, а f — некоторая возрастающая функция. Вид этой функции может быть без труда установлен исходя из того факта, что энтропия системы равна сумме энтропий составляющих систему частей, а вероятность некоторого состояния системы равна произведению вероятностей состояний составляющих систему частей (если они независимы — Ю. В.). Если, например, число компонент системы равно двум, то, с одной стороны, $S = S_1 + S_2$, а с другой — $W = W_1 W_2$, где



Рис. 1. Верхний ряд: Р. Клаузиус (1822–1888), Л. Больцман (1844–1906), К. Шеннон (1916–2001), Р. Хартли (1888–1970); нижний ряд: А. Н. Колмогоров (1903–1987), Дж. фон Нейман (1903–1957), Р. Фишер (1890–1962), Н. Винер (1894–1964)

Fig. 1. Upper row: R. Clausius (1822–1888), L. Boltzmann (1844–1906), K. Shannon (1916–2001), R. Hartley (1888–1970); lower row: A. N. Kolmogorov (1903–1987), J. von Neumann (1903–1957), R. Fischer (1890–1962), N. Wiener (1894–1964)



индексы 1 и 2 соответствуют двум компонентам системы. Отсюда следует:

$$f(W_1 W_2) = f(W_1) + f(W_2).$$

Чтобы решить это функциональное уравнение, достаточно продифференцировать его последовательно по W_1 и W_2 . Первое дифференцирование ведёт к уравнению:

$$W_2 f'(W_1 W_2) = f'(W_1),$$

а второе — к уравнению:

$$f'(W_1 W_2) + W_1 W_2 f''(W_1 W_2) = 0,$$

или

$$f'(W) + W f''(W) = 0.$$

Общее решение этого дифференциального уравнения имеет вид:

$$f(W) = a \ln W + C,$$

где a и C — постоянные интегрирования. Отвлекаясь от аддитивной постоянной C и учитывая соотношение $f(W) = S$, получаем формулу Больцмана $S = a \ln W$. Таким образом, энтропия системы в некотором состоянии пропорциональна логарифму вероятности этого состояния» [6, с. 154–155].

Иначе подходит к выводу формулы К. Шеннон. «Предположим, что имеется некоторое множество возможных событий, вероятности осуществления которых суть $p_1, p_2 \dots p_n$. Эти вероятности известны, но это всё, что нам известно относительно того, какое событие произойдёт. Можно ли найти меру того, насколько велик „выбор“ из такого набора событий или сколь неопределён для нас его исход?»

Если имеется такая мера, скажем $H(p_1, p_2 \dots p_n)$, то разумно потребовать, чтобы она обладала следующими свойствами: 1. H должна быть непрерывной относительно p_i . 2. Если все p_i равны, $p_i = 1/n$, то H должна быть монотонно возрастающей функцией от n . В случае равновероятных событий имеется больше возможностей выбора или неопределённости, чем в случае, когда имеются разноразличные события. 3. Если бы выбор распался на два последовательных выбора, то первоначальная H должна была бы быть взвешенной суммой индивидуальных значений H . <...> В приложении 2 (7, с. 323–324 — Ю. В.) устанавливается следующее.

Теорема 2. Существует единственная функция H , удовлетворяющая трём перечисленным выше свойствам. При этом H имеет вид:

$$H = -K \sum_{i=1}^n p_i \log p_i,$$

где K — некоторая положительная константа» [7, с. 259–260].

О подходе Э. Альфена читаем у А. А. Юшкевича: «Отправным пунктом автора является следующая задача статистики. По нескольким независимым наблю-

дениям случайного опыта с n возможными исходами нужно проверить гипотезу о том, что распределение вероятностей этих исходов с точностью до их нумерации совпадает с данным распределением $\{p_1 \dots p_n\}$. При решении этой задачи имеет смысл пользоваться такими характеристиками распределения, которые инвариантны относительно всех перестановок чисел $p_1 \dots p_n$. Эти характеристики Э. Альфен назвал внутренними (intrinsèque). Сперва вводятся внутренние моменты:

$$\psi(k) = p_1^{k+1} + \dots + p_n^{k+1} = M p^k \quad (1)$$

математические ожидания целых степеней случайной вероятности p наблюдаемого исхода. Это аналоги обычных моментов

$$m_k = x_1^k p_1 + \dots + x_n^k p_n = M x^k$$

случайной величины x , принимающей значения $x_1 \dots x_n$ с вероятностями $p_1 \dots p_n$. Выражение (1) сохраняет смысл при замене натурального числа k любым действительным t . Получающаяся аналитическая функция

$$\psi(t) = M p^t \quad (2)$$

рассматривается как внутренний аналог обычной характеристической функции

$$\phi(t) = M e^{itx}. \quad (3)$$

Внутренняя характеристическая функция <...> определяет числа $p_1 \dots p_n$ с точностью до перестановки. <...>

Аналитическую функцию естественно разложить в ряд Маклорена, т. е. выразить через значения её производных любого порядка в нуле. В случае обычной характеристической функции (3) эти производные возвращают нас к обычным моментам:

$$\phi^{(k)}(0) = i^k M x^k.$$

В случае внутренней характеристической функции (2) получаем внутренние логарифмические моменты:

$$\Gamma_k = \psi^{(k)}(0) = p_1 \ln^k p_1 + \dots + p_n \ln^k p_n = M \ln^k p.$$

Нулевой момент Γ_0 всегда равен 1. Первым нетривиальным моментом является $\Gamma_1 = M \ln p$. Поскольку $p \leq 1$, то $\Gamma_1 \leq 0$, и вместо Γ_1 предлагается в качестве первой, главной внутренней характеристики распределения рассматривать положительную величину:

$$H = -\Gamma_1 = -p_1 \ln p_1 - \dots - p_n \ln p_n = -M \ln p. \quad (4)$$

Эту характеристику распределения $\{p_1 \dots p_n\}$ Э. Альфен называет его неопределённостью. Та же самая величина H под названием энтропии вводится и К. Шенноном в качестве меры неопределённости распределения $\{p_1 \dots p_n\}$. <...>

Э. Альфен устанавливает следующие свойства неопределённости H , оправдывающие её название. 1. $H \geq 0$, причём $H = 0$ тогда и только тогда, когда одна из веро-



ятностей p_i равна 1, а остальные — 0 (так что исход испытания можно точно предугадать). 2. При фиксированном числе исходов n неопределённость H максимальна, когда все исходы равновероятны; для распределений с равновероятными исходами H возрастает с ростом n . <...> Первые два свойства сопровождают определение энтропии и у К. Шеннона. Второе свойство входит в состав аксиоматического определения меры неопределённости, из которого К. Шеннон получает формулу (4)» [8].

Э. Альфен выводит и третье свойство, которого у К. Шеннона нет. Оно аналогично неравенству П. Л. Чебышёва, характеризующему вероятности отклонений случайной величины от математического ожидания. Это подчёркивает самостоятельность работы Э. Альфена. Три независимых подхода к выводу формулы энтропии приведены выше столь подробно для того, чтобы минералог или биолог прочел их в одном месте и принял ответственное решение, какую же аксиоматику он приемлет.

Свойства статистической энтропии

Пользователь статистической энтропии $H = -\sum p_i \log p_i$, где $i = 1, \dots, n$, а основание логарифма определяет единицу измерения H , обычно не углубляется в аксиоматику, ограничиваясь её основными свойствами. Ради полноты изложения они рассмотрены далее. Но в первую очередь заметим, что энтропия H как функция нескольких аргументов с очевидным ограничением $p_1 + \dots + p_n = 1$ является их свёрткой. Важно понимать, можно ли «развернуть» ее обратно.

Если все вероятности $0 < p_i < 1$, то все слагаемые в \sum положительны и $H(p_1 \dots p_n) > 0$. Пусть одна из вероятностей $p_i = 0$. Исследуем $\lim [p_i \log_a p_i] = \lim [\log_a p_i / (1/p_i)]$ при $p_i \rightarrow 0$ по правилу Лопиталя. Перейдем к пределу отношения производных: $\lim p_i / \ln a = 0$. Следовательно, исходный предел существует и тоже равен 0. Если одна из вероятностей $p_i = 1$, а остальные 0, то $1 \times \log 1 = 0$, прочие слагаемые равны 0 по доказанному выше. Таким образом, здесь достигается $H_{min} = 0$. В этом случае свёртка H разворачивается в исходное распределение вероятностей, но лишь с точностью до их перестановок.

Чтобы найти H_{max} , применим метод Лагранжа, дифференцируя по всем аргументам функцию $H^*(p_1 \dots p_n) = H(p_1 \dots p_n) + \mu(\sum p_i - 1)$. Получим систему уравнений:

$$\partial H^* / \partial p_i = -\log_a p_i - 1/\ln a + \mu = 0, \quad i = 1 \dots n,$$

откуда найдем критические значения аргументов: $p_i = a^\mu / e$ и далее $p_i = 1/n$. С помощью критерия Сильвестра убедимся, что это точка максимума: $H(p_1 \dots p_n)_{max} = \log_a n$. Лишь в этом случае свёртка H однозначно разворачивается в исходное распределение равновеликих вероятностей.

График функции H для двух (арки с $H_{max} = \lg 2$) и трёх (поверхность с $H_{max} = \lg 3$) вероятностей показан над барицентрической диаграммой $p_1 + p_2 + p_3 = 1$ на рис. 2. Видно, что небольшие изменения вероятностей p_i в углах диаграммы вызывают быстрые изменения H (ножки купола крутые). Те же изменения p_i в центре диаграммы мало изменяют H (здесь поверхность пологая). Энтропия H как шкала деформирова-

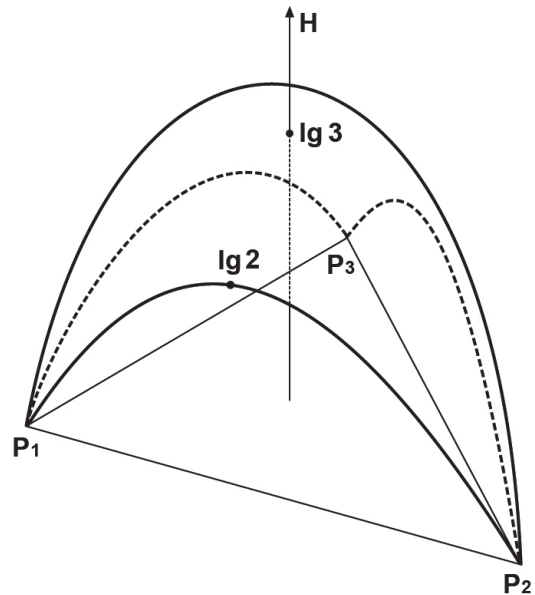


Рис. 2. График энтропии H для двух и трёх вероятностей (в нитах, т. к. использованы десятичные логарифмы)

Fig. 2. The entropy H graph for two and three probabilities (in nites, since decimal logarithms are used)

на в разных областях поля вероятностей весьма различным.

Разные энтропии – разные свойства

Выше показано, что термодинамическая (по Клаузиусу), информационная (по Шеннону) и статистическая (по Альфену) энтропии определены независимо в разных дисциплинах и не копируют друг друга в аксиомах. Тем не менее бытует мнение, что они суть одно и то же. Нам представляется, что между ними есть смысловые зазоры и они согласованы лишь в первом приближении. То, что нюансы понимания и употребления энтропии в каждом случае важны, покажем на фундаментальном свойстве аддитивности.

Для термодинамической энтропии S она следует из определения: $dS = dQ / T$. При фиксированной температуре T приращение теплоты для двух частей системы аддитивно: $dQ = dQ_1 + dQ_2$, что влечет $dS = dS_1 + dS_2$.

Рассмотрим шенноновскую энтропию совместной случайной величины (X, Y) , где X принимает значения $x_1 \dots x_n$ с вероятностями $p_1 \dots p_n$, а Y — значения $y_1 \dots y_m$ с вероятностями $q_1 \dots q_m$. Величина (X, Y) распределена с вероятностями $r_{i,j} = \Pr(X=x_i, Y=y_j)$. Для энтропий $H(X, Y)$, $H(X)$ и $H(Y)$ имеет место неравенство $H(X, Y) \leq H(X) + H(Y)$ [5, с. 41–43] — это определение полуаддитивности для $H(X, Y)$. Оно сводится к равенству и аддитивности для $H(X, Y)$, когда случайные величины X и Y независимы (Приложение 1).

Наконец, рассмотрим статистические энтропии для двух разных структурных позиций в двух кубических ячейках (A и B) до и после объединения (рис. 3). Исходного разнообразия позиций в них нет, поэтому $H(A) = H(B) = 0$. После слияния ячеек разнообразие появилось, при этом на каждую из двух позиций в ячейке приходится по 1 атому, поэтому $H(A+B) = \log 2 > H(A) + H(B)$. (Основание логарифма здесь неважно, легко создать и другие примеры, разложив любую ячей-

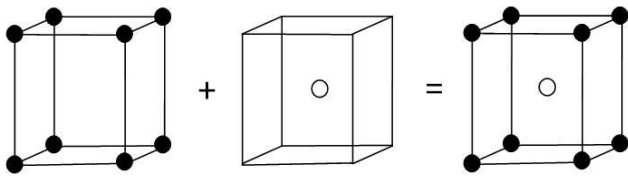


Рис. 3. «Антиполуаддитивность» статистической энтропии при объединении ячеек

Fig. 3. «Antisemi-additivity» of statistical entropy when combining cells

ку с различными позициями в композицию ячеек с эквивалентными позициями.) В предложенной трактовке объединения ячеек полученная энтропия «антиполуаддитивна», ибо меняет знак полуаддитивности на противоположный. Парадоксальность результата связана со специфичным способом приведения числа типов позиций (именно типов, а не их локаций) к элементарной ячейке. Но все эти нюансы применения важно иметь в виду, когда мы говорим об энтропии как междисциплинарной категории.

Энтропия и симметрия полиэдра

Одна и та же система может быть охарактеризована с разных сторон разными же статистическими распределениями, далее свёрнутыми в статистические энтропии. Применительно к природным системам целесообразно разделить дескрипторов на те, что описывают их элементный состав, и те, что описывают внутрисистемные отношения. В системе из n элементов число различных k-арных (k = 2...n) отношений равно Cn^2 + ... + Cn^n = 2^n - Cn^1 - Cn^0 = 2^n - n - 1 и бы-

стро растёт с n. И если характеризовать статистики отношений энтропиями, то их следует связать между собой, иначе описание выглядит эклектичным.

Покажем пример такого подхода. Применим статистическую энтропию для описания выпуклых 4-...9-акров (т. е. 4-...9-вершинных полиэдров) с точки зрения распределения вершин по симметричным позициям (табл. 1). Дает ли такой подход преимущества по сравнению с кристаллографическим описанием? Из свойств статистической энтропии следует, что H_max достигается для n-акров, у которых все вершины различны, т. е. для комбинаторно асимметричных n-акров, n ≥ 7. В то же время H_min достигается для n-акров, у которых все вершины находятся в равной позиции. Это правильные (платоновы) и полуправильные (архимедовы) полиэдры, включая бесконечные серии призм и антипризм. У них чётное число вершин n ≥ 4, а именно: 4, 6, 8, 12, 20 — у платоновых тел; 12 (2 раза), 24 (4 раза), 30, 48, 60 (4 раза), 120 — у архимедовых тел; любое чётное n ≥ 6 для призм и антипризм (куб и октаэдр топологически эквивалентны тетрагональной призме и тригональной антипризме соответственно). Вопрос состоит в том, как H зависит от п. г. а. и т. г. с. n-акров с ростом n.

Рёберные графы выпуклых 4-...9-акров (всего 2907) даны в каталогах [1, 2]. Для каждого автором найдены числа ni вершин в различных позициях, рассчитаны вероятности (частоты) pi = ni / n и энтропия H, которую удобно понимать как топологическую (комбинаторную, конфигурационную) энтропию полиэдра. Установлена общая тенденция: чем выше п. г. а., тем ниже H (рис. 4). При этом есть много исключений: оба 5-акра противоречат тренду; некоторые n-акры с одним п. г. а. и даже т. г. с. имеют различную H, тогда как

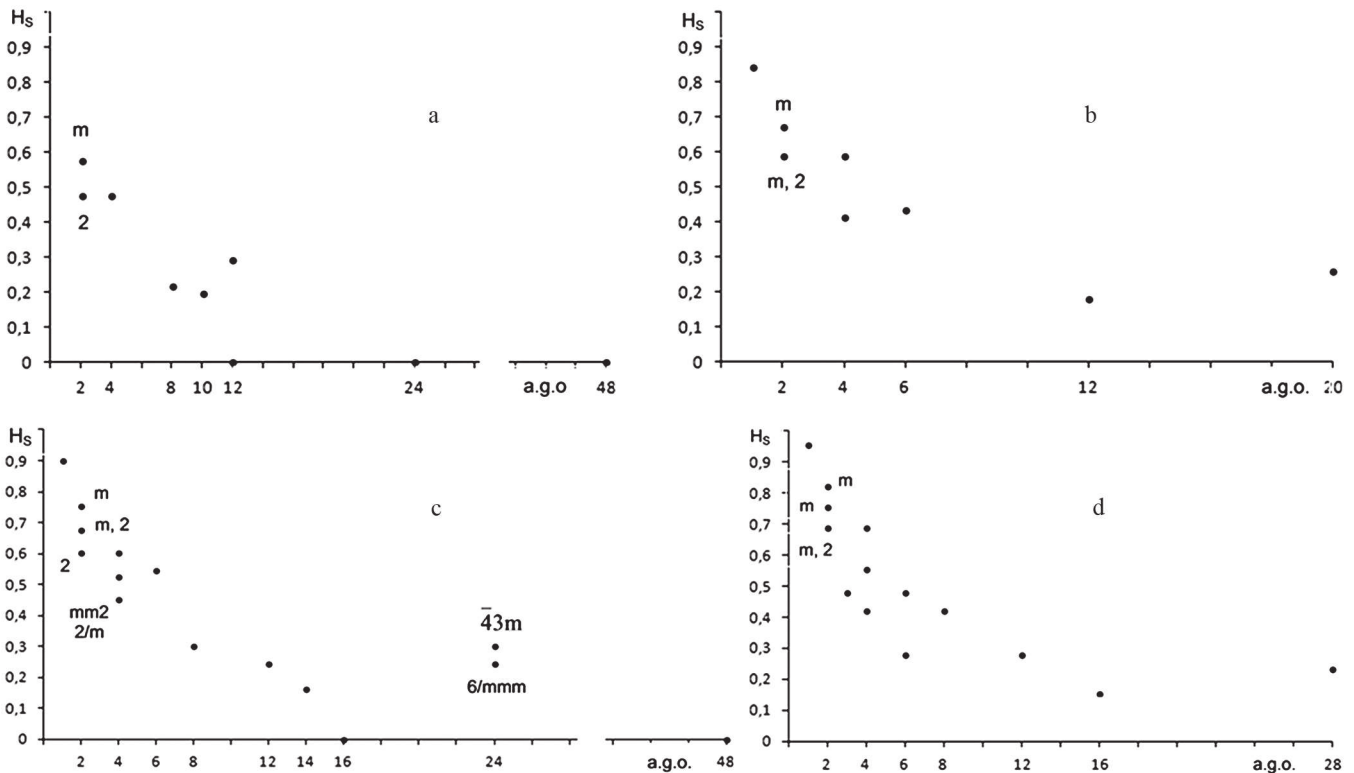


Рис. 4. Энтропия H выпуклых 4- ... 6-акров (а, 10), 7-акров (b, 34), 8-акров (с, 257) и 9-акров (d, 2606) vs. п. г. а. Около точек указаны т. г. с

Fig. 4. Entropy H of convex 4- ... 6-acrons (a, 10), 7-acrons (b, 34), 8-acrons (c, 257) and 9-acrons (d, 2606) vs. a. g. o. The s. p. g. are indicated near the points



некоторые n -акры с той же H имеют различные т. г. с. и даже п. г. а.; более того, некоторые n -акры с большим п. г. а. имеют и большую H .

Ответ на вопрос, поставленный в начале раздела, сформулируем так. В дополнение к традиционному и более точному кристаллографическому описанию энтропия дает общий тренд: чем выше п. г. а. полиэдра, тем ниже энтропия H распределения вершин по симметричным позициям. Значения H существенно разбросаны относительно тренда, причем не только для малых п. г. а.

Энтропия и валентности вершин

Энтропия H характеризует сложность системы, в том числе n -акра. В кристаллографии она фиксируется через т. г. с. Комбинаторно-асимметричные n -акры максимально сложны, тогда как симметричные n -акры с $H = 0$ наиболее просты. Но есть n -акры с той же т. г. с. и рёбрами, по-разному сходящимися в вершинах. Они обладают разной сложностью, не фиксируемой H . Чтобы

различить их, введем в рассмотрение энтропию H_v , учитывающую валентности вершин. Есть 7 комбинаторно-асимметричных 7-акров, не различимых по $H_{max} = \lg 7$ (табл. 1). Но почти все они уникальны по валентностям вершин: 511, 43, 412, 331 (два 7-акра), 3211, 232. (Здесь и далее числа v_i 3- ... n -валентных вершин даны в виде лексикографически упорядоченных символов.) Энтропия H_v различна для 6 классов:

$$H_v = - \sum_i p_i \log p_i, \quad i = 1, \dots, n; \quad p_i = v_i / n.$$

Комбинаторно-асимметричные 8-акры (всего 140) делятся на 31 класс: 62 (три 8-акра), 6101 (2), 521 (14), 5111 (6), 503 (3), 44 (6), 4301 (7), 422 (16), 42101 (2), 4202 (2), 4121 (8), 404, 4022, 341 (16), 3311 (15), 33011 (2), 323 (8), 32201, 3212 (3), 3131 (5), 31211, 2501, 242 (6), 24101, 2402, 2321 (4), 23111, 224, 161, 1511, 143. (Числа 3- ... 7-валентных вершин даны в виде лексикографически упорядоченных символов.) Из них 12 классов состоят из уникальных 8-акров. Другие классы содержат по несколько 8-акров с той же H_v , т. к. 0 и перестановки чи-

Таблица 1. Распределение 4-...9-акров по точечным группам симметрии (т. г. с.) и порядкам групп автоморфизмов (п. г. а.)

Table 1. Distribution of the 4-...9-acrons by symmetry point groups (s. p. g.) and automorphism group orders (a. g. o.)

п. г. а. a. g. o.	т. г. с. s. p. g.	V		4				5				6				7					8						9								
		F	4	5	6	5	6	7	8	6	7	8	9	10	6	7	8	9	10	11	12	7	8	9	10	11	12	13	14						
1	1														2	3	2				3	22	48	44	21	2	2	48	237	533	662	449	164	16	
2	2						1			1	2		1		2	5	5	8	1	1						5	8	22	10	25	3	7			
	m						1		1	2	4	4			4	11	17	19	12	4	4	17	48	71	87	74	46	18							
3	3																												1						
4	mm2						1	1	1		2	2	1	1	2			1	2	4	3	2	1			7	5	10	4	5					
	2/m																		1																
6	3m									2			2				2					2				2			2				1		
8	4mm		1																								2				2				
	mmm																1																		
	$\bar{4}2m$																2		1	1															
10	5m						1																												
12	$\bar{6}m2$			1	1												1					1				1			1					2	
	$\bar{3}m$																				1														
	6mm									1																									
14	7m															1																			
16	$\bar{8}2m$																		1																
	8mm																									1									
20	$\bar{1}0m2$												1																						
24	6/mmm																					1													
	$\bar{4}3m$	1																				1													
28	$\bar{1}4m2$																																		1
48	$m\bar{3}m$							1						1																					
Σ		1	1	1	1	2	2	2	2	8	11	8	5	2	11	42	74	76	38	14	8	74	296	633	768	558	219	50							
		1	2		7			34						257													2606								

Примечание. V – число вершин, F – число граней.
 Note: V – the number of vertices, F – the number of facets.

сел v_i в символах не меняют энтропию: 6101 и 161; 521 и 2501; 5111 и 1511; 44 и 404; 4301, 341 и 143; 422, 4202, 4022, 242, 2402 и 224; 42101, 4121 и 24101; 3311, 33011 и 3131; 32201, 3212 и 2321; 31211 и 23111. Таким образом, комбинаторно-асимметричные 8-акры делятся на 12 классов по H_v (Обсуждение 9-акров опущено ради краткости.)

Неожиданным свойством H_v является то, что она достигает минимума 0, но никогда – максимума $\lg n$. Иначе говоря, есть n -акры со всеми вершинами в одинаковых позициях (платоновы и архимедовы тела с сериями призм и антипризм), но нет n -акров со всеми вершинами в разных позициях. Последнее следует из несложной теоремы: любой выпуклый n -акр имеет не менее 4, или 3 и 2, или 3 пар вершин той же валентности (Приложение 2. Эту теорему полезно рассмотреть, т. к. она неявно присутствует при рассмотрении простых форм кубической сингонии в университетском курсе кристаллографии.)

Соотношение энтропий H и H_v

Соотнесем энтропии H и H_v . Связь между ними ожидаема, т. к. положения вершин полиэдра относительно элементов симметрии и их валентности – две стороны структуры его реберного графа. Как показано выше, у комбинаторно-асимметричных полиэдров энтропия H максимальна, что невозможно для энтропии H_v . Значения H_v для выпуклых 4-...9-акров рассчитаны автором (рис. 5). Поля a, b, c и d занимают на графиках более низкое положение, чем на рис. 4.

Оказывается, это верно не только для комбинаторно-асимметричных полиэдров или в целом для полей фигуративных точек, но для каждого полиэдра. Имеет место теорема: $H \geq H_v$ для любого выпуклого n -акра (Приложение 3).

Выводы

Формально энтропия H есть свёртка распределения вероятностей. Как правило, она обратно не «разворачивается». Энтропия H вряд ли удобна в качестве шкалы разнообразия, т. к. в разной степени деформирована в разных частях поля вероятностей. Малые изменения вероятностей p_i в его углах приводят к быстрым изменениям H , те же изменения p_i в центре поля вероятностей мало влияют на H .

В примере с выпуклыми n -акрами энтропия H связана с п. г. а. и т. г. с. лишь в первом приближении, фиксируя n -акрон на шкале от $H_{min} = 0$ до $H_{max} = \lg n$. Имеет место общий тренд: чем больше п. г. а., тем меньше H , но с существенной флуктуацией H . $H_{min} = 0$ достигается для правильных и полуправильных n -акров (все случаи перечислены), для чётных $n \geq 4$, а также бесконечных серий призм и антипризм. $H_{max} = \lg n$ достигается для комбинаторно-асимметричных n -акров, $n \geq 7$.

Энтропия H характеризует не всю сложность системы, т. к. последняя должна определяться не только и не столько через ее элементный состав, сколько через её внутрисистемные отношения. Применительно к выпуклым n -акрам характеристика сложности должна различать n -акры с одной т. г. с., но различным чис-

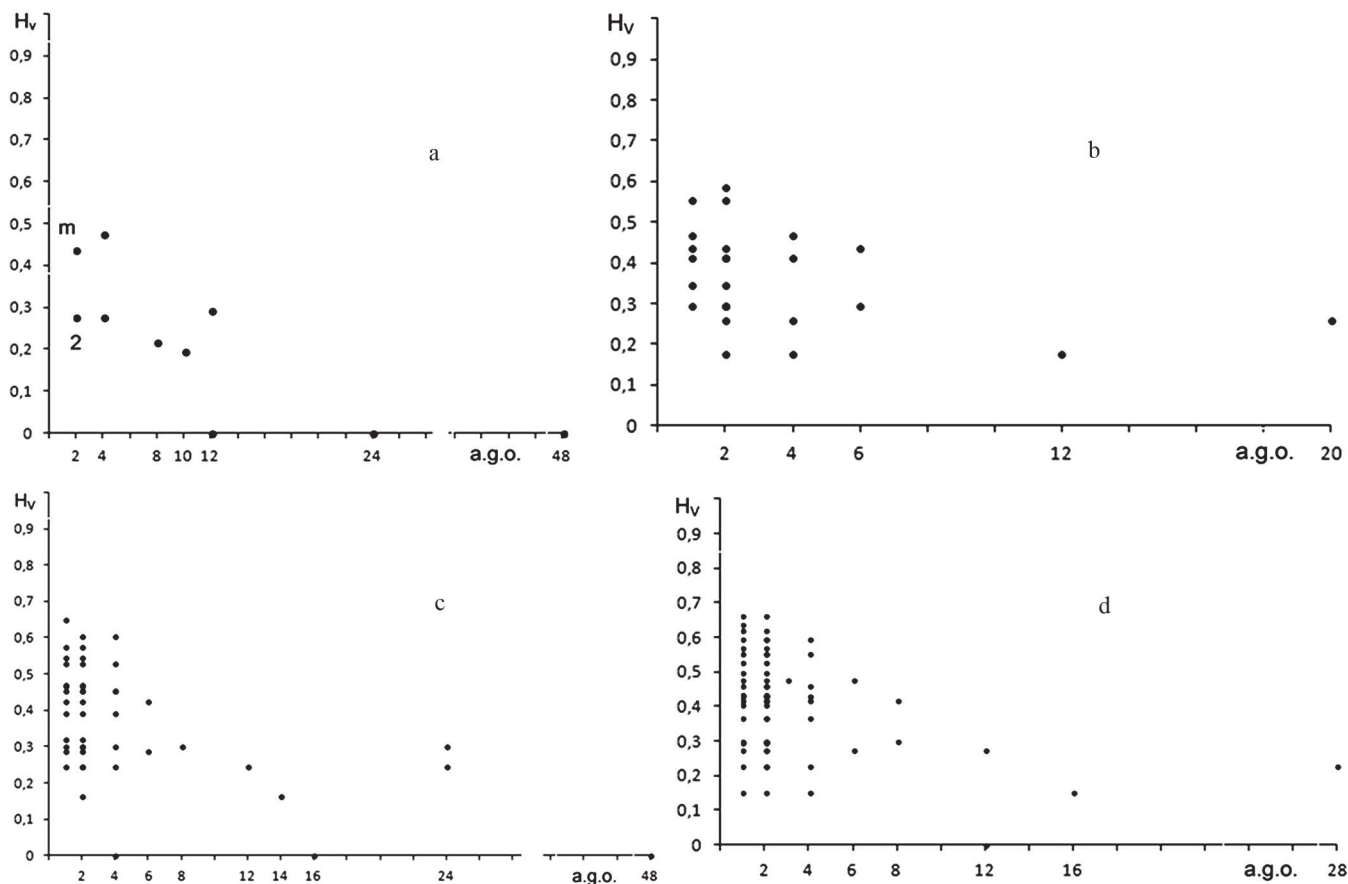


Рис. 5. Энтропия H_v выпуклых 4- ... 6-акров (a, 10), 7-акров (b, 34), 8-акров (c, 257) и 9-акров (d, 2606) vs. п. г. а.

Fig. 5. Entropy H_v of convex 4- to 6-acra (a, 10 in total), 7-acra (b, 34), 8-acra (c, 257), and 9-acra (d, 2606) vs. a. g. o.



лом рёбер, в первую очередь довлеющее многообразие комбинаторно-асимметричных n-акров, неразличимых по энтропии $H = H_{max}$.

Для этого предложена энтропия H_v , учитывающая валентности вершин. Она достигает минимума $H_{min} = 0$, но никогда $H_{max} = \lg n$, т. к. невозможен выпуклый n-акр со всеми вершинами разной валентности. При этом для любого полиэдра имеет место $H \geq H_v$. Связь не очевидна, но вполне закономерна, ведь обе энтропии характеризуют распределение вершин одного полиэдра в разных аспектах — по симметричным позициям и валентностям. Возможно, дальнейшие исследования установят между ними функциональную связь.

Аддитивность термодинамической энтропии, полуаддитивность информационной энтропии с коррелированными сигналами и «антиполуаддитивность» статистической энтропии в предложенном выше примере показывают, сколь важно всякий раз глубоко понимать суть изучаемого объекта. Следует проводить резкую границу между термодинамической энтропией как функцией состояния закрытой системы, указывающей путь ее эволюции/деградации, и статистической энтропией как сверткой вероятностного распределения параметра, ничего более не выражающей. Нет обязательного перехода из одной в другую. Связь термодинамической и информационной энтропии сложнее. Принцип Р. Ландауэра устанавливает связь между ними для предельно малого действующего устройства — потеря бита информации сопровождается выделением фиксированного эквивалента тепла.

В ряде статей [11 и др.] автором обосновано и подтверждено наблюдениями, что в природе образуются лишь простые (с 3-валентными вершинами) кристаллические полиэдры. Вершины с более высокими валентностями растягиваются в ребра, реагируя на аннотропию среды: диффузионные потоки, термические и гравитационные градиенты. Физическое обоснование этому дано в монографии [4] из фундаментальных представлений о росте кристаллов. Там же обосновано, что плоскогранность и выпуклость есть модельное приближение к истинной форме природного кристалла. Соглашаясь с этим, укажем лишь, что использованный выше подход рассматривает полиэдры в комбинаторном приближении, охватывая тем самым и реальные неплюскогранные формы. Все теоремы и соотношения остаются в силе.

Автор благодарит рецензентов за квалифицированные рекомендации, послужившие более точному и доступному изложению материала, а также студентов геолого-разведочного факультета Санкт-Петербургского горного университета, вполне усвоивших основные идеи статьи.

Приложение 1

Теорема: Пусть (X, Y) — совместная случайная величина, где X принимает значения $x_1 \dots x_n$ с вероятностями $p_1 \dots p_n$; а Y — значения $y_1 \dots y_m$ с вероятностями $q_1 \dots q_m$. Величина (X, Y) распределена с вероятностями $r_{ij} = \Pr(X=x_i, Y=y_j)$. Тогда имеет место неравенство $H(X, Y) \leq H(X) + H(Y)$.

Доказательство: По определению,

$$H(X, Y) = \sum_i \sum_j r_{ij} \ln(1/r_{ij}),$$

$$H(X) = \sum_i p_i \ln(1/p_i) = \sum_i (\sum_j r_{ij}) \ln(1/p_i),$$

$$H(Y) = \sum_j q_j \ln(1/q_j) = \sum_j (\sum_i r_{ij}) \ln(1/q_j).$$

Рассмотрим разность:

$$H(X, Y) - H(X) - H(Y) = \sum_i \sum_j r_{ij} \ln(p_i q_j / r_{ij}) \leq \dots$$

Используем лемму: для любого $x > 0$ выполнено $\ln x \leq x - 1$ — и продолжим цепочку неравенств:

$$\begin{aligned} \dots &\leq \sum_i \sum_j r_{ij} (p_i q_j / r_{ij} - 1) = \sum_i \sum_j (p_i q_j - r_{ij}) = \\ &= \sum_i p_i \times \sum_j q_j - \sum_i \sum_j r_{ij} = 1 \times 1 - 1 = 0, \end{aligned}$$

откуда следует искомое.

Приложение 2

Теорема: любой выпуклый n-акр имеет не менее 4, или 3 и 2, или 3 пар вершин той же валентности.

Доказательство. Допустим, что есть выпуклый полиэдр с различными (т. е. оконтуренными разным числом рёбер) гранями. Построим его проекцию на грань с наибольшим числом рёбер (k-lateral facet, рис. 6). После того как (k-1)-, (k-2)- ... 4- и 3-угольные грани в произвольном порядке присоединены к базовой k-угольной, свободными остаются 3 ребра. К ним будут присоединены 3 одинаковые, или 2 и 1, или 3 разные грани. Т. к. грани всех видов (3- ... k-угольные) уже использованы, на полиэдре окажутся 4, или 3 и 2, или 3 пары одинаковых граней. Дуальным переходом получаем искомое. Полиэдры, для которых достигается точная оценка, показаны на рис. 7.

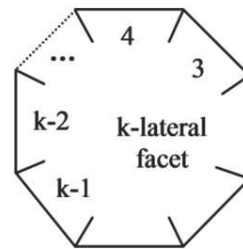


Рис. 6. Проекция выпуклого полиэдра на k-угольную грань (схема)

Fig. 6. Projection of a convex polyhedron on a k-angle facet (scheme)

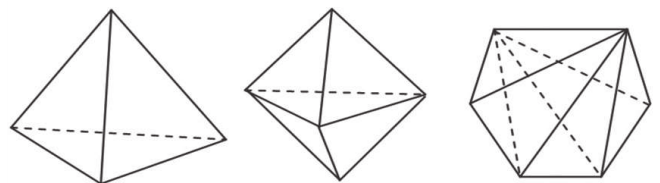


Рис. 7. «Минимальные» полиэдры с 4, или 3 и 2, или 3 парами вершин той же валентности

Fig. 7. «Minimal» polyhedra with 4, or 3 and 2, or 3 pairs of vertices of the same valence



Приложение 3

Теорема: $H \geq H_V$ для любого выпуклого n-акра.

Доказательство. Утверждение проверено для всех выпуклых 4- ... 9-акров (табл. 2). $H > H_V$ для n-акров с низкой симметрией, $H = H_V$ для n-акров с высокой симметрией, область перехода — n-акры с п. г. а. от 2 до 12. Рассмотрим n-акр с вершинами различных симметричных позиций. Эквивалентные по симметрии вершины имеют те же валентности. Ключевой вопрос: различны ли валентности у неэквивалентных по симметрии вершин? $H = H_V$ — если да, $H > H_V$ — если нет. В последнем случае уменьшение разнообразия валентностей по сравнению с разнообразием их симметричных позиций приводит к уменьшению H_V по сравнению с H в соответствии с общими свойствами статистической энтропии. Рассмотрим последовательности чисел вершин с различными валентностями для выпуклых 5-...9-акров (H_V в скобках), упорядоченные согласно алгоритму: ... p...q... (H_1) → ... p-1 ... q+1 ... (H_2), где $1 \leq p \leq q$.

5-акры. 23 (0.292) → 14 (0.217). Здесь 23 — символ тригональной дипирамиды: 2 вершины 3-валентные, 3 вершины 4-валентные, 14 — символ тетрагональной пирамиды: 1 вершина 4-валентная, 4 вершины 3-валентные; других 5-акров нет.

6-акры. Здесь и далее 0 и перестановки индексов опущены, т. к. они не меняют H_V . 222 (0.477) → 123 (0.439) → 24 (0.276) → 15 (0.196) → 6 (0).

Таблица 2. $H_S \geq H_V$ для любого выпуклого n-акра.

Table 2. $H_S \geq H_V$ for any convex n-acron.

Table with 26 columns and multiple rows. Columns are labeled 'п. г. а.', 'т. г. с.', 'V', and then 4-14. Rows contain numerical sequences and symbols like '>', '<', '=', 'mm', 'm', '2/m', '3m', '4mm', 'mmm', '42m', '5m', '6m2', '3m', '6mm', '7m', '82m', '8mm', '10m2', '6/mmm', '43m', '14m2', 'm3m'.

7-акры. Главный тренд: 1222 (0.587) → 1123 (0.555) → 223 (0.469) → 133 (0.436) → 124 (0.415) → 34 (0.297) → 25 (0.260) → 16 (0.178); ветвь: 124 (0.415) → 115 (0.346). (Обсуждение 8- и 9-акров опущено ради краткости.) Выше использован алгоритм, позволяющий включить в главный тренд наибольшее число полиэдров. Он всегда даёт $H_1 > H_2$. Кропотливый анализ подсказал идею доказательства теоремы. Для двух последовательностей чисел вершин с различными валентностями для любых $1 \leq p \leq q$ и n нужно доказать неравенство:

-(p/n) ln (p/n) - (q/n) ln (q/n) > - [(p-1)/n] ln [(p-1)/n] - [(q+1)/n] ln [(q+1)/n].

Если $p \rightarrow 1$, то $[(p-1)/n] \ln [(p-1)/n] \rightarrow 0$ и для $p = 1$ получим очевидное неравенство $(q+1) (1+1/q)^q > 1$. Для $2 \leq p \leq q$ следует доказать:

p^p / (p-1)^{p-1} < (q+1)^{q+1} / q^q = f(q).

Рассмотрим f(q) как непрерывную функцию, найдём логарифмическую производную:

df/dq = ln(1+1/q) × (q+1)^{q+1} / q^q > 0.

Итак, f(q) растёт с аргументом $q = p, p+1, p+2, etc.$ Покажем, что неравенство верно даже для минимального аргумента $q = p$, т. е.:



$$p^p / (p-1)^{p-1} < (p+1)^{p+1} / p^p$$

или $1 < (p+1)^{p+1} (p-1)^{p-1} / p^{2p} = f(p)$.

Рассмотрим $f(p)$ как непрерывную функцию, найдём логарифмическую производную:

$$df/dp = \ln(1-1/p^2) \times (p+1)^{p+1} (p-1)^{p-1} / p^{2p} < 0.$$

Итак, $f(p)$ уменьшается с ростом аргумента: $f(2) = 1.6875$, $f(3) = 1.404\dots$, $f(4) = 1.287\dots$, $f(5) = 1.223\dots$, $f(6) = 1.182\dots$. Но если $p \rightarrow \infty$, то

$$\lim_{p \rightarrow \infty} f(p) = \lim_{p \rightarrow \infty} (p+1)^{p+1} (p-1)^{p-1} / p^{2p} = \lim_{p \rightarrow \infty} (1+1/p)^p (1-1/p)^p [1+2/(p-1)] = e \times e^{-1} \times 1 = 1.$$

Итак, $f(p) \rightarrow 1$ сверху, т. е. $f(p) > 1$ для любого p , т. е. $H_1 > H_2$ для любых $1 \leq p \leq q$ и n .

Литература

1. Войтеховский Ю. Л. Алгоритм Е. С. Фёдорова генерирования комбинаторного многообразия выпуклых полиэдров: последние результаты и приложения // Журнал структ. химии. 2014. Т. 55. Прил. 1. С. 111–125.
2. Войтеховский Ю. Л., Степенищников Д. Г. Комбинаторная кристалломорфология. Кн. 4. Выпуклые полиэдры. Т. 1. 4-...12-эдры. Апатиты: КНЦ РАН, 2008. 833 с.
3. Мэгарран Э. Экологическое разнообразие и его измерение. М.: Мир, 1992. 184 с.
4. Ракин В. И. Свободная форма кристаллов. Екатеринбург: УрО РАН, 2021. 328 с.
5. Фурсов В. А. Лекции по теории информации. Самара: СГАУ, 2006. 148 с.
6. Шамбадаль П. Развитие и приложения понятия энтропии. М.: Наука, 1967. 280 с.
7. Шеннон К. Работы по теории информации и кибернетике. М.: Изд. иностранной литературы, 1963. 832 с.
8. Юшкевич А. А. К истории понятий энтропии и информации: об одном предвосхищении идей К. Шеннона // Историко-математические исследования. Вып. 19. М.: Наука, 1974. С. 167–176.
9. Юшкин Н. П. Теория и методы минералогии: избранные проблемы. Л.: Наука, 1977. 291 с.

10. Halphen E. L'analyse intrinsèque des distributions de probabilité // Publ. Inst. Stat. Univ. Paris. 1957. V. 6. N 2. P. 77–159.

11. Voytekhovskiy Y.L. On the real crystal octahedra // Acta Cryst. 2002. A 58. P. 622–623.

References

1. Voytekhovskiy Yu. L. E. S. Fedorov's algorithm for generating a combinatorial variety of convex polyhedra: recent results and applications. J. Struct. Chem., 2014, 55, App. 1, pp. 111–125.
2. Voytekhovskiy Yu. L., Stepenshchikov D. G. *Kombinatornaya kristallomorfologiya* (Combinatorial crystal morphology). Book 4. *Vypuklye poliedry* (Convex polyhedra). V. 1. 4- to 12-hedra. Apatity: KSC RAS, 2008, 833 pp.
3. Magurran E. Ecological diversity and its measurement. London: Chapman & Hall, 1988, 180 pp.
4. Rakin V. I. *Svobodnaya forma kristallov* (Free shape of crystals). Ekaterinburg: The Ural Division of RAS, 2021, 328 pp.
5. Fursov V. A. *Lekcii po teorii informacii* (Lectures on information theory). Samara: SGAU, 2006, 148 pp.
6. Shambadal P. *Razvitiye i prilozheniya ponyatiya entropii* (Development and applications of the concept of entropy). Moscow: Nauka, 1967, 280 pp.
7. Shannon C. *Raboty po teorii informacii i kibernetike* (Works on information theory and cybernetics). Moscow: Foreign literature, 1963, 832 pp.
8. Yushkevich A. A. *K istorii ponyatij entropii i informacii: ob odnom predvoskhischenii idey K. Shennona* (On the history of the concepts of entropy and information: on one anticipation of C. Shannon's ideas). *Istoriko-matematicheskiye issledovaniya* (Historical and mathematical researches). V. 19, Moscow: Nauka, 1974, pp. 167–176.
9. Yushkin N. P. *Teoriya i metody mineralogii: izbrannyye problemy* (Theory and methods of mineralogy: selected problems). Leningrad: Nauka, 1977, 291 pp.
10. Halphen E. L'analyse intrinsèque des distributions de probabilité. Inst. Stat. Univ. Paris, 1957, 6, 2, pp. 77–159.
11. Voytekhovskiy Y.L. On the real crystal octahedral. Acta Cryst., 2002, A58, pp. 622–623.

Поступила в редакцию / Received 02.12.2021



Photocatalytic nanoreactor based on low-dimensional titanium oxide structures

A. V. Ponaryadov¹, O. B. Kotova¹, Shiyong Sun²

¹Institute of Geology, Komi SC UB RAS, Russia, kotova@geo.komisc.ru

²School of Environment and Resource, Southwest University of Science and Technology, China

Synthesized titanium oxide nanotubes from titanium raw materials are efficient nanoreactors for photocatalysis in comparison with macroanalogues. The dependence of the geometry of titanium oxide structures on the redistribution of the density of electronic states was studied. The presence of natural iron ligands leads to the appearance of midgap states inside the bandgap of titanium oxide.

Keywords: *nanoreactor, low-dimensional structures, titanium oxide, nanotubes, photocatalytic activity, titanium raw.*

Фотокаталитический нанореактор на основе низкоразмерных структур оксидов титана

А. В. Понарядов¹, О. Б. Котова¹, Шиенг Сан²

¹Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, kotova@geo.komisc.ru

²School of Environment and Resource, Southwest University of Science and Technology, China

Синтезированные нанотрубки оксидов титана из титанового сырья являются эффективными нанореакторами в области фотокатализа в сравнении с макроаналогами. Изучено влияние геометрии структур оксидов титана на перераспределение плотности электронных состояний. Наличие природных лигандов железа приводит к появлению новых разрешенных уровней внутри запрещенной зоны оксидов титана.

Ключевые слова: *нанореактор, низкоразмерные структуры, оксиды титана, нанотрубки, фотокаталитическая активность, титановое сырьё.*

Introduction

Great attention is devoted to the study of photocatalytically active materials [1], which is associated with the urgency of the problem of air and water purifying from harmful substances of organic origin, creating self-cleaning surfaces, as well as the disposal of environmentally hazardous toxic organic substances. Due to the chemical resistance and stability of the titanium dioxide-based materials properties, they are of great practical importance for this field of application. Due to its zone structure titanium dioxide shows photocatalytic properties when exposed to electromagnetic radiation of the UV range, which allows using only about 4 % of the radiation intensity of sunlight. In [2] the doping of titanium dioxide with noble metal nanoparticles was proposed, which led to an increase in the number of electrons and holes generated in the UV/Visible range and correspondingly to an increase in photoactivity. Theoretical calculations showed the change in the density of electronic states for nanostructures of such oxides as MgO, TiO₂, etc. [3, 4].

It was shown [5] that titanium dioxide nanotubes synthesized from natural raw materials were an effective photocatalytic reactor and could be considered as an alterna-

tive to the currently used commercial analogs. The results of the study of photocatalytic activity of synthesized titanium dioxide nanostructures on the example of organic pollutants decomposition reaction in an aquatic environment were presented, the reaction constants were calculated with the Langmuir-Hinshelwood model. This paper shows redistribution of electrons in low-dimensional oxide structures and influence of geometry of the photocatalytic nanoreactor (one-dimensional titanium oxide nanostructures) on its activity.

Experimental

The starting material is mainly a mixture of two high crystallinity phases: rutile and quartz (from the concentrate of titanium ore of the Pizhemsкое deposit, Russia). Weak reflexes of clay minerals, ilmenite, and anatase are present. The chemical composition (wt. %) is represented by TiO₂ – 42.12, SiO₂ – 46.57. Iron, aluminum oxides, etc. are in small amounts.

The titanium dioxide nanotubes were synthesized from natural raw materials by the method developed by the authors [6]. The shape and size of the starting mate-

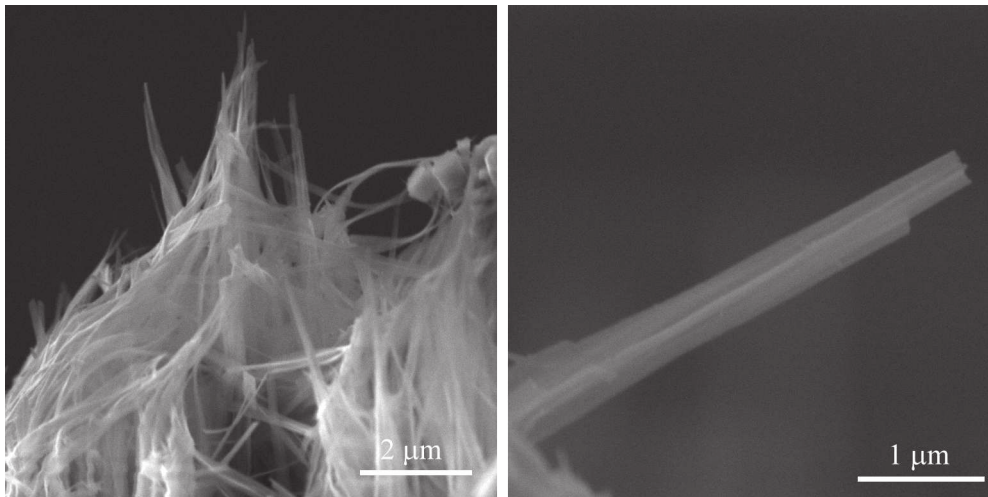


Fig. 1. Titanium dioxide nanotubes

Рис. 1. Нанотрубки диоксида титана

rial and synthesized samples were investigated by scanning electron microscopy (TESCAN Vega 3). The chemical composition was determined by the X-ray fluorescence method (Shimadzu XRF-1800).

Results and discussion

The phase composition of the synthesized sample is represented by quartz and a low-crystallinity phase corresponding to the formed one-dimensional titanium oxide nanostructures identified as sodium-containing hydrated titanate ($H_{2-x}Ti_3O_7$). SEM images (Fig. 1) allow estimating the geometric parameters of the obtained one-dimensional nanostructures: outer diameter is about 50–115 nm, length is 5–6 μm. The chemical composition (wt. %): TiO_2 – 74.68, SiO_2 – 12.64, Fe_2O_3 – 5.44, Al_2O_3 – 4.71, Na_2O – 0.14. Other elements are present in small amounts, which concentration and composition depend on the starting raw material and synthesis conditions.

Structural transformation at the nanoscale – the formation of titanium dioxide nanotubes from natural raw materials – leads to a decrease in the bandgap width: 2.4 eV for titanium dioxide nanotubes in contrast to anatase (3.2 eV). In [2] a similar effect was achieved by dop-

ing with gold (or silver) nanoparticles, which formed additional states in the bandgap, and, as a consequence, there was a shift of the absorption towards the visible radiation and enhancement in the electron-hole pair generation processes.

In the case of structural transformation, the shift of the absorption towards visible radiation and the activation of electron-hole pair formation (i.e., reactivity) and catalytic activity are achieved due to a higher proportion of surface atoms as well. When considering the absorption of various types of radiation by titanium oxide nanostructures, we can assume that the proportion of surface atoms equals 100 %, i. e., assume that absorption occurs throughout the nanoparticle (Fig. 2a). In addition, the wave functions describing the electronic states in one-dimensional nanostructures are limited to one direction, which is dictated by their geometry (nanotubes can be considered one-dimensional objects) [7]. Near the upper boundary of the valence band and the lower boundary of the conduction band, the distribution of density of electronic states takes on a discretization (Fig. 2b).

The isomorphous iron impurity is a natural ligand (doping atom), due to which an additional allowed state appears inside the bandgap [8].

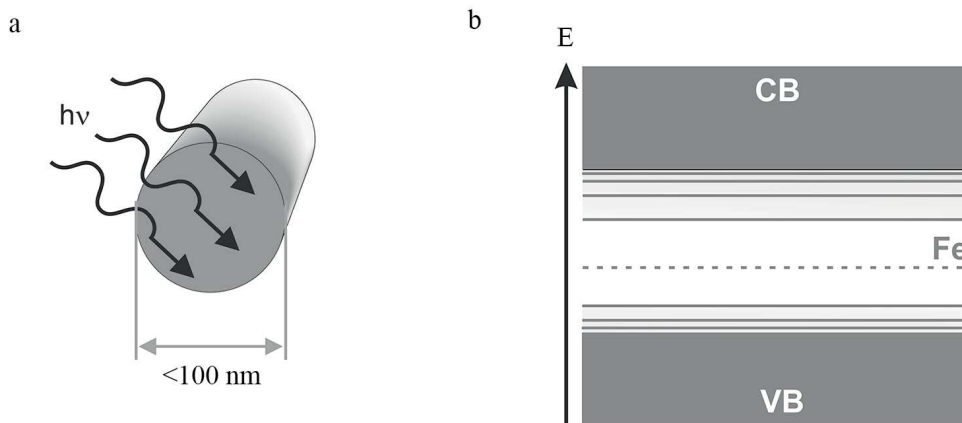


Fig. 2. Absorption of electromagnetic radiation by one-dimensional nanoparticles (a); discretization of the electron state density distribution in nanoparticles and appearance of midgap state inside the bandgap due to isomorphous impurities (b)

Рис. 2. Поглощение электромагнитного излучения одномерными наночастицами (а); дискретизация распределения плотности электронных состояний в наночастицах и появление дополнительных разрешенных уровней внутри запрещенной зоны благодаря изоморфным примесям (b)



Conclusion

Structural transformation at the nanoscale — the formation of titanium dioxide nanotubes from natural raw material — leads to a decrease in the bandgap width to 2.4 eV. The isomorphous iron impurity results in the appearance of an additional state inside the bandgap, and, as a consequence, also shifts the absorption towards visible radiation. The obtained nanostructures of titanium oxide are more active photocatalytic nanoreactors in comparison with their macroanalogs due to the structural transformation at the nanolevel and the natural doping atom (iron).

Acknowledgment

The reported study was funded by RFBR and NSFC according to the research project RFBR № 20-55-53019 and NSFC № 42011530085.

References

1. Ni, Meng, Leung M. K. H., Leung D. Y. C., Sumathy K. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2007, V. 11, No. 3, pp. 401–425.
2. Sano T., Negishi N., Uchino K., Tanaka J., Matsuzawa S., Takeuchi K. Photocatalytic degradation of gaseous acetaldehyde on TiO₂ with photodeposited metals and metal oxides. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2003, V. 160, pp. 93–98.
3. Noguera C., Pojani A., Casek P., and Finocchi F. Electron redistribution in low-dimensional oxide structures. *Surface Science*, 2002, V. 507–510, pp. 245–255.
4. Loginova A. S., Ignatov S. K., Chukhmanov E. P., Salomatina E. V., Smirnova L. A. Structure, spectra, and photoinduced electron-redistribution properties of TiO₂/organic copolymers with gold nanoparticles. A DFT study. *Computational and Theoretical Chemistry*, Volume 1118, 2017, pp. 1–15.
5. Harja M., Kotova O., Sun S., Ponaryadov A., Shchemelinina T. Efficiency evaluation for titanium dioxide-based advanced materials in water treatment. In: Glagolev S. (Ed.): ICAM 2019, SPEES, pp. 255–258.
6. Kotova O. B., Ponaryadov A. V., Gyomze L. A. Hydrothermal synthesis of titanium dioxide nanotubes from titanium ore concentrate of the Pizhenskoe deposit (Russia) *Vestnik of the Institute of Geology*, 2016, 1 (253), pp. 34–36.

7. Madden A. S., Hochella M. F. A test of geochemical reactivity as a function of mineral size: Manganese oxidation promoted by hematite nanoparticles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, V. 69, No. 2, pp. 389–398.

8. Chen, C.-H.; Peng, Y.-P.; Lin, M.-H.; Chang, K.-L.; Lin, Y.-C.; Sun, J. Iron Modified Titanate Nanotube Arrays for Photoelectrochemical Removal of *E. coli*. *Nanomaterials* 2021, 11, 1944.

Литература

1. Ni, Meng, Leung M. K. H., Leung D. Y. C., Sumathy K. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2007. Vol. 11, no. 3. Pp. 401–425.
2. Sano T., Negishi N., Uchino K., Tanaka J., Matsuzawa S., Takeuchi K. Photocatalytic degradation of gaseous acetaldehyde on TiO₂ with photodeposited metals and metal oxides // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2003. Vol. 160. Pp. 93–98.
3. Noguera C., Pojani A., Casek P., and Finocchi F. Electron redistribution in low-dimensional oxide structures // *Surface Science*. 2002. Vol. 507–510. Pp. 245–255.
4. Loginova A. S., Ignatov S. K., Chukhmanov E. P., Salomatina E. V., Smirnova L. A. Structure, spectra, and photoinduced electron-redistribution properties of TiO₂/organic copolymers with gold nanoparticles. A DFT study // *Computational and Theoretical Chemistry*, Volume 1118, 2017, Pages 1–15.
5. Harja M., Kotova O., Sun S., Ponaryadov A., Shchemelinina T. Efficiency evaluation for titanium dioxide-based advanced materials in water treatment. In: Glagolev S. (Ed.): ICAM 2019, SPEES, pp. 255–258.
6. Котова О. Б., Понарядов А. В., Гёмзе Л. А. Гидротермический синтез нанотрубок диоксида титана из концентрата титановой руды Пижемского месторождения (Россия) // *Вестник института геологии*. 2016. 1 (253). pp. 34–36.
7. Madden A. S., Hochella M. F. A test of geochemical reactivity as a function of mineral size: Manganese oxidation promoted by hematite nanoparticles // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2005. Vol. 69, No. 2. Pp. 389–398.
8. Chen, C.-H.; Peng, Y.-P.; Lin, M.-H.; Chang, K.-L.; Lin, Y.-C.; Sun, J. Iron Modified Titanate Nanotube Arrays for Photoelectrochemical Removal of *E. coli*. // *Nanomaterials* 2021, 11, 1944.

Поступила в редакцию / Received 27.12.2021

Редакторы издательства:

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

Компьютерная верстка:

Р. А. Шуктомов

Свид. о рег. средства массовой информации ПИ № ФС77-75435 от 19.04.2019, выданное Роскомнадзором. Отпечатано: 28.02.2022. Формат бумаги 60 × 84^{1/8}. Печать RISO. Усл. п. л. 7. Тираж 140. Заказ 1179. Учредитель: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук» (ФИЦ Коми НЦ УрО РАН). Редакция, издательство, типография: издательско-информационный отдел Института геологии имени академика Н. П. Юшкина Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук» (ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН).

Адрес: 167982, Республика Коми, Сыктывкар, Первомайская, 54. Тел.: (8212) 24-51-60. Эл. почта: vestnik@geo.komisc.ru
На обложке использованы фото А. Соболевой, Ю. Глухова, В. Салдина, К. Романова.